

**Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química**

Adão Edson de Barcelos Junior

**Análise direta de vestígios de explosivos empregando
espectroscopia vibracional: Uma proposta de auxílio à perícia**

Belo Horizonte

2017

UFMG / ICEx / DQ 1203^a

D. 662^a

Adão Edson de Barcelos Junior

**Análise direta de vestígios de explosivos empregando
espectroscopia vibracional: Uma proposta de auxílio à perícia**

Dissertação apresentada ao
Departamento de Química do Instituto de
Ciências Exatas da Universidade Federal
de Minas Gerais, como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre em
Química – Química Analítica.

Belo Horizonte

2017

B242a Barcelos Junior, Adão Edson de
2017 Análise direta de vestígios de explosivos
D empregando espectroscopia vibracional [manuscrito]:
uma proposta de auxílio à perícia / Adão Edson de
Barcelos Junior. 2017.
[ix], 90 f. : il.

Orientador: Clésia Cristina Nascentes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Raman,
Espectroscopia de - Teses 3. Espectroscopia de
infravermelho - Teses 4. Explosivos - Análise - Teses
5. Química legal - Teses 6. Investigação criminal -
Teses I. Nascentes, Clésia Cristina, Orientadora II.
Título.

CDU 043

"Análise Direta de Vestígios de Explosivos Empregando Espectroscopia Vibracional: Uma Proposta de Auxílio à Perícia"

Adão Edson de Barcelos Junior

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Clésia Cristina Nascentes

Profa. Clésia Cristina Nascentes - Orientadora
UFMG

Washington Xavier de Paula

Dr. Washington Xavier de Paula
Polícia Civil

Mariana Ramos de Almeida

Profa. Mariana Ramos de Almeida
UFMG

Belo Horizonte, 23 de fevereiro de 2017.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe que sempre me apoiou em minha vida e aos oficiais do BOPE-MG pelo apoio à pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a todos que possibilitaram que eu alcançasse o *status* e o conhecimento que possuo hoje.

Agradeço primeiramente a Deus que me possibilitou conhecer pessoas interessantes e diferentes que me possibilitaram chegar aonde cheguei e ser quem sou hoje. Agradeço também pelas conquistas alcançadas e batalhas vencidas.

Agradeço a espiritualidade superior de luz pelo acompanhamento durante essa jornada ao longo de minha caminhada, sempre iluminando e provendo os esclarecimentos necessários para meu crescimento.

Agradeço a minha família, em especial minha mãe, pela presença nos bons e maus momentos, dando, apoio, força e serenidade.

Agradeço ao professor Marcos Antônio Raggazzi pela orientação para a escolha do curso e acompanhamento ao longo de minha jornada acadêmica, orientando e propondo ideias sempre enriquecedoras.

Agradeço a professora Clésia Cristina Nascentes pela disposição para orientar esse trabalho e por todo o auxílio fornecido durante o mestrado em Química na Universidade Federal de Minas Gerais.

Agradeço ao tenente Francis Albert Cotta do Esquadrão Antibombas Negociador de Crises do GATE MG, pelos materiais disponibilizados para a realização da pesquisa bem como pela orientação na mesma.

Agradeço aos peritos Pablo Alves Marinho e Rogério Araújo Lordeiro, do Instituto de Criminalística da Polícia Civil de Minas Gerais pela disponibilização de materiais para o desenvolvimento da pesquisa.

Agradeço aos companheiros do LEAQUA pela acolhida e orientação nos momentos devidos para o desenvolvimento da pesquisa.

Agradeço a professora Ana Paula de Carvalho Teixeira, do Departamento de Química da UFMG, pelo compartilhamento de informações a respeito da técnica Raman, bem como pelo auxílio oferecido no manuseio do equipamento Raman.

Agradeço ao perito Eduardo Kraemer Goés, da Polícia Federal, por compartilhar informações relativas à explosivos que foram essenciais para a elaboração deste trabalho.

Agradeço aos doutores Washington Xavier de Paula e Mariana Ramos de Almeida por aceitarem o convite para constituírem a banca de mestrado desta dissertação.

Agradeço aos companheiros de caminhada durante o mestrado e aos professores das disciplinas cursadas por sua contribuição para o meu crescimento intelectual, profissional e social.

Agradeço a oportunidade de conhecer pessoas especiais durante minha caminhada na Universidade Federal de Minas Gerais.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Martin Luther King)

RESUMO

Palavras-chave: Técnicas vibracionais, Explosivos, Resíduos pós-explosão

O aumento no número de ocorrências envolvendo ataques a caixas eletrônicos no Brasil preocupa as autoridades, principalmente no Estado de Minas Gerais. O uso de explosivos por criminosos despertou o interesse das autoridades em identificar os materiais utilizados nessas ocorrências com o intuito de controlar a comercialização das matérias-primas. Para tanto, o uso de técnicas analíticas que produzam resultados confiáveis e rápidos, com consumo mínimo de materiais e que não comprometam a integridade física das amostras é fundamental no trabalho pericial. Assim, buscou-se desenvolver um método utilizando as técnicas espectroscópicas FTIR-ATR e Raman para identificar resíduos de explosivos em locais de pós-explosão de caixas eletrônicos. Neste trabalho foram analisados os explosivos à base de ANFO, grupos nitro e pólvora negra. Os materiais explosivos, bem como os resíduos pós-explosão, foram obtidos em parceria com o esquadrão antibombas do BOPE-MG. Nos explosivos à base de ANFO, verificou-se as bandas de deformação do grupo NO_3^- nos espectros no infravermelho e Raman, bem como do grupo NH_4^+ no infravermelho. No espectro pós-explosão de ANFO no infravermelho não foi possível identificar bandas referentes ao grupo NH_4^+ . Para a emulsão foi observada uma semelhança entre os espectros. Entretanto, o espectro Raman pós-explosão não apresentou resultados satisfatórios. Nos explosivos à base de grupos nitro foram identificadas bandas de deformação referentes aos grupos nitro e as estruturas carbônicas nos espectros no infravermelho e Raman. Nos espectros pós-explosão no infravermelho foi possível diferenciar os espectros dos explosivos puros, exceto para o HMX. No espectro Raman no pós-explosão do PETN, apenas sinais referentes a parte carbônica foram identificados. Por outro lado, no caso do C4 foi possível identificar vestígios de C4, bem como resíduos pós-explosão. Nos explosivos à base de pólvora negra foram observadas bandas referentes aos grupos NO_3^- e as estruturas carbônicas do carvão. No pós-explosão, os sinais referentes ao grupo nitrato não foram observados, tanto no infravermelho como no Raman. Em todos os espectros Raman no pós-explosão foi observada a

interferência da fluorescência. Os dados obtidos nessa pesquisa podem auxiliar os trabalhos de identificação e caracterização de materiais explosivos pela perícia. As técnicas espectroscópicas utilizadas apresentaram resultados satisfatórios e complementares para as amostras pré-explosão, apesar de suas limitações. Entretanto, apenas no infravermelho foi possível identificar os resíduos do pós-explosão. O método foi aplicado na análise de vestígios de explosivos em cédulas, sendo possível identificar e caracterizar resíduos do explosivo utilizado no incidente.

ABSTRACT

Keywords: Vibrational techniques, Explosives, Post-blast residues

The increase in the number of incidents involving ATM attacks in Brazil is of concern to the authorities, especially in the Minas Gerais state. The use of explosives by criminals has aroused the authorities' interest in identifying the materials used in these incidents in order to control the commercialization of the raw materials. Therefore, the use of analytical techniques that produce reliable and fast results with minimal consumption of materials and that don't compromise the physical integrity of the samples is fundamental in the forensic work. Thus, we look for develop a method applying the FTIR-ATR and Raman spectroscopic techniques to identify residues of explosives in ATM post-blast scenes. In this work, explosives based on ANFO, nitro groups and black gunpowder were analyzed. Explosives, as well as post-blast residues, were obtained in partnership with the Anti-Bomb Squad from BOPE-MG. In the explosives based on ANFO, the deformation bands of the NO_3^- group were observed in the infrared and Raman spectra, as well as the NH_4^+ group in the infrared. In the post-blast spectrum of ANFO in the infrared it wasn't possible to identify bands of NH_4^+ group. For the emulsion, a similarity was observed between the spectra. However, the post-blast Raman spectrum didn't present satisfactory results. In the explosives based on nitro groups, bands of deformation were identified referring to the nitro groups and the carbonic structures in the infrared and Raman spectra. In the post-blast spectra in the infrared it was possible to differentiate the spectra of the pure explosives, except for HMX. In the Raman spectrum in the PETN post-blast, only the carbonic signals could be identified. On the other hand, in the case of C4 it was possible to identify traces of C4 as well as post-blast residues. In the explosives based on black powder, bands were observed referring to the groups NO_3^- and the carbonic structures of the coal. In the post-blast, the signals referring to the nitrate group weren't observed, both in infrared and Raman. In all post-blast Raman spectra, fluorescence interference was observed. The data obtained in this research made it possible to identify and characterize explosive materials by forensic researches. The spectroscopic techniques presented satisfactory and

complementary results for the pre-blast samples, despite their limitations. However, only in the infrared was possible to identify the post-blast residues. The method was applied in the analysis of traces of explosives in banknotes, being possible to identify and characterize residues of the explosive used in the incident.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Classificação dos explosivos quanto à relevância analítica, aplicação, grupos explosóforos, velocidade de detonação e queima. Fonte: Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual (adaptado).	6
Figura 2. Esquema estrutural de um Estopim Hidráulico. Fonte: Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual.....	14
Figura 3. Esquema estrutural de um Cordel Detonante. Fonte: Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual.....	15
Figura 4. Estrutura química de compostos explosivos que contém grupos nitro em sua composição química: (a) PETN, (b) RDX, (c) TNT e (d) HMX.....	20
Figura 5. Locais no qual foram realizadas as simulações de explosões e as coletas dos resíduos de explosivos: aberto (a,b) e fechado (c,d).....	33
Figura 6. Equipamento FTIR-ATR da PerkinElmer (a) e representação esquemática do funcionamento do equipamento FTIR-ATR (b).....	35
Figura 7. Equipamento Raman, modelo Senterra, acoplado ao microscópio da empresa Bruker.....	36
Figura 8. Amostra de ANFO (esquerda) e resíduo de explosão de ANFO no swab (direita).	38
Figura 9. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) de ANFO pré-explosão (a) e pós-explosão (b).....	39
Figura 10. Espectro Raman de ANFO pré-explosão (a) e pós explosão (b).	40
Figura 11. Amostra de emulsão (esquerda) e resíduo de explosão de emulsão (direita).	41
Figura 12. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) de Emulsão pré-explosão (a) e pós-explosão (b).	42
Figura 13. Espectro Raman de Emulsão pré-explosão (a) e pós-explosão (b).	44
Figura 14. Amostra de lama explosiva utilizada para as análises por IV e Raman. ..	45
Figura 15. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) do explosivo lama explosiva.	46
Figura 16. Espectro Raman de lama explosiva no pré-explosão.	47
Figura 17. Amostra de PETN (esquerda) e resíduo de explosão de PETN (direita). ..	47
Figura 18. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) de PETN pré-explosão (a) e pós-explosão (b).....	48

Figura 19. Espectro Raman do explosivo PETN no pré-explosão (a) e no pós-explosão (b,c).....	50
Figura 20. Amostra de RDX utilizada para as análises por IV e Raman.	51
Figura 21. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) do explosivo RDX no pré-explosão.....	52
Figura 22. Espectro Raman de RDX no pré-explosão.	53
Figura 23. Amostra de C4 pré-explosão (esquerda) e resíduo de pós-explosão de C4 (direita).	53
Figura 24. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) do explosivo C4 no pré-explosão (a) e no pós-explosão (b).	55
Figura 25. Espectro Raman de C4 no pré-explosão.	56
Figura 26. Espectros Raman de C4 no pós-explosão: (a) espectro com fortes características de compostos carbonizados e (b) espectro com vestígios do explosivo C4.....	57
Figura 27. Amostra de SEMTEX 10 utilizada para as análises por IV e Raman.	58
Figura 28. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) do explosivo SEMTEX 10 no pré-explosão.....	59
Figura 29. Espectro Raman de SEMTEX 10 no pré-explosão.	60
Figura 30. Amostra de TNT utilizada para as análises por IV e Raman.....	60
Figura 31. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) do explosivo TNT no pré-explosão.....	61
Figura 32. Espectro Raman do explosivo TNT no pré-explosão.	62
Figura 33. Amostra de pentolite utilizada para as análises por IV e Raman.	63
Figura 34. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) do explosivo Pentolite no pré-explosão.....	64
Figura 35. Espectro Raman do explosivo pentolite no pré-explosão.....	65
Figura 36. Amostra de HMX (esquerda) e resíduo de explosão de HMX (direita).....	65
Figura 37. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) obtido para o explosivo HMX no pré-explosão (a) e no pós-explosão (b).....	66
Figura 38. Espectro Raman do explosivo HMX no pré-explosão (a) e no pós-explosão (b).....	68
Figura 39. Amostra de pólvora negra (esquerda) e resíduo de explosão de pólvora negra (direita).	69

Figura 40. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) do explosivo pólvora negra pré-explosão (a) e pós-explosão (b).....	70
Figura 41. Espectro Raman do explosivo polvora negra no pré-explosão (a) e no pós-explosão (b).....	71
Figura 42. Imagens cedidas pela Polícia Militar: (a) Cédulas de dinheiro e outros itens apreendidos; (b) interior de supermercado destruído no ataque ao caixa eletrônico.....	73
Figura 43. Cédulas apreendidas que foram selecionadas para as análises. São apresentadas a frente (esquerda) e o verso (direita) das cédulas.	73
Figura 44. Resíduo de explosivo encontrado na cédula de R\$ 10,00 (amostra 01). .	74
Figura 45. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) da cédula de R\$ 10,00, obtido na região apresentada na Figura 44.....	76
Figura 46. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) da cédula contaminada, da cédula não contaminada e do resíduo de pólvora negra.....	77
Figura 47. Espectro Raman da cédula de R\$10,00 (amostra 01) avaliada no pós-explosão da região indicada na Figura 44.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Registros de ataques a caixas eletrônicos no Brasil, na região Sudeste e no Estado de Minas Gerais relativo ao período de 2011 a 2016.....	1
Tabela 2. Fator de efetividade relativa para explosivos.	13
Tabela 3. Propriedades físico-químicas do nitrato de amônio.....	16
Tabela 4. Identificação das cédulas analisadas.	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AN	AMMONIUM NITRATE ou NITRATO DE AMÔNIO
ANFO	AMMONIUM NITRATE FUEL OIL ou NITRATO DE AMÔNIO E ÓLEO COMBUSTÍVEL
ATR	ATTENUATED TOTAL REFLECTANCE
BOPE	BATALHÃO DE OPERAÇÕES ESPECIAIS
CONTRASP	CONFEDERAÇÃO NACIONAL DOS TRABALHADORES DE SEGURANÇA PRIVADA
EAB	ESQUADRÃO ANTIBOMBAS
FT	FOURIER TRANSFORM
FTIR	FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY
GATE	GRUPO DE AÇÕES TÁTICAS ESPECIAIS
HMX	HIGH MELTING POINT ou HER'S MAJESTY'S EXPLOSIVE
IV	INFRAVERMELHO
NMEA	NITRATO DE MONOETANOLAMINA
OF	OIL FUEL
PBX	PLASTIC BONDED EXPLOSIVES
PETN	PENTAERYTHRITOL TETRANITRATE
RDX	ROYAL DETONATION EXPLOSIVE ou RESEARCH DEPARTMENT EXPLOSIVE
RE	RELATIVE EFFECTIVENESS ou EFETIVIDADE RELATIVA
TNT	TRINITROTOLUENO

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT	iii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	v
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	ix
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Contextualização.....	1
1.2 – Espectroscopia Vibracional: Raman e IV	3
2. OBJETIVOS	4
2.1 – Objetivo geral	4
2.2 – Objetivos Específicos.....	4
3 – REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 – Explosivos	5
3.1.1 – Definição	5
3.1.2 – Classificação.....	7
3.1.2.1 – Altos explosivos e Baixos explosivos.....	7
3.1.2.2 – Altos explosivos primários e Altos explosivos secundários	8
3.1.3 – Propriedades dos explosivos	9
3.1.3.1 – Eficiência	9
3.1.3.2 – Deflagração vs Detonação	9
3.1.3.3 – Sensibilidade	10
3.1.3.4 – Balanço de oxigênio (Ω)	10
3.1.3.5 – Energia dos Explosivos	11
3.1.3.6 – Velocidade de Detonação.....	11
3.1.3.7 – Efetividade Relativa.....	12
3.1.4 – Agentes de Iniciação.....	13
3.1.5 – Explosivos à base de nitrato de amônio	15
3.1.5.1 – ANFO.....	16
3.1.5.2 – Emulsão.....	18
3.1.5.3 – Lama Explosiva	19
3.1.6 – Explosivos à base de grupos nitro	19

3.1.6.1 – PETN	20
3.1.6.2 – RDX	21
3.1.6.3 – C4	23
3.1.6.4 – SEMTEX	23
3.1.6.5 – TNT	24
3.1.6.6 – Pentolite	25
3.1.6.7 – HMX	26
3.1.7 – Explosivos à base de Pólvora	27
3.1.7.1 – Pólvora Negra	27
3.2 – Análise de explosivos por técnicas espectroscópicas	29
3.2.1 – Propriedades das Técnicas Espectroscópicas Vibracionais	29
3.2.2 – Vantagens e limitações	30
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 – Explosivos – Coleta e Armazenamento	32
4.2 – Instrumentação	34
4.2.1 – Infravermelho	34
4.2.2 – Raman	35
4.3 – Coleta de resíduos em cédulas apreendidas	36
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 – ANFO	37
5.1.1 – Infravermelho – Pré-explosão e pós-explosão	38
5.1.2 – Raman – Pré-explosão e pós-explosão	39
5.2 – Emulsão	41
5.2.1 – Infravermelho – Pré-explosão e pós-explosão	41
5.2.2 – Raman – Pré-explosão e pós-explosão	43
5.3 – Lama explosiva	45
5.3.1 – Infravermelho – Pré-explosão	45
5.3.2 – Raman – Pré-explosão	46
5.4 – PETN	47
5.4.1 – Infravermelho – Pré-explosão e pós-explosão	48
5.4.2 – Raman – Pré-explosão e pós-explosão	49
5.5 – RDX	51
5.5.1 – Infravermelho – Pré-explosão	51
5.5.2 – Raman – Pré-explosão	52

5.6 – C4	53
5.6.1 – Infravermelho – Pré-explosão e pós-explosão.....	54
5.6.2 – Raman – Pré-explosão e pós-explosão	55
5.7 – SEMTEX	58
5.7.1 – Infravermelho – Pré-explosão	58
5.7.2 – Raman – Pré-explosão	59
5.8 – TNT	60
5.8.1 – Infravermelho – Pré-explosão	61
5.8.2 – Raman – Pré-explosão	62
5.9 – Pentolite	62
5.9.1 – Infravermelho – Pré-explosão	63
5.9.2 – Raman – Pré-explosão	64
5.10 – HMX	65
5.10.1 – Infravermelho – Pré-explosão e pós-explosão.....	66
5.10.2 – Raman – Pré-explosão e pós-explosão	67
5.11 – Pólvora Negra	69
5.11.1 – Infravermelho – Pré-explosão e pós-explosão.....	69
5.11.2 – Raman – Pré-explosão e pós-explosão	70
6 – Aplicação do Método Analítico	72
6.1 – Ocorrência.....	72
6.2 – Procedimento	73
6.3 – Análise dos Resultados.....	75
6.3.1 – Análise por espectroscopia no Infravermelho	75
6.3.2 – Análise por espectroscopia Raman	77
7 – CONCLUSÃO.....	79
8 – REFERÊNCIAS.....	82

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Contextualização

No Brasil, os explosivos são utilizados, de forma legalizada, em atividades mineradoras, na fabricação de fogos de artifício e munições bélicas. Por outro lado, esses mesmos materiais ganharam aplicações no âmbito da criminalidade, principalmente na explosão de caixas eletrônicos. Nesse caso, os artefatos explosivos são normalmente produzidos de maneira artesanal, em locais com pouca ou nenhuma condição de segurança, ou extraviados de empresas que utilizam esses materiais ou matéria-prima utilizada para sua fabricação.

De acordo com a Confederação Nacional dos Trabalhadores de Segurança Privada (CONTRASP), os números de ataques a caixas eletrônicos reduziram em 22% no primeiro semestre de 2016, em comparação ao mesmo período do ano anterior¹. Os dados da pesquisa encontram-se dispostos na Tabela 1, sendo este número relativo a ataques com explosão, arrombamentos e assaltos ou tentativas. Entretanto, essa redução ocorreu não pela diminuição do uso de artefatos explosivos improvisados (do inglês, IED's), mas sim em função retirada desses equipamentos do comércio.

Tabela 1. Registros de ataques a caixas eletrônicos no Brasil, na região Sudeste e no Estado de Minas Gerais relativo ao período de 2011 a 2016.

Local		Período					
		2011	2012	2013	2014	2015	2016 (1º semestre)
Brasil		1612	2530	2944	3150	2534	1032
Região Sudeste		694	877	1170	1223	806	333
Minas Gerais	Média Mensal	10,6	29	31,6	19,5	14,4	15,5
	Total	128	349	374	235	173	161

Fonte: CONTRASP (Adaptado).

Analisando os dados da Tabela 1, verifica-se que o Estado de Minas Gerais possui altos índices de ataques a caixas eletrônicos, sendo que no primeiro semestre de 2016, foi considerado o Estado com o maior número de ocorrências. Esse alto índice está relacionado com a organização de quadrilhas, as quais furtam explosivos de mineradoras e esses materiais, não sendo apreendidos pela polícia, permanecem em circulação com potencial aplicação em ataques a caixas eletrônicos. Esse fato constitui uma preocupação para com a segurança pública no sentido de prevenir esses ataques ou reduzir esses índices. De acordo com o Decreto Lei 2848/40, artigos 251 e 253, do Código Penal brasileiro, constituem crimes “expor a perigo a vida, a integridade física ou o patrimônio de outrem, mediante explosão, arremesso ou simples colocação de engenho de dinamite ou de substância de efeitos análogos” e “fabricar, fornecer, adquirir, possuir ou transportar, sem licença da autoridade, substância ou engenho explosivo, gás tóxico ou asfixiante, ou material destinado à sua fabricação”², respectivamente.

Neste contexto, o desenvolvimento de métodos simples e rápidos para identificação de explosivos em locais de explosão pode auxiliar a perícia criminal nos processos de investigação.

Na atividade pericial, existe uma grande demanda por análises laboratoriais, as quais complementam os levantamentos nos locais de crime. A utilização de métodos mais precisos e rápidos, empregando técnicas de análise direta, como as espectroscopias Raman e Infravermelho, pode tornar o trabalho de identificação e caracterização em laboratório mais simples, possibilitando uma melhoria na qualidade e quantidade das análises realizadas com consequente melhoria nas investigações policiais.

As técnicas analíticas, portanto, são de fundamental importância na identificação e caracterização do objeto de estudo da atividade pericial. Na escolha do tipo de técnica adequada à análise a ser realizada devem ser considerados alguns aspectos: tipo de informação pretendida, necessidade de portabilidade do equipamento ou não, custo de utilização (operação e manutenção) e disponibilidade (equipamento e pessoal)³. Dentre as várias técnicas analíticas que tem ganhado grande destaque nos laboratórios de investigação criminal, encontram-se aquelas que são classificadas como não destrutivas e não invasivas, uma vez que a

preservação dos vestígios, tal como coletados, é a garantia da possibilidade de realização de contraprovas, contribuindo para a manutenção da cadeia de custódia. Uma técnica analítica é destrutiva quando a integridade química e/ou física da amostra é comprometida³. Como exemplo de técnicas não destrutivas, podemos citar as seguintes técnicas espectroscópicas: Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV) e Espectroscopia Raman. Nessas técnicas há necessidade de mínimo ou nenhum tratamento da amostra. Entretanto, isso não é válido para a espectroscopia no infravermelho convencional (pastilhas de KBr), mas quando se acopla o dispositivo de refletância total atenuada (ATR), elimina-se a necessidade desse tratamento da amostra. As técnicas IV e Raman permitem a análise direta de materiais sólidos e líquidos, o que amplia as possibilidades de utilização.

1.2 – Espectroscopia Vibracional: Raman e Infravermelho

As técnicas espectroscópicas vibracionais baseiam-se no princípio de analisar as vibrações moleculares, características de cada molécula, fornecendo uma ideia a respeito da composição molecular da amostra. Enquanto a Espectroscopia Raman analisa processos de espalhamento, após excitação da molécula, a Espectroscopia no Infravermelho analisa processos de absorção⁴. Essas técnicas de análise espectroscópica são complementares, em relação aos fenômenos de transição vibracional. Ou seja, vibrações moleculares que conduzem a alterações no momento de dipolo intrínseco da molécula são ativas no IV, enquanto as alterações que conduzem a uma alteração na polarizabilidade da molécula são ativas no Raman⁴. Por fornecerem informações complementares, se aplicadas em conjunto, podem fornecer a composição do material analisado⁵.

2. OBJETIVOS

2.1 – Objetivo geral

Avaliar a aplicabilidade da Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho/ATR e Espectroscopia Raman para análise direta de explosivos e de resíduos pós-explosão para fins forenses.

2.2 – Objetivos Específicos

- Acompanhar as explosões controladas realizadas pelo Batalhão de Operações Especiais (BOPE) da Polícia Militar de Minas Gerais, empregando-se diferentes tipos de explosivos e suas misturas, em diferentes situações, buscando compreender o funcionamento dos explosivos.

- Coletar amostras dos resíduos pós-explosão e seus artefatos, para posterior análise por FTIR-ATR e Raman.

- Identificar e caracterizar os explosivos, bem como os resíduos comumente utilizados no Brasil para ataques a caixas eletrônicos, utilizando as técnicas Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho/ATR (FTIR-ATR) e Espectroscopia Raman.

- Avaliar diferentes formas de coleta dos resíduos pós-explosão, visando melhorar os resultados.

- Realizar testes com amostras reais para aplicação do método.

3 – REVISÃO DA LITERATURA

A análise de explosivos constitui uma preocupação de âmbito mundial. A identificação e caracterização dos explosivos propriamente ditos ou de seus materiais precursores, utilizados na fabricação artesanal de dispositivos explosivos improvisados (IED's), constitui uma etapa fundamental para buscar minimizar os eventos ocorridos por seu manuseio. Diversos explosivos, como ANFO's, PETN, RDX, bem como suas misturas, são descritos na literatura^{6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14}. Dentre os tipos de análises, encontram-se técnicas destrutivas, como cromatografias gasosa, líquida e de íons, normalmente acopladas a espectrômetro de massas^{11; 15; 16}, entre outras^{11; 17; 18}, as quais fornecem informações precisas sobre o material analisado, porém não possibilitam que a mesma amostra seja analisada por outra técnica, visto que alterações químicas e físicas são realizadas ao longo das análises. Isso é crítico quando se dispõe de pequena quantidade de amostra, o que é comum na perícia criminal. Técnicas analíticas não destrutivas e que não interferem na integridade física da amostra apresentam maior relevância na área pericial, uma vez que permitem a análise do material repetidas vezes sem danificar o mesmo. Dentre essas técnicas encontram-se a espectroscopia na região do infravermelho^{4; 19; 20; 21} (acoplada ao módulo de reflectância total atenuada) e a espectroscopia Raman^{3; 17; 22}. Na literatura são encontrados trabalhos utilizando métodos espectroscópicos de análise de vestígios de explosivos como, por exemplo, na superfície de notas bancárias²³, tecidos²⁴, entre outros materiais²⁴.

3.1 – Explosivos

3.1.1 – Definição

Explosivos são substâncias, ou misturas delas, que reagem rapidamente, por meio de reações química ou nuclear, produzindo grande volume de gás, normalmente à altas temperaturas^{25; 26}. Devido à alta temperatura de detonação, o

volume atingido pelos gases gerados após a explosão pode chegar a aproximadamente 18.000 vezes o volume inicial do explosivo. Possuem em sua composição química, grupos explosóforos que possuem alta energia interna, como NO_2^- , ClO_4^- e NO_3^- , os quais, quando sensibilizados por um acionador (químico ou mecânico), liberam essa energia na forma de calor e ondas mecânicas (denominadas “onda de choque”). As ondas de choque são, normalmente, responsáveis pela maior quantidade de danos ocasionados por uma explosão²⁶. Um explosivo é caracterizado por um baixo valor de calor de formação, em função dos grupos explosóforos presentes em sua estrutura. Por isso, encontra-se propenso a decompor quando recebe um pequeno impulso energético de uma chama, choque ou por atrito²⁵. De acordo com sua finalidade, podem ser agrupados em razão de suas propriedades²⁵, bem como de sua composição química²⁶, presença de grupos estruturais/explosóforos, aplicação, velocidade de detonação ou expansão, entre outros^{25; 27}. Na Figura 1 encontram-se algumas dessas classificações.

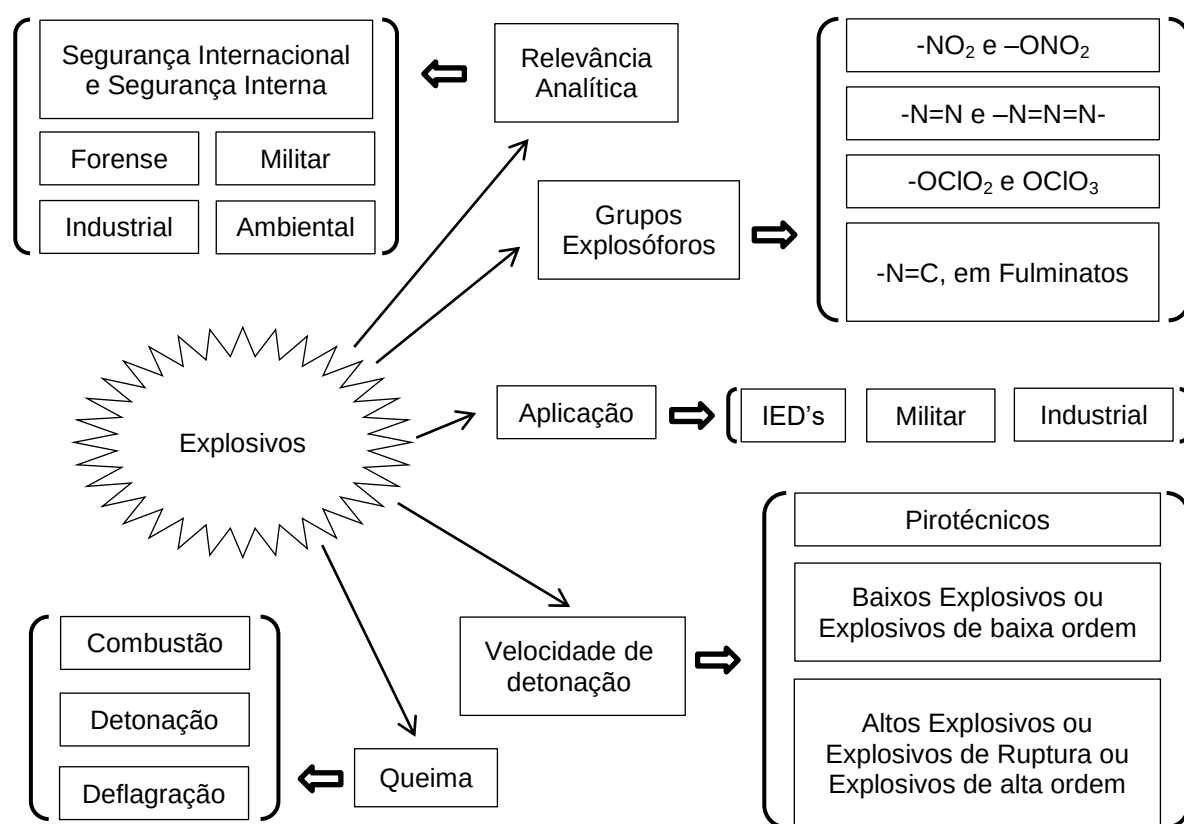


Figura 1. Classificação dos explosivos quanto à relevância analítica, aplicação, grupos explosóforos, velocidade de detonação e queima. Fonte: Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual (adaptado).

Artefatos explosivos são constituídos por alguns componentes básicos, como o próprio explosivo, o agente combustível e agentes oxidantes. O combustível possui como função básica minimizar a formação de gases a base de nitrogênio como NO e NO₂. Como exemplo de combustíveis que podem ser utilizados, tem-se o óleo diesel, enxofre, carvão em pó, entre outros. Os agentes oxidantes são utilizados para evitar a formação de monóxido de carbono ao garantir a completa oxidação do carbono²⁸. Sais a base de nitrato, como NH₄NO₃, Ca(NO₃)₂ e NaNO₃, são exemplos desses agentes oxidantes²⁸.

3.1.2 – Classificação

Os explosivos, ou seus artefatos, são classificados de acordo com uma variedade de características, conforme foi apresentado na Figura 1, sendo que o sistema mais comum para classificá-los os divide em: explosivos de alto impacto (altos explosivos) e explosivos de baixo impacto (baixos explosivos)^{25; 26; 29}.

3.1.2.1 – Altos explosivos e Baixos explosivos

Os explosivos podem ser classificados em altos explosivos e em baixos explosivos (propelentes). Eles se diferem basicamente quanto a sua velocidade de transformação. Enquanto os altos explosivos possuem velocidades de detonação geralmente entre 1.500 m/s e 9.000 m/s e pressões acima de 50.000 psi, os baixos explosivos possuem velocidades combustão de até 1.500 m/s e pressões abaixo de 50.000 psi²⁸. Esses explosivos liberam grandes volumes de gás nos processos de detonação e deflagração. No caso dos baixos explosivos, esse processo ocorre de maneira definida e controlável. Outro aspecto no qual esses explosivos se diferem refere-se aos processos de combustão: altos explosivos detonam enquanto baixos explosivos deflagram²⁸. Assim, explosivos de baixo impacto geralmente queimam ao invés de gerar uma explosão, sendo seus danos provocados pelo calor e pelas chamas ao invés de ondas de choque. Os baixos explosivos apresentam menor

poder destrutivo, quando comparados aos altos explosivos, em função de sua menor velocidade de transformação. Se forem acondicionados em recipiente fechado, podem reagir de maneira mais violenta^{26; 29}. Como exemplos, podem ser citados a pólvora negra, o peróxido de hidrogênio e a pólvora sem fumaça. Por outro lado, explosivos de alto impacto detonam rapidamente, sendo possível encontrar vestígios do mesmo nos locais que entram em contato. Essas reações químicas geralmente são completas e ocorrem em microssegundos após a ignição^{25; 26}.

Os altos explosivos podem ser classificados, quanto a sua sensibilidade à iniciação, em primários e secundários²⁸.

3.1.2.2 – Altos explosivos primários e Altos explosivos secundários

Os explosivos primários são altamente sensíveis, podendo ser iniciados por chama, centelha, impacto²⁸ e/ou fricção⁴. São facilmente detonados e, portanto, utilizados para iniciar altos explosivos menos sensíveis. A brisância* dos explosivos primários, bem como a velocidade de detonação, são inferiores em relação aos explosivos que iniciam²⁶. Azida de chumbo, estifinato de chumbo, tetrazeno, fulminato de mercúrio e hexametenotriperóxidodiamina (HMTD) são alguns exemplos de altos explosivos primários^{26; 31}. São geralmente utilizados em espoletas e detonadores. Por serem perigosos e de difícil manipulação, raramente são utilizados por amadores na fabricação de bombas caseiras²⁶. São utilizadas pequenas quantidades para iniciar a explosão de quantidades maiores de explosivos menos sensíveis.

Os explosivos secundários são menos sensíveis que os primários, necessitando de um estímulo inicial, por exemplo, de um explosivo iniciador²⁸. Assim, se inflamados ao ar livre, queimam silenciosamente, ao invés de explodirem²⁶. A menor sensibilidade dos explosivos implica em serem mais estáveis também, em relação aos explosivos primários. Esses explosivos são comumente utilizados no desmonte de rochas. Como exemplo de explosivo dessa classificação

*Corresponde à pressão de detonação ou efeito rompedor do explosivo. Esta propriedade está relacionada com a capacidade do explosivo em fragmentar o recipiente em que se encontra³⁰.

têm-se a nitroglicerina, a nitrocelulose, a nitroguanidina, a PETN, o TNT, o tetril, o ácido pícrico e o ANFO.

Em um processo de detonação, alguns materiais podem atuar tanto como explosivos primários, como explosivos secundários, como é o caso do nitropenta. No cordel detonante este explosivo atua como explosivo primário ou iniciador enquanto em cargas especiais atua como secundário.

3.1.3 – Propriedades dos explosivos

Os explosivos apresentam diversas propriedades que os caracterizam, destacando-se a estabilidade química, a potência explosiva (eficiência), o calor de combustão, a temperatura e a velocidade de detonação.

3.1.3.1 – Eficiência

A eficiência de um explosivo depende da quantidade de energia do explosivo e da velocidade com a qual essa energia é liberada numa explosão. Para tanto, alguns parâmetros são utilizados para avaliar essa eficiência²⁵. Dentre eles, encontra-se a densidade. Explosivos que possuem uma alta densidade são insensíveis e não detonam facilmente. Por outro lado, explosivos que possuem uma baixa densidade são mais sensíveis ao detonante.

3.1.3.2 – Deflagração vs Detonação

Os termos deflagração e detonação referem-se a um processo comum entre os explosivos, diferenciando-se quanto à forma que acontecem as transformações nas camadas da massa explosiva. Enquanto no primeiro caso essa transmissão

acontece por condução térmica, no segundo acontece pela onda de choque²⁸. Na deflagração ocorre a formação progressiva de um grande volume de gases a altas temperaturas e elevadas pressões, propagando-se à camada externa de todas as partículas ao mesmo tempo. Na detonação uma onda de choque propaga-se através da massa explosiva.

3.1.3.3 – Sensibilidade

A sensibilidade de um explosivo é uma propriedade intrínseca, relacionada com a iniciação e à propagação da onda de choque. Assim sendo, está relacionada com a facilidade de um explosivo ser iniciado por um explosivo iniciador²⁸, geralmente uma espoleta, um cordel, um reforçador, entre outros. Quanto maior a sensibilidade de um determinado explosivo, menor a será a quantidade de energia necessária para acionar o mesmo, ou seja, romper a resistência do explosivo à detonação. Essa quantidade de energia baseia-se no conceito de energia de ativação de um determinado processo químico²⁸.

3.1.3.4 – Balanço de oxigênio (Ω)

O balanço de oxigênio é uma propriedade utilizada para avaliar a eficiência de um explosivo, uma vez que analisa a porcentagem em peso de oxigênio presente no explosivo. Essa porcentagem pode representar falta (valores negativos) ou excesso (valores positivos) de oxigênio na composição do explosivo quando se avalia uma transformação completa do mesmo. A condição ideal seria aquela na qual o valor de Ω é igual à zero, ou seja, condição na qual a substância ou mistura explosiva possui oxigênio suficiente para oxidar todos os combustíveis, evitando a formação de gases tóxicos no processo. Esses gases formados no processo provocam a redução da temperatura da reação, diminuindo o potencial energético e a eficiência do explosivo. Na condição de balanço de oxigênio igual a zero, não há excesso de oxigênio, de modo a evitar a formação de NO e NO₂, ou falta de oxigênio, de modo a

evitar a formação de CO. Quando o balanço de oxigênio é zero, a liberação de energia no processo de detonação/deflagração é otimizada²⁸.

O balanço de oxigênio conduz à equação de decomposição da mistura explosiva que contém carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio (CHON) e pode ser calculado utilizando-se a equação 1.

$$\Omega = \left(o - 2c - \frac{h}{2} \right) \times \frac{16 \times 100}{M} \quad (1)$$

, onde M representa a massa molecular do explosivo e “o”, “c” e “h” correspondem as quantidades de átomos de oxigênio, carbono e hidrogênio, respectivamente, presentes na estrutura do explosivo (C_cH_hO_oN_n)²⁵.

3.1.3.5 – Energia dos Explosivos

A energia ou força de um explosivo é descrita como a capacidade deste em realizar trabalho sobre as vizinhanças. Em teoria, um explosivo ou um artefato explosivo é capaz de alcançar o valor de 100% de eficiência. Na prática, esse valor varia de 30% a 90%²⁸.

3.1.3.6 – Velocidade de Detonação

A velocidade de detonação de um explosivo é descrita com a velocidade com a qual a onda de choque se propaga na massa explosiva. Em outras palavras, corresponde a velocidade com que o explosivo se decompõe quimicamente. Alguns fatores como o tipo de explosivo utilizado, a temperatura, a umidade, a densidade da carga, o confinamento e o diâmetro do cartucho, influenciam na velocidade de detonação²⁸. A velocidade de detonação define o ritmo com o qual ocorre a

liberação de energia. O conhecimento da velocidade de detonação é importante para otimização do desempenho do explosivo (bom ou ruim). Por exemplo, a velocidade de detonação da nitropenta, quando no cordel detonante, é de 7.000 m/s.

3.1.3.7 – Efetividade Relativa

O fator de efetividade relativa (RE) é um fator numérico que possibilita determinar a capacidade de um explosivo de ruptura em produzir o mesmo efeito da carga do TNT, explosivo este utilizado como referência e cujo fator de RE é igual a 1,0. Conhecendo-se o fator RE é possível determinar a quantidade de outro explosivo necessária para produzir o mesmo efeito de uma quantidade específica de TNT, conforme apresentado na equação 2³².

$$W_1 \times (RE)_1 = W_2 \times (RE)_2 \quad (2)$$

, onde W representa o peso da carga do explosivo (1 para o explosivo conhecido, no caso o TNT, e 2 para o explosivo substituto) e RE o fator de efetividade relativa correspondente a cada um deles. É possível também calcular, utilizando a equação 2, a quantidade de um explosivo necessário para substituir um outro explosivo em determinada aplicação, ambos sendo diferentemente do TNT³². Na Tabela 2 encontram-se representados os valores de RE para alguns explosivos.

Tabela 2. Fator de efetividade relativa para explosivos.

Explosivo	Fator RE	Explosivo	Fator RE
Nitrato de Amônio	0,42	Composição C-4	1,34
ANFO	0,80	SEMTEX	1,66
PETN	1,66	HMX	1,70
RDX	1,60	Pólvora Negra	0,55

Fonte: Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual.

3.1.4 – Agentes de Iniciação

Para serem iniciados, alguns explosivos necessitam de um agente de iniciação. Esse agente fornece a quantidade de energia necessária para iniciar a explosão. Essa energia é conhecida como Energia de Ativação e pode ser fornecida por acessórios de detonação como estopim hidráulico, cordel detonante e nonel. O estopim hidráulico é um dispositivo à base de pólvora negra que conduz a chama, de forma lenta e uniforme, de modo a fornecer a energia necessária para acionar a espoleta ou cargas explosivas sensíveis à chama. Esse acessório é constituído por um invólucro plástico e o núcleo contendo a pólvora negra³³, conforme representado na Figura 2. De acordo com as normas brasileiras, o estopim deve ter um tempo de queima de 100 a 140 segundos por metro e resistir à 1 hora de imersão em água. A velocidade de queima pode ser influenciada por fatores ambientais como o tipo de clima, a umidade do local, a altitude e as condições de armazenamento. O manuseio do estopim não oferece risco, porém algumas precauções devem ser adotadas, como evitar dobras e torções que venham produzir danos.

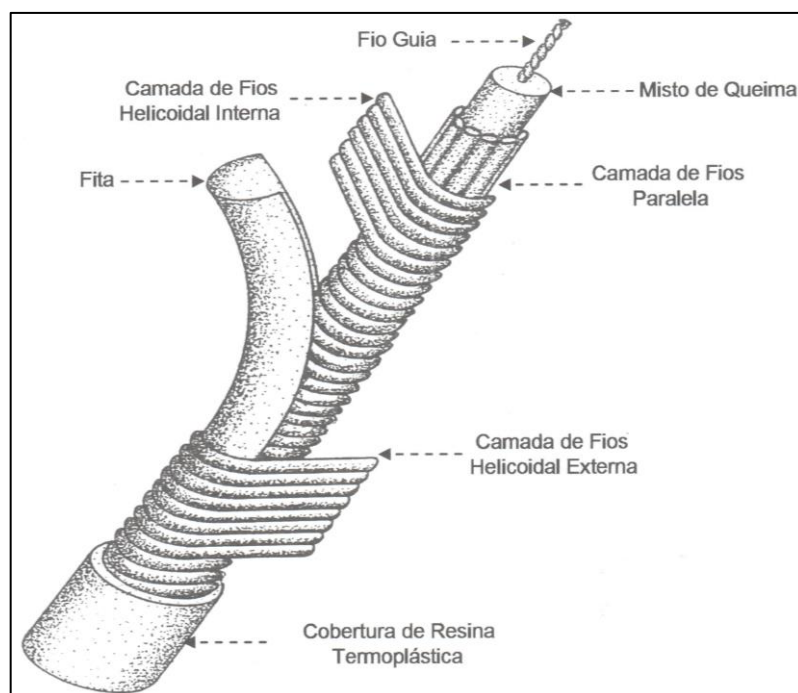


Figura 2. Esquema estrutural de um Estopim Hidráulico. Fonte: Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual.

O cordel detonante possui estrutura semelhante ao estopim. Entretanto, não transmite a chama como no estopim e seu invólucro é constituído por material plástico à prova d'água e seu núcleo por uma carga de pentolite (PETN e 3% a 5% de TNT), conforme representado na Figura 3. A pentolite é envolvida por fios de algodão que oferecem melhor confinamento e resistência mecânica ao dispositivo. A velocidade de detonação do cordel detonante é de aproximadamente 7.000 m/s. É utilizado como iniciador e transmissor de energia inclusive para situações em que é necessária a detonação simultânea de várias cargas explosivas. Em função de seu diâmetro externo, este dispositivo recebe classificações diferentes (NP-3 para 3,0 mm, NP-5 para 4,5 mm, NP-10 para 5,0 mm) e a cor do revestimento auxilia na identificação destes diâmetros³³.

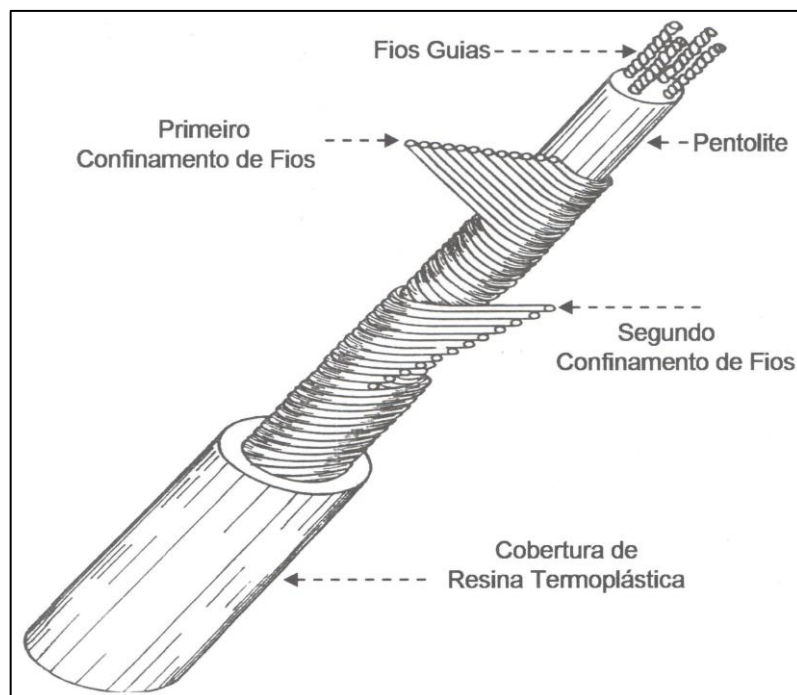
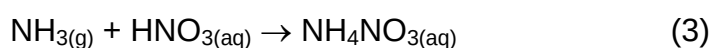


Figura 3. Esquema estrutural de um Cordel Detonante. Fonte: Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual.

O nonel é um sistema não elétrico de iniciação constituído por um tubo plástico, o qual possui sua superfície interna revestida por uma fina camada de um misto de HMX e alumínio (0,2 g/m). Essa composição mantém a velocidade de propagação da onda de choque baixa, próxima de 2.000 m/s. Essa onda de choque não produz energia suficiente para explodir, apenas para acionar um explosivo primário. Possui um custo elevado se comparado ao estopim e ao cordel, porém a energia é transmitida de maneira silenciosa³³.

3.1.5 – Explosivos à base de nitrato de amônio

O nitrato de amônio é um sal inorgânico, de fórmula molecular NH_4NO_3 , produzido pela reação de neutralização do ácido nítrico pela amônia³⁴, conforme representa na equação química 3.



Apresenta como características ser um sólido branco, cristalino, com aspecto perolado e sem nenhuma propriedade intrínseca explosiva. Algumas das propriedades físico-químicas³⁵ desse sal são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas do nitrato de amônio.

Propriedades Físico-Químicas do NH_4NO_3	
Temperatura de fusão	169,6°C
Solubilidade (em 100 mL de água à 25°C)	216 g
Densidade	1,72 g/cm ³

Fonte: CETESB-SP.

Esse sal, considerado o mais importante na fabricação de explosivos industriais, como as lamas explosivas e as emulsões explosivas, apresenta características explosivas quando a ele é adicionada determinada quantidade de óleo combustível, dando origem aos explosivos do tipo ANFO (do inglês, Ammonium Nitrate and Fuel Oil). Explosivos a base de ANFO foram introduzidos na indústria dos explosivos no início da década de 50, como forma de reduzir os custos e aumentar a segurança²⁸, uma vez que a nitroglicerina, principal material utilizado até então para a fabricação de explosivos, apresentava um custo muito elevado^{25; 28}.

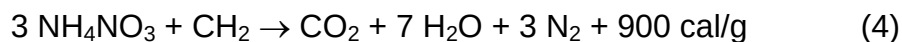
Assim, durante as décadas de 1970 e 1980, o ANFO tornou-se o principal explosivo da indústria e, aproximadamente, 80% de todos os explosivos utilizados eram a base de nitrato de amônio e combustível.

3.1.5.1 – ANFO

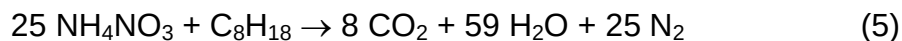
Conforme mencionado anteriormente, ANFO é um explosivo constituído por mistura do sal nitrato de amônio (AN) e de um óleo combustível (OF). Outras substâncias como enxofre e alumínio, podem ser adicionadas ao ANFO buscando melhorar algumas das características desse explosivo. É um explosivo com aspecto granulado. Os grânulos devem possuir baixa densidade e alta porosidade, de

maneira a permitir a absorção do óleo combustível e favorecer a reação de oxidação, determinante na velocidade de explosão. A proporção dos componentes AN e OF pode variar, sendo a composição ideal na proporção 94,5% e 5,5%, respectivamente. O aumento no teor de óleo compromete o processo de iniciação e gera gases tóxicos. Por outro lado, a redução no teor de óleo combustível contribui para o aumento da formação de gases como o dióxido de nitrogênio (NO₂) e gases venenosos (CO)³⁴. O ANFO fornece um baixo custo por unidade energética e alto desempenho se comparado a outros explosivos em termos de quantidade de energia.

A composição ideal é obtida ao se analisar o balanço de oxigênio, cujo valor é igual à zero. Nessas condições, a formação de gases tóxicos, como dióxido de nitrogênio (NO₂) é minimizada³⁴, conforme a equação química 4. Nela é possível identificar, de modo geral, que são produzidos 3 mols de N₂ para cada mol de NH₄NO₃ e n mol de CO₂ para cada n átomos de carbono do óleo combustível.



Outra representação para a reação de combustão de explosivos do tipo ANFO encontra-se representada na equação 5²⁵.



Entretanto, o balanço de oxigênio para o explosivo ANFO é de +20%. Sua velocidade de detonação é da ordem de 2.700 m/s. Dentre as características desse explosivo, podem ser descritas como vantagens a estabilidade em relação à estocagem, transporte e manuseio, o baixo custo de formação e a produção de poucos gases tóxicos³⁴. Em relação às desvantagens, destacam-se a baixa resistência à água e a necessidade de um iniciador especial³⁴.

Recentemente, estudiosos propuseram a substituição do óleo diesel por novos combustíveis como, por exemplo, a borracha (resíduo de pneu, por exemplo), o bagaço de cana, o sabugo de milho, casca de arroz e os biocombustíveis³⁶.

Em função do baixo custo e da facilidade para ser produzido de modo artesanal, bem como sua estabilidade química, este explosivo se tornou popular entre terroristas e outras entidades criminosas^{34; 37}. No Brasil, artefatos explosivos que possuem o ANFO como componente principal são frequentemente utilizados em ataques a caixas eletrônicos.

Apesar do uso frequente desta classe de explosivos em ataques criminosos, ainda são poucos os estudos que visam sua caracterização e/ou detecção, em contradição com o grande número de publicações relacionadas aos altos explosivos.

3.1.5.2 – Emulsão

As emulsões foram desenvolvidas inicialmente na Suécia e nos EUA, nos anos 70. São explosivos constituídos por duas fases imiscíveis, uma aquosa e outra oleosa, as quais se mantêm estáveis (não se separam) em função da presença de agentes emulsificantes. Em sua composição básica a solução aquosa é constituída por sais inorgânicos (nitrato de amônio e de sódio) enquanto a solução oleosa é constituída por óleo combustível. Além disso, outros componentes podem ser encontrados como sensibilizantes (nitrito de sódio e alumínio atomizado), utilizados para garantir a completa propagação da onda de choque, e emulsificantes (alumínio e água), utilizados para evitar a separação da fase líquida³⁸. Uma característica importante presente nas emulsões é o ar armadilhado, que seria a inserção de “bolhas de ar” em sua composição de modo a aumentar a sensibilidade à iniciação desse explosivo através da formação de “pontos quentes” durante a detonação²⁸.

As emulsões produzem poucos gases e possuem maior tempo de vida útil relacionado ao seu armazenamento. Comparadas aos demais explosivos a base de grupos nitrato (ANFO e Lama Explosiva), as emulsões são mais eficientes e possuem menor custo de aquisição em relação às lamas explosivas (as lamas

explosivas possuem composição mais complexa), apesar de aplicações idênticas, porém são mais caras que o explosivo ANFO. Além disso, possuem velocidade de detonação (5.000 m/s) maior que o ANFO, bem como resistência à água³⁸. No Brasil, dentre os tipos de emulsões existentes, são utilizadas nos ataques a caixas eletrônicos as emulsões encartuchadas³⁸.

3.1.5.3 – Lama Explosiva

As lamas explosivas foram desenvolvidas em 1957, no Canadá-EUA, por Melvin Cook²⁸. São soluções aquosas e possuem composição complexa. Dentre os constituintes, encontram-se sais oxidantes (65% a 80%) como nitrato de amônio e/ou nitrato de sódio, combustível (2% a 5%) como óleo diesel ou nitrato de monoetanolamina (NMEA[†]), sensibilizantes responsáveis por aumentar o nível de segurança (alumínio atomizado, gaseificadores de espuma), água (15% a 20%), entre outros. Semelhante às emulsões, também possui microbolhas dispersas. Comparada ao ANFO, possui maior resistência à água, apesar de seu maior valor agregado em função de seus componentes. Este explosivo é iniciado quando as bolhas de ar presentes no seio da massa são comprimidas, de forma adiabática, gerando “pontos quentes”. Sua velocidade de detonação encontra-se entre 3.800 m/s a 4.000 m/s³⁹.

3.1.6 – Explosivos à base de grupos nitro

Em química orgânica é comum sintetizar, ou utilizar em sínteses, compostos que possui o grupo funcional nitro (NO₂). Estes compostos possuem potencial para serem utilizados como explosivos, uma vez que esses grupos armazenam grande quantidade de energia. Na Figura 4 encontram-se representadas as estruturas químicas de quatro desses compostos, o nitropenta (PETN), o hexogênio (RDX), o trotil (TNT) e o octogênio (HMX).

[†]Reagente preparado pela reação do ácido nítrico com a alquilamina em reator especial.

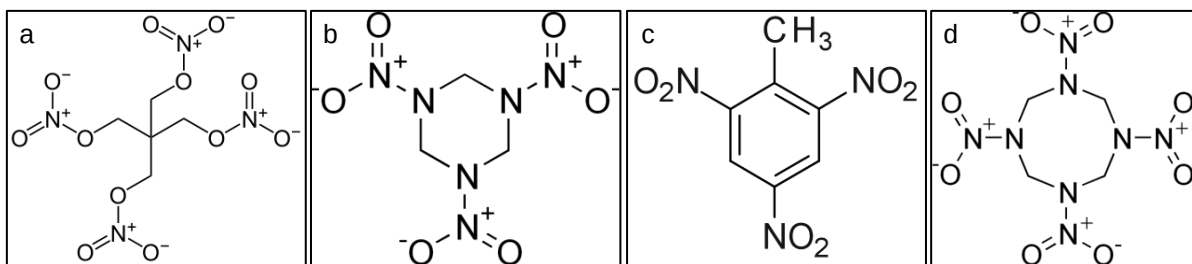


Figura 4. Estrutura química de compostos explosivos que contém grupos nitro em sua composição química: (a) PETN, (b) RDX, (c) TNT e (d) HMX.

Alguns explosivos dessa classe podem ser combinados entre si, como RDX, HMX e PETN, com o intuito de aumentar o efeito desejado. Ao adicionar um componente plástico a algumas dessas misturas, formam-se os explosivos plásticos, conhecidos também como PBX's (do inglês Plastic Bonded Explosives)^{40; 41}, os quais possuem excelente estabilidade química, boas propriedades explosivas, não são sensíveis a choques mecânicos e/ou manuseio⁴¹, entre outras características. A adição de componentes plásticos possui duas funções principais: revestir o material explosivo com o intuito de minimizar a sensibilidade a choques mecânicos e ao calor, bem como possibilitar moldar o explosivo⁴⁰ para os fins desejados. Semtex e C4 são exemplos desses explosivos plásticos, visto que possuem em sua composição compostos plastificantes⁴². Outros componentes como combustíveis (alumínio e magnésio) e aglutinantes poliméricos⁴¹ podem ser adicionados no processo de fabricação, conforme o efeito desejado. A velocidade de detonação desses explosivos alcança valores superiores a 7.800 m/s.

3.1.6.1 – PETN

A nitropenta ou PETN é também conhecida como NP (nitropenta), tetranitrato de pentrita, pentaeritritol, pentrita, penta e PEN. Esse composto foi utilizado como explosivo militar no período entre as 1ª e 2ª Grandes Guerras. Sua composição química é representada pela seguinte fórmula molecular: $C(CH_2NO_3)_4$. O balanço de oxigênio para a PETN é de -10,1%. É um explosivo com elevada estabilidade química, em razão da simetria da molécula, mantendo sua integridade por 20 meses a temperatura de 65°C. É uma substância branca, cristalina, insolúvel em água e

funde a 141°C. Além disso, possui grande capacidade explosiva, sendo classificado como alto explosivo ou explosivo de ruptura. Comumente utilizada em misturas com insensibilizante, como o TNT ou ceras (processo de flegmatização[†]), visto que sua cristalização em forma de agulha faz com que este explosivo seja extremamente sensível ao choque e à fricção. Assim, suas principais aplicações são em cordéis detonantes, detonadores, reforçadores e cargas de arrebetamento em granadas ou minas. Com relação às propriedades explosivas, a PETN detona quando aquecido entre 200 e 205°C, bem como quando sob intensa radiação UV. Dentre os produtos formados na decomposição, encontram-se óxidos de nitrogênio e carbono, bem como formação de água e oxigênio. Nesse processo de explosão, a temperatura alcança 4.230°C.

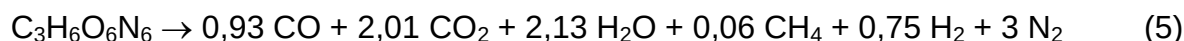
3.1.6.2 – RDX

O RDX (Royal Detonation Explosive), como é conhecido na Inglaterra, é uma substância que foi fabricada em 1899, por Henning, sendo utilizada para fins medicinais. Seu potencial como explosivo foi descoberto por E. von Herz na década de 1900. Entretanto, sua produção em larga escala teve início apenas em 1925. É um sólido branco, cristalino, com temperatura de fusão de 204°C e densidade de 1,82 g/cm³. Sua aplicação em explosivos plásticos utilizados principalmente para demolição teve início no período entre as duas grandes guerras. O RDX, também recebe outras denominações. Nos EUA, por exemplo, é conhecido como hexogênio ou ciclonite. Além dessas duas, a nomenclatura IUPAC, ciclotrimetilenotrinitroamina, bem como T4 também são conhecidas. Sua fórmula química é (CH₂NNO₂)₃. Analisando a fórmula molecular do RDX, verifica-se que o balanço de oxigênio é de - 21,6%⁴³.

O RDX, em razão de seu poder explosivo, é classificado como um explosivo de ruptura ou alto explosivo, sendo capaz de derrubar paredes de concreto ou mesmo de aço. Possui estabilidade química elevada, semelhante ao PETN, uma vez

[†]Processo de flegmatização consiste em envolver o explosivo com cera de abelha para que sua sensibilidade ao atrito e ao choque seja minimizada e o mesmo possa ser empregado em artefatos explosivos.

que sua estrutura é simétrica, além de resistência ao calor e maleabilidade. Dentre as propriedades explosivas, podem ser descritas as seguintes: quando aquecido à temperatura de 100°C por um período de três meses, o RDX não detona; pouco sensível ao atrito, porém é necessário que seja flegmatizado com cera⁴³; sua temperatura de detonação é de 3.380°C. Quando detonado, sua velocidade de detonação pode atingir 8.380 m/s, dependendo de sua densidade de carregamento. A reação de detonação⁴⁴ de 1 mol de RDX, de acordo com Apin e Lebedev, pode ser representada conforme equação química 5.



Essa equação é específica para ciclonite com densidade igual a 1,10. A composição dos produtos gasosos pode ser alterada em função da densidade do explosivo, sendo verificado que um aumento na densidade do explosivo implica em aumento da produção de dióxido de carbono⁴⁴.

Esse explosivo oferece riscos a saúde, tanto para quem trabalha no processo de produção do explosivo quanto para quem o utiliza em sua forma final, por exemplo, em explosivos plásticos. No primeiro caso, o RDX, é tóxico quando fumaça ou partículas finas são inaladas^{43; 44} ou por ingestão direta⁴³. Os resíduos gerados no processo de síntese também podem causar danos à saúde⁴⁴. No segundo caso, há relatos de soldados que se intoxicaram ao utilizarem a composição C-4, a qual contém 91% de RDX, como combustível para cozinhar ou até mesmo por ingestão⁴³.

O RDX pode ser utilizado para produzir outros materiais explosivos como, por exemplo, os explosivos de composição A, B e C e o explosivo SEMTEX. Conforme seu emprego, ele pode ser agrupado em classes, semelhante ao PETN. Segundo a norma NEB/T E-287 do Exército Brasileiro, o explosivo de composição C-4 (ver próximo tópico), por exemplo, pode ser inserido em mais de uma classe (Classes 1, 5 e 8)⁴³.

3.1.6.3 – C4

O C4 é um explosivo constituído por uma mistura binária de RDX (explosivo) e poliisobutileno (plastificante)^{40; 41}. Outros componentes podem ser adicionados para potencializar as propriedades explosivas dessa mistura. Portanto, ele pode ser agrupado em classes, conforme sua composição. A formulação básica deste explosivo, quando classificado como PBX, é a seguinte: 91% de RDX, 2,1% de poliisobutileno, 1,6% de óleo de motor e 5,3% de plastificante^{40; 41; 42; 45}.

É classificado como explosivo de demolição. A presença de plastificantes nesse PBX permite que seja moldado⁴¹ (a mão), adquirindo a forma que se deseja. Semelhante a outros explosivos, como os ANFOs, o C4 necessita de um iniciador para ser detonado⁴⁰, em função da presença de componentes estabilizadores, caso contrário apenas será queimado. Quando detonado, esse explosivo se decompõe formando gases como óxidos de nitrogênio e carbono.

3.1.6.4 – SEMTEX

O Semtex é um explosivo plástico de composição complexa e foi produzido para fins militares, sendo utilizado na Guerra do Vietnã. Hoje em dia, o Semtex é utilizado para demolição de construções de concreto e metal ou operações de jateamento subaquático¹². Dentre os altos explosivos que podem ser encontrados em sua composição encontram-se o PETN^{10; 13; 42; 45; 46; 47} e o RDX^{10; 13; 42; 45; 46; 47}, sendo que a proporção pode variar, de acordo com o tipo de Semtex utilizado. Outros componentes como plastificantes^{13; 42; 46; 47}, estabilizante^{13; 42} e óleo combustível^{13; 46} também podem ser utilizados.

Dentre algumas dessas composições, podem ser citadas o Semtex H, Semtex A e o Semtex 10. O Semtex H consiste em um mínimo de 25% de PETN, máximo de 65,5% de RDX, 2,5% de ligante, 11,6% de plastificante e 0,002% de corante. Normalmente, o Semtex H, fabricado desde 1967, é usado principalmente para endurecimento de construção¹³. Em geral, essa composição é relatada na literatura

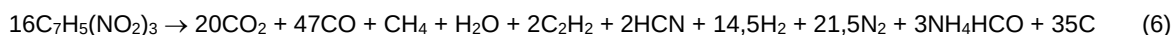
contendo quantidades aproximadamente iguais de PETN e RDX^{13; 45}. O termo "H" indica que nesta composição encontra-se presente o explosivo RDX. As formulações Semtex 1A (produzido desde 1964) e Semtex 10 (produzido desde 1987) possuem predominantemente o PETN (83-94%) e são utilizadas para jateamento¹³. O Semtex 1A é constituído por 83,5% de PETN, 4,1% de borracha, 12,4% de plastificante/óleo e 0,002% de corante, enquanto o Semtex 10 por 85,0% de PETN, 3,7% de aglutinante, 11,3% de dibutilformamida (DBF) e 0,002% de corante. Nessas três composições, encontram-se hidrocarbonetos consistentes com óleos naftênicos, embora este não seja tão abundante no Semtex 10 quanto nas outras composições¹³.

Em dezembro de 1988, o Semtex foi utilizado em um atentado para explodir o voo 103 da Pan Am em Lockerbie, na Escócia. A facilidade de “aquisição” desse explosivo por grupos terroristas tem estimulado as autoridades a buscarem metodologias que possibilitam a detecção simples e rápida desse explosivo orgânico⁴⁶. Assim sendo, o estudo de misturas explosivas constitui importante objeto de pesquisa, uma vez que essas misturas, quando comparadas aos componentes explosivos “puros”, são muito menos estudadas⁴² e, portanto, são mais dificilmente detectadas. No Brasil, este explosivo é de uso restrito das forças armadas, mais especificamente da Marinha, segundo informações fornecidas pelo Esquadrão Antibombas do BOPE-MG.

3.1.6.5 – TNT

O TNT, também conhecido como trotil, T₃, tolita, 2,4,6-trinitrotolueno, tritolo ou α -trinitrotolueno, possui fórmula química $C_7H_5(NO_2)_3$. É um sólido cristalino de aspecto amarelado. Possui temperatura de fusão de 80°C, densidade de 1,6 g/cm³ e é insolúvel em água, o que possibilita sua utilização em ambientes úmidos ou molhados. Esse composto foi sintetizado pela primeira vez em 1863, na Alemanha, sendo aplicado na indústria de corantes até em 1904, originalmente como tinta amarela. Seu emprego como explosivo iniciou-se a partir deste ano, sendo desde então um dos explosivos mais utilizados. É classificado como alto explosivo, ou

explosivo de ruptura, em razão de sua velocidade de detonação, a qual se encontra na faixa de 6.900 m/s a 7.000 m/s⁴⁸. A equação 6, apresentada por Kast^{48; 49}, representa alguns dos possíveis produtos que podem ser gerados após detonação do TNT.



O balanço de oxigênio para o TNT é de -74,0%. Sua temperatura de detonação é de 2.820°C. Possui estabilidade considerável (20 anos) se armazenado à temperatura ambiente, bem como sensibilidade baixa em relação a impactos e à fricção. Detona violentamente quando misturado com enxofre (5% a 10%) e em seguida aquecido. Sua sensibilidade é alterada quando em presença de chumbo (Pb) e traços de ácido nítrico (HNO₃), uma vez que são formados produtos sensíveis ao choque⁴⁸.

O TNT pode ser sintetizado através da nitração do tolueno, utilizando os seguintes reagentes: ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃) e água (H₂O). Seu uso encontra-se relacionado com seu tipo: o tipo I (escamado) e o tipo II (cristalizado) são aplicados em granadas, bombas, e misturas explosivas; o tipo III (cristalizado) é aplicado em misturas iniciadoras e composições especiais. Pode ser combinado com outros explosivos, formando, por exemplo, o pentolite quando combinado com o PETN (50% de TNT), o hexolite quando combinado com o RDX (40% de TNT), o octol quando combinado com o HMX (25% ou 30% de TNT) e o amatol quando combinado com NH₄NO₃ (50% de TNT). O TNT também pode ser encontrado em cordéis detonantes, porém em quantidades menores (3% a 5% de TNT)⁴⁸.

3.1.6.6 – Pentolite

A pentolite consiste em uma mistura binária entre dois explosivos, o trotil e a nitropenta. Desenvolvida durante a Segunda Guerra Mundial, a mistura desses dois

explosivos pode apresentar diferentes proporções. Entretanto, a proporção 50:50 é considerada a mais importante, uma vez que possui maior sensibilidade à iniciação e brisância. Por isso, é utilizada como carga de arrebetamento de granadas e reforçadores (boosters). Na composição de 50% de TNT e 50% de PETN, o balanço de oxigênio é de -42%. Na preparação dessa mistura, impurezas podem estar presentes, o que compromete o comportamento do explosivo. A pentolite vem sendo substituída por outra mistura binária, denominada Composição B. Essa composição é preparada utilizando-se o hexogênio e o trotil e foi desenvolvida pelos ingleses no período compreendido entre as Grandes Guerras⁴¹.

3.1.6.7 – HMX

Sintetizado em 1930, o HMX foi descoberto como explosivo apenas em 1940 por W. E. Bachmann. Ele identificou que no processo de síntese do RDX, por um método mais fácil e prático, um subproduto era formado, mas que era desconhecido. Descoberto seu potencial explosivo, maior que o do RDX, esse subproduto ficou conhecido como HMX. Apenas a partir de 1943 o HMX passou a ser produzido para fins militares. É um sólido cristalino branco, com alta estabilidade térmica e não higroscópico. Sua temperatura de fusão varia em função de sua conformação. Esse explosivo também é conhecido como octogênio, ciclotetrametilenotetranitroamina, homociclonite e 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazociclooctano. O termo HMX, do inglês, significa “High Melting Explosive”. Sua composição é representada pela fórmula química $(CH_2NO_2)_4$. Assim, verifica-se que o balanço de oxigênio para ele é de -21,6%⁵⁰.

Classificado como um alto explosivo ou explosivo de ruptura possui quatro isômeros conformacionais (α , β , γ , δ). A conformação α possui temperatura de fusão na faixa de 256-257°C e estrutura cristalina ortorrômbica. A conformação β possui temperatura de fusão na faixa de 246-247°C e estrutura cristalina monoclinica. A conformação γ possui estrutura cristalina semelhante à conformação α , porém sua temperatura de fusão é maior, variando entre 278 a 280°C. A conformação δ possui a maior faixa de temperatura de fusão (280-281,5°C) e estrutura cristalina

hexagonal⁵¹. Cada isômero se difere principalmente em relação à estabilidade. Dentre as estruturas possíveis, a conformação β é a mais estável, as conformações α e γ são sensíveis ao choque e a conformação δ é sensível ao impacto. Dentre suas propriedades explosivas, o HMX possui velocidade de detonação de 9.124 m/s (valor superior à velocidade de detonação do RDX). Sua temperatura de deflagração é de 287°C. Diferentemente do RDX, este é deflagrado ao invés de ser detonado. Em relação à estabilidade química a vácuo, o HMX possui estabilidade equivalente a do trinitrotolueno. Quanto à sensibilidade, tanto ao choque quanto à fricção, esta é similar a do RDX⁵⁰.

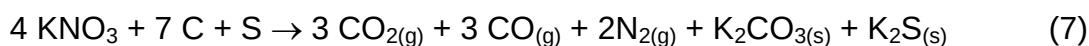
O octogênio possui aplicação no âmbito militar e civil. No primeiro caso, ele é utilizado principalmente em reforçadores (boosters), cabeças de guerra, em misturas com TNT e em propelentes sólidos. Neste, podem ser destacadas duas funções principais: minimizar a produção de fumaça em um foguete ou míssil e controlar a velocidade de queima do propelente. Dentre outras aplicações militares, destacam-se o emprego em PBX's e detonadores de armas nucleares. No âmbito civil, o HMX é utilizado em minerações e demolições como detonador para outros explosivos. Sua utilização é limitada nessas aplicações em razão do alto custo desse explosivo. Outra aplicação do octogênio é nos chamados tubos de choque, revestindo a parede interna de um fino tubo de plástico, semelhante a um cordel detonante ou a um estopim. Além disso, pode ser aplicado em cargas explosivas moldadas para estudos sismográficos⁵⁰.

3.1.7 – Explosivos à base de Pólvora

3.1.7.1 – Pólvora Negra

A pólvora negra é o explosivo mais antigo conhecido pelo homem. Conhecida também por “pólvora dos canhões” (gun powder), por ter sido aplicada, durante um longo período, para tal fim. Foi introduzida nas atividades mineradoras na Hungria e na Alemanha, em 1831 e nessa época, Bickford desenvolveu um estopim de

segurança constituído por uma carga de pólvora negra confinada em tubos de madeira, papel, juta ou junco²⁸. É constituída por uma mistura de nitrato de potássio, (agente oxidante, também conhecido como salitre), carvão vegetal (combustível) e enxofre (atua como catalisador da combustão). O carvão e o enxofre são moderadamente explosivos separadamente, enquanto o nitrato de potássio não é inflamável. Entretanto, quando misturados em proporções adequadas, produzem um material com propriedades de queimar ou, dependendo das condições em que são acondicionados, explodir²⁵. Uma possível representação da reação de combustão da pólvora negra é apresentada na equação 7.



Na composição 37,5% de nitrato de potássio, 31,25% de carvão e 31,25% de enxofre, a pólvora negra apresenta baixa energia e o processo de queima ocorre vagorosamente. Essa composição foi aperfeiçoada ao ser reconhecida que a quantidade de oxigênio no salitre era considerada insuficiente para promover a combustão dos componentes combustíveis nesse explosivo. Assim, descobriu-se que a proporção de 75% de nitrato de potássio, 15% de carvão e 10% de enxofre, a qual é atualmente utilizada, é a ideal para a pólvora negra²⁵. De aspecto acinzentado e com brilho fosco, este explosivo pode ser encontrado em estopins para iniciação de cargas explosivas, com teor de nitrato de potássio inferior a composição ideal⁵².

Em relação á sensibilidade, este explosivo possui menor sensibilidade ao impacto quando comparado ao explosivo PETN. Entretanto, é muito sensível à chama, faíscas e partículas incandescentes. A pólvora negra é muito estável quando seca, porém essa estabilidade é alterada quando acondicionada acima de 70°C. Em razão da presença do salitre e do carvão, possui alta higroscopicidade, o que contribui para minimizar a estabilidade desse explosivo⁵².

3.2 – Análise de explosivos por técnicas espectroscópicas

As técnicas espectroscópicas são fundamentadas na interação da radiação eletromagnética com a matéria. Constituem os instrumentos mais eficazes na caracterização de materiais, independentemente da área de pesquisa. Essas técnicas fornecem informações detalhadas sobre as substâncias em estudo, possibilitando sua identificação inequívoca³⁷. Na literatura, são encontrados diversos trabalhos, principalmente envolvendo explosivos, como ANFO, PETN, RDX, entre outros^{4; 5; 27; 53; 54; 55; 56}, nos quais são utilizadas as técnicas espectroscópicas vibracionais.

No âmbito forense, é importante saber escolher o modo de preparo da amostra, a técnica e o método de análise a serem empregados, uma vez que essa análise depende da natureza do vestígio a ser analisado e da complexidade da amostra. Em função da crescente sofisticação das práticas ilícitas e/ou a complexidade de problemas propostos, a aplicação de métodos cada vez mais sensíveis e precisos para análise se fazem necessários³⁷. Do ponto de vista forense, uma das principais vantagens dessas técnicas é a realização das análises sem que ocorra a destruição da amostra³⁷, além de mínimo preparo da amostra. Outro aspecto refere-se à complexidade das amostras na área forense, cujos materiais coletados em locais de crime quase sempre são materiais impuros e de composição desconhecida. Outra parte importante é a necessidade de manter a integridade e a segurança das amostras para a cadeia de custódia.

3.2.1 – Propriedades das Técnicas Espectroscópicas Vibracionais

Na espectroscopia no infravermelho (IV), uma radiação laser (na região do infravermelho) é incidida sobre a amostra. A amostra absorverá essa radiação quando a frequência/energia dessa radiação corresponder à diferença de energia existente entre dois níveis vibracionais adjacentes. Com isso, observa-se uma alteração em seu momento de dipolo (μ_0). As vibrações moleculares são

classificadas em deformações axiais, caracterizadas por movimentos rítmicos ao longo do eixo da ligação, e deformações angulares, caracterizada por alterações no ângulo de ligação, quando analisado um conjunto arbitrário de coordenadas⁵⁷. Dentre os modos de análise por IV, encontra-se à análise por Reflectância Total Atenuada (ATR) ou reflexão interna^{57; 58}, como também é conhecida. Essa técnica possibilita que sejam obtidos espectros qualitativos de compostos sólidos, independentemente de sua espessura⁵⁷. No campo forense, tem demonstrado ser uma técnica muito versátil e de ampla aplicação, principalmente no estudo de explosivos. A redução no tempo de aquisição dos espectros e a necessidade de realizar mínimo^{37; 59} ou nenhum preparo de amostra são destacadas como vantagens em utilizar o ATR acoplado à espectroscopia no infravermelho, quando comparada com outras técnicas analíticas⁵⁹.

A espectroscopia Raman constitui uma técnica que fornece informação química e estrutural⁶⁰, assim como a espectroscopia na região do infravermelho, e fundamenta-se no princípio de espalhamento inelástico da radiação³. Algumas características se destacam como a alta resolução e a análise ser não destrutiva^{3; 60}. Assim como o IV, não é necessário realizar qualquer tratamento da amostra^{3; 37}, o que minimiza custos com reagentes e outros requisitos. Nessa técnica, uma radiação monocromática é irradiada sobre a amostra, a qual é então excitada. Ao emitir esse excesso de energia absorvida, esta é recebida pelo detector é convertida em um sinal no espectro Raman (espalhamento inelástico Stokes ou anti-Stokes)³. Mudanças na polarizabilidade e, conseqüentemente, no momento de dipolo induzido, são fatores responsáveis pela detecção de determinados modos vibracionais na espectroscopia Raman.

3.2.2 – Vantagens e limitações

As duas técnicas são capazes de realizar análises na região de impressão digital das moléculas, principalmente em análises de compostos orgânicos. Além disso, ambas as espectroscopias vibracionais possibilitam as análises na região

abaixo de 400 cm^{-1} , região na qual são observadas as vibrações de espécies inorgânicas, como óxidos, por exemplo.

Em relação à espectroscopia Raman, a espectroscopia no infravermelho apresenta como vantagens maior sensibilidade e o baixo custo, em relação à aquisição do equipamento, bem como a imunidade à fluorescência, fenômeno este que constitui um obstáculo considerável ao uso da técnica Raman, mesmo que as quantidades de impurezas presentes na amostra sejam mínimas³⁷.

As técnicas espectroscópicas, Infravermelho e Raman, apesar de apresentarem vantagens, conforme descrito anteriormente, também apresentam limitações. Dentre elas, a análise elementar não é possível ser realizada. No caso da espectroscopia no infravermelho, substâncias com muitos grupos funcionais OH, ou até mesmo a própria água, interferem nas análises. Já no caso da espectroscopia Raman, a interferência por fluorescência e a sensibilidade são identificadas como algumas das limitações. No caso da sensibilidade, esta pode ser melhorada ao aplicar o efeito Raman ressonante ou a espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS)³⁷, bem como a espectroscopia de imagem.

Essas técnicas possuem grande aplicação no campo forense como, por exemplo, na análise de tecidos de veículos automotivos⁶², fios de cabelo⁶³, azeite de oliva⁵⁵, tintas de impressoras⁶⁴, fluidos corporais como sangue e sêmen⁶⁵, tinta de caneta esferográfica⁶⁶, entre outras.

Além disso, a espectroscopia Raman permite a identificação de substâncias químicas orgânicas e inorgânicas, podendo ser aplicada a qualquer estado físico da matéria, em soluções, materiais opacos, transparentes ou translúcidos.

Embora as espectroscopias Raman e Infravermelho sejam complementares, atualmente a espectroscopia Raman tem sido utilizada para propostas de identificação de fibras, corantes e pigmentos para área de documentoscopia e de obras de artes, para caracterização de fluidos biológicos, identificação de medicamentos. Com o emprego de ferramentas quimiométricas (análises multivariadas) novas formas de utilização do Raman têm surgido, como a análises de gemas, joias e minerais, mapeamento de comprimidos de ecstasy e caracterização de documentos falsos.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – Explosivos – Coleta e Armazenamento

As amostras dos explosivos (ANFO, Emulsão, Lama explosiva, PETN, TNT, Pentolite, RDX, C4, Semtex, HMX e Pólvora Negra) foram adquiridas em parceria com o Esquadrão Antibombas (EAB) do Batalhão de Operações Especiais (BOPE) da Polícia Militar de Minas Gerais (PMMG), antigo Grupo de Ações Táticas Especiais (GATE-MG).

Os resíduos desses explosivos, após explosão, foram obtidos também em parceria com o EAB-GATE-PMMG. Foram realizadas explosões controladas com os explosivos acima citados e mais comumente utilizados no Brasil (ANFO, Emulsão, PETN e Pólvora Negra) em ambiente aberto e fechado, conforme apresentado na Figura 5. Os resíduos gerados após as explosões foram coletados de diferentes formas: coleta de fragmentos, coleta com swab e coleta com fita adesiva. Os fragmentos coletados foram armazenados em sacos plásticos com lacre. As coletas com swab foram realizadas com swab seco e swab umedecido com água mili-Q e acondicionadas em tubo de ensaio de plástico com tampa plástica. As coletas realizadas com fita foram colocadas sobre lâminas transparentes de vidro. Em seguida, esses materiais foram corretamente identificados e encaminhados para laboratório para realizar as análises por espectroscopia Raman e FTIR-ATR. Coletas com swab e fita adesiva também foram realizadas nos fragmentos quando no laboratório.



Figura 5. Locais no qual foram realizadas as simulações de explosões e as coletas dos resíduos de explosivos: aberto (a,b) e fechado (c,d).

Os swabs utilizados nas coletas são da marca ABSORVE (São Paulo, Brasil). Estes swabs são compostos por uma haste plástica flexível e uma das pontas revestida com algodão, e são esterilizados por óxido de etileno, fator este que contribui para minimizar os riscos de contaminação da amostra coletada. Para as coletas com fita, foi utilizada fita adesiva comum (marca Embalador Fit Pack, 12 mm), a qual possui aspecto levemente amarelado. As lâminas utilizadas para as análises no equipamento Raman constituem lâminas de vidro comumente usadas em laboratórios para análises em microscópios e possuem as seguintes dimensões: 25,4 mm de largura por 76,2 mm de comprimento e espessura entre 1 mm e 1,2 mm.

Para a extração dos resíduos de explosivos coletados com swab, foi utilizado o solvente metanol, da Merck, 99,9% de pureza. Foram coletados 500 μ L de metanol e transferidos para um tubo de ensaio de plástico pequeno. Nas amostras coletadas *in situ* foi realizado o seguinte procedimento: o swab foi inserido no tubo contendo o metanol. Agitou-se manualmente o recipiente, por aproximadamente 1 minuto. Em seguida, foi extraída parte da solução e encaminhada para análise. Para o FTIR-ATR foi inserida uma gota da solução diretamente sobre a superfície do cristal de diamante, enquanto para o Raman, foi inserida uma gota sobre uma lâmina de vidro e em seguida colocada no microscópio acoplado ao equipamento. As análises

começaram logo após o solvente metanol evaporar, tanto na superfície do cristal quanto na superfície da lâmina.

4.2 – Instrumentação

Foram utilizadas duas técnicas espectroscópicas (infravermelho com transformada de Fourier e módulo de reflectância total atenuada e Raman acoplado a microscópio) para realizar as análises dos explosivos e dos resíduos dos explosivos descritos anteriormente. As técnicas foram selecionadas por suas características como simplicidade, facilidade de manuseio, baixo custo (operação) e possibilidade de analisar amostras diretamente sem realizar o preparo das mesmas.

4.2.1 – Infravermelho

As análises por espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas empregando-se o espectrômetro da PerkinElmer, modelo Frontier Single Range – MIR, acoplado com módulo ATR, apresentado na Figura 6a. O software utilizado pelo equipamento é o Spectrum, da PerkinElmer. A faixa espectral de análise foi ajustada na região de 4000 a 650 cm^{-1} . Para cada amostra, o equipamento foi ajustado para coletar 16 espectros por análise. A resolução espectral do equipamento é de 4,0 cm^{-1} e o detector utilizado foi de LiTaO_3 . O medidor de força foi ajustado para valores próximos a 100, no qual foi observado menor efeito de ruído no espectro e melhor relação sinal-ruído nas bandas geradas no espectro. Na Figura 6b também se encontra representado o esquema da dispersão do laser dentro do equipamento FTIR-ATR da PerkinElmer. O laser, representado no canto superior esquerdo, é refletido por espelhos, incide sobre a amostra e é direcionado ao detector, representado no canto inferior direito.

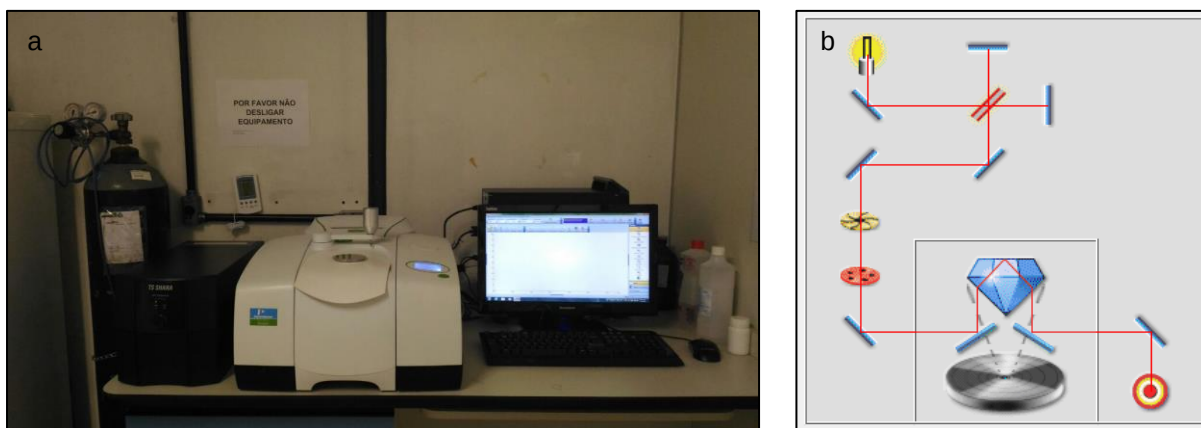


Figura 6. Equipamento FTIR-ATR da PerkinElmer (a) e representação esquemática do funcionamento do equipamento FTIR-ATR (b).

4.2.2 – Raman

As análises por espectroscopia Raman foram realizadas empregando-se o equipamento dispersivo da empresa Bruker, modelo Senterra, acoplado a um microscópio óptico (Figura 7). O software utilizado pelo equipamento foi o Opus, versão 7.2.139.1294, da Bruker. A faixa espectral foi ajustada na região de 40 a 3530 cm^{-1} , com o intuito de adquirir uma leitura por completo do espectro Raman para cada um dos explosivos acima citados, bem como para os resíduos coletados. A resolução espectral do equipamento é de $3\text{-}5\text{ cm}^{-1}$ e o detector utilizado foi de CCD. Nas análises dos explosivos, foram utilizados os seguintes parâmetros: laser 633 nm, potência de 2,00 mW, objetiva de 50x e abertura da lente de $50\times 100\text{ nm}$, para obtenção dos espectros. Foram realizadas 5 coadições e o tempo de exposição do laser foi ajustado para 5 segundos. Utilizando a objetiva de 50x foram selecionados, aleatoriamente, entre 4 a 10 pontos nas amostras. Para os espectros dos resíduos, foram utilizados inicialmente os mesmos parâmetros acima e, em seguida, esses parâmetros foram alterados, com o intuito de melhorar os resultados. Sendo assim, foram utilizados os lasers 532 nm (potências de 0,20, 2,00, 5,00, 10,00 e 20,00 mW), 633 nm (potências de 0,20, 2,00, 5,00, 10,00 e 20,00 mW) e 785 nm (potências de 1,00, 10,00, 25,00, 50,00 e 100,00 mW), variando a potência de cada um deles entre os valores máximos e mínimos de cada laser. A abertura da lente também foi ajustada para valores menores (50 nm e 25 nm). Entretanto, não foram observadas alterações significativas nos espectros e, portanto, foram

adotados os parâmetros iniciais (laser 633 nm, potência de 2,00 mW, objetiva de 50x, abertura da lente de 50x100 nm, tempo de exposição de 5 segundos e 5 coadições), tanto para as análises dos explosivos quanto para as análises dos resíduos.

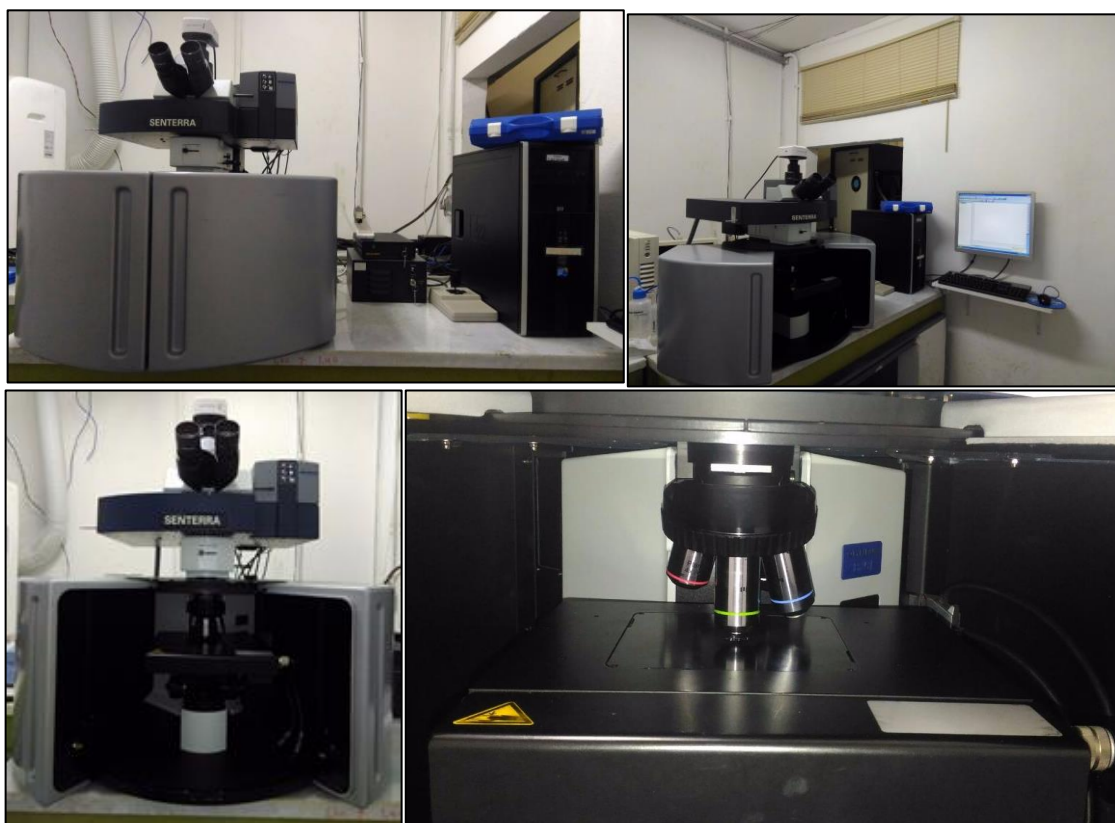


Figura 7. Equipamento Raman, modelo Senterra, acoplado ao microscópio da empresa Bruker.

4.3 – Coleta de resíduos em cédulas apreendidas

As análises nas cédulas apreendidas (ver item 6) foram realizadas diretamente nos espectrômetros Raman e FTIR-ATR. No espectrômetro FTIR-ATR foram realizadas análises diretas e coletas com swab, umedecido com água mili-Q, e armazenado em tubo plástico contendo 500 μ L de metanol, da Merck, 99,9% de pureza. Não foi realizada coleta com swab umedecido em metanol, uma vez que há risco de danificar as cédulas. No espectrômetro Raman foram realizadas análises diretas e coletas com a fita adesiva anteriormente descrita.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram analisados os seguintes materiais explosivos: ANFO, Emulsão, Lama explosiva, PETN, RDX, C4, SEMTEX, TNT e Pólvora Negra (estopim). Entretanto, foram realizadas explosões controladas com os explosivos mais comumente identificados nas intervenções realizadas pelo Esquadrão Antibombas do BOPE, sendo estes explosivos os seguintes: ANFO, Emulsão, Pólvora Negra (estopim), C4 e PETN.

Na coleta com swab e posterior solubilização dos resíduos observou-se resultados positivos quando analisados por infravermelho, enquanto que para o Raman, não foi possível identificar com nitidez relação sinal-ruído adequada as bandas no espectro. Assim, as análises dos materiais coletados com swab foram realizadas preferencialmente no equipamento do infravermelho. Por outro lado, a coleta com fita adesiva apresentou resultados satisfatórios quando a análise foi realizada no equipamento Raman, uma vez que o material particulado foi coletado conforme se encontrava disposto na superfície do artefato explosivo, o que facilita a focalização dessas partículas no equipamento Raman com o auxílio do microscópio. Em relação às análises dos materiais coletados com fita no infravermelho, não foram identificados sinais referentes aos resíduos, uma vez que o efeito de matriz da fita adesiva foi predominante.

As análises dos espectros no infravermelho e dos espectros Raman serão realizadas em função dos principais sinais apresentados, e não em relação a todos os sinais. Softwares podem ser utilizados para realizar essa interpretação banda a banda, porém esse procedimento não constitui o foco deste trabalho.

5.1 – ANFO

As amostras de ANFO pré-explosão (esquerda) e pós-explosão (direita) coletadas durante treinamento do EAB-BOPE são apresentadas na Figura 8.



Figura 8. Amostra de ANFO (esquerda) e resíduo de explosão de ANFO no swab (direita).

5.1.1 – Infravermelho – Pré-explosão e pós-explosão

Na análise por FTIR-ATR, observaram-se as bandas características do ANFO antes da detonação, referentes aos íons nitrato (N-O, 1300 cm^{-1}) e amônio (N-H entre $3335\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$ e em 1410 cm^{-1}), conforme apresentado na Figura 9a. Essas bandas não foram observadas no espectro das amostras pós-explosão, conforme apresentado na Figura 9b. Bandas entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ (estiramento de $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$) são observadas no pré e pós-explosão, sendo as intensidades maiores neste último. Bandas em 3693 cm^{-1} e 3618 cm^{-1} são observadas apenas no pós-explosão. Não foi encontrada correlação entre essas últimas bandas e tabelas de correlação para bandas no infravermelho. Em comparação com alguns trabalhos encontrados na literatura, o espectro não apresenta uniformidade^{20; 67}, possivelmente em função da composição do óleo utilizado.

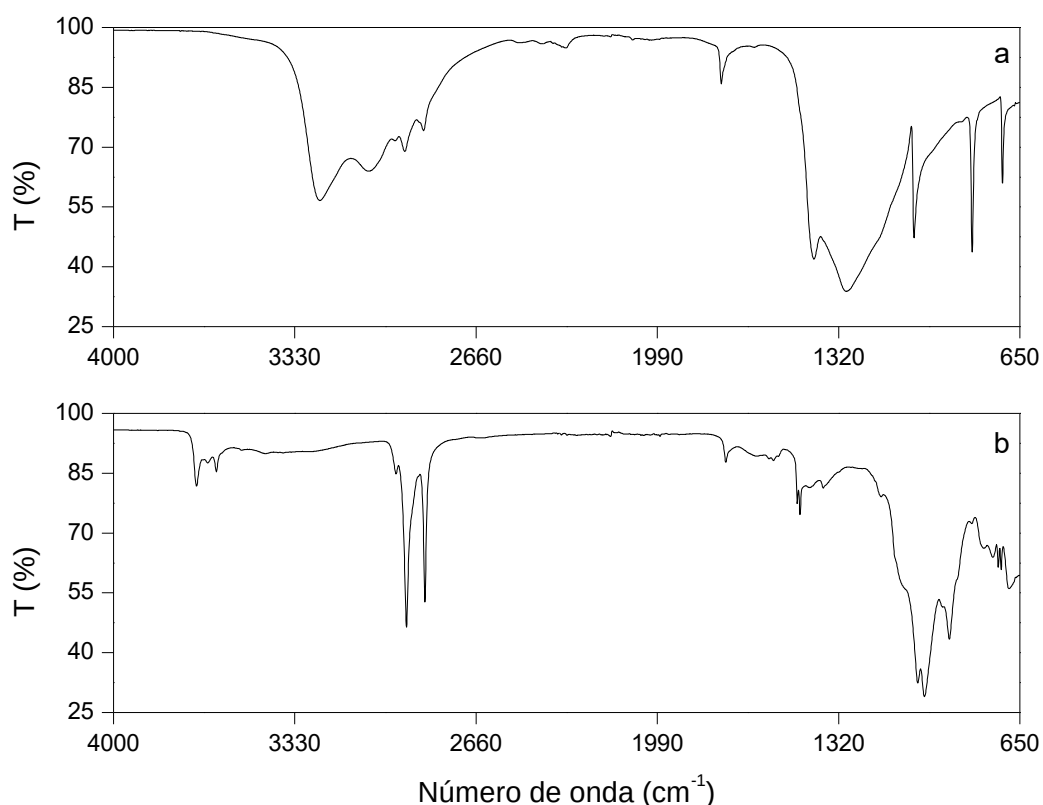


Figura 9. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) de ANFO pré-explosão (a) e pós-explosão (b).

5.1.2 – Raman – Pré-explosão e pós-explosão

Na análise por Raman, os espectros se diferem quanto à presença das bandas em 1040 cm^{-1} e 712 cm^{-1} , referentes ao estiramento e deformação do grupo nitrato^{17; 68; 69} no pré-explosão (Figura 10a) e as bandas D ($\sim 1340\text{ cm}^{-1}$) e G ($1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$)^{70; 71; 72; 73} no pós-explosão (Figura 10b), referentes a regiões amorfas (carbonos hibridizados sp^3) em estruturas carbônicas e de carbonos hibridizados sp^2 , respectivamente. Os dados da literatura para o explosivo ANFO não abrangem toda a região estudada neste trabalho, restringindo-se a faixa na qual são observados os sinais do grupo nitrato. Os espectros referentes ao pré-explosão e ao pós-explosão são apresentados na Figura 10a e na Figura 10b, respectivamente. No espectro pós-explosão, a fluorescência impossibilitou que sinais dos resíduos pudessem ser identificados.

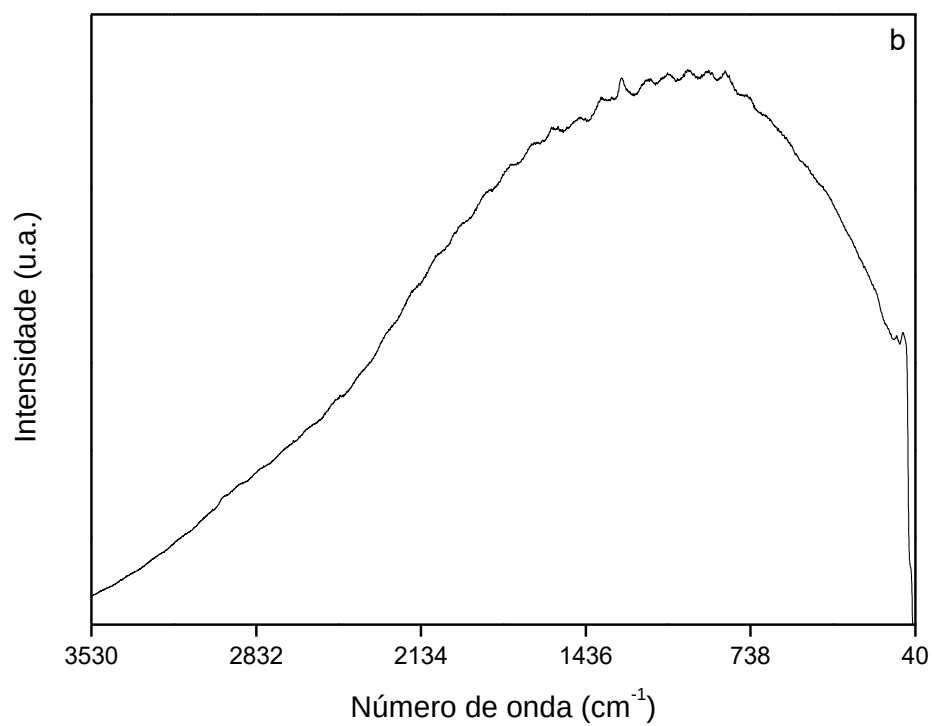
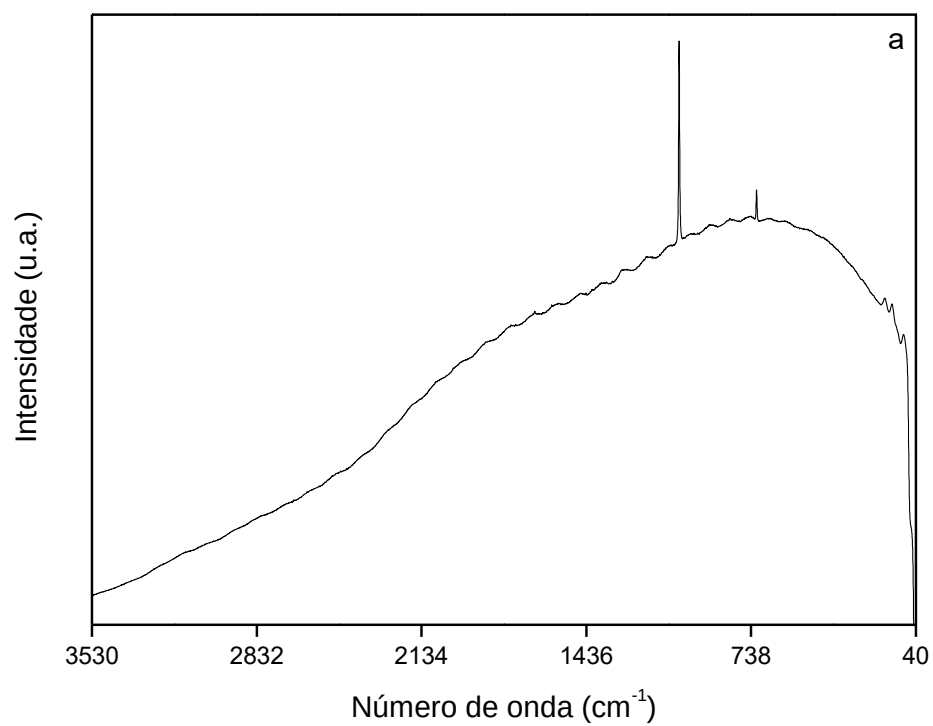


Figura 10. Espectro Raman de ANFO pré-explosão (a) e pós explosão (b).

5.2 – Emulsão

As amostras de emulsão pré-explosão (esquerda) e pós-explosão (direita) coletadas durante treinamento do EAB-BOPE são apresentadas na Figura 11.



Figura 11. Amostra de emulsão (esquerda) e resíduo de explosão de emulsão (direita).

5.2.1 – Infravermelho – Pré-explosão e pós-explosão

Na análise da emulsão antes da explosão, por FTIR-ATR, observaram-se as seguintes bandas de deformação axial e angular: bandas do grupo NO_3^- (N–O, 1410-1340, 860-800 e 730-710 cm^{-1}) e do grupo NH_4^+ (N–H, 3335-3030 cm^{-1} e 1480-1390 cm^{-1}), referente aos sais inorgânicos e bandas de deformação axial $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ (3000-2800 cm^{-1}) referentes ao óleo combustível, conforme apresentado na Figura 12a. Bandas referentes à deformação axial e angular da molécula de água (O–H, 3400-3200 e 1640 cm^{-1} , respectivamente) também são observadas no espectro, apesar da baixa intensidade das mesmas. O espectro no infravermelho apresenta semelhança com o explosivo ANFO, uma vez que sua composição base é a mesma.

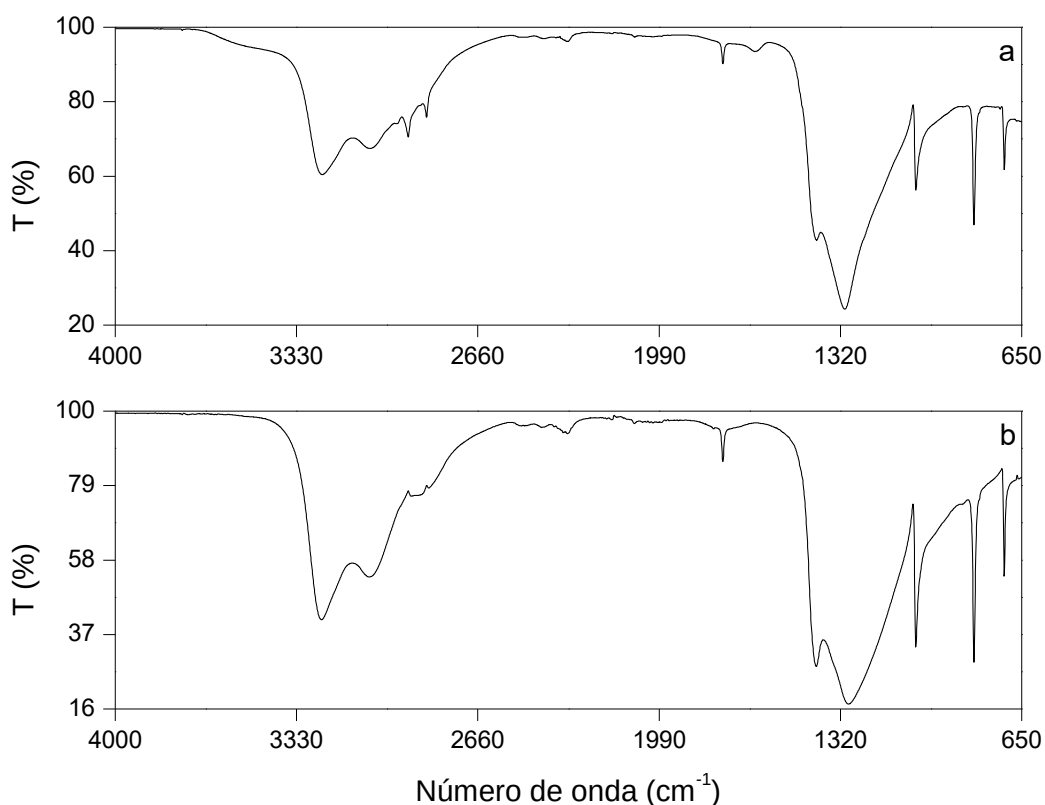


Figura 12. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) de Emulsão pré-explosão (a) e pós-explosão (b).

No espectro obtido por FTIR-ATR dos resíduos pós-explosão, apresentado na Figura 12b, não se observou alterações significativas em relação à presença das bandas apresentadas na Figura 12a. Essa semelhança entre os espectros pode ser atribuída aos possíveis vestígios do explosivo não detonado na região onde foi coletado o resíduo de emulsão. Verificou-se que a diferença entre os espectros refere-se à intensidade dos sinais. Não são observadas as bandas de deformação axial de grupos O-H da água, indicando que este componente ou não se encontra presente ou sua concentração é muito pequena. Os sinais dos grupos NH_4^+ e NO_3^- possuem intensidades maiores que aquelas apresentadas na Figura 12a. As bandas referentes à estrutura carbônica do óleo combustível apresentam sua intensidade reduzida na faixa $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$.

5.2.2 – Raman – Pré-explosão e pós-explosão

No espectro Raman da emulsão, antes da explosão, são observadas bandas em 1040 cm^{-1} e 712 cm^{-1} , referentes à deformação do grupo nitrato, conforme apresentado na Figura 13a. Além dessas bandas, são observadas no espectro pré-explosão as bandas D ($\sim 1440\text{ cm}^{-1}$) e G ($\sim 1650\text{ cm}^{-1}$), referentes a estruturas carbônicas amorfas (C_{sp3}) e planares (C_{sp2}), respectivamente, presentes nos componentes orgânicos do explosivo. No espectro pós-explosão (Figura 13b) não é possível identificar, com facilidade, as bandas referentes aos compostos orgânicos e inorgânicos, em função de efeito de fluorescência. As bandas referentes aos grupos nitrato (1040 cm^{-1}) e perclorato (934 cm^{-1}), bem como as bandas D e G (mencionadas anteriormente), eram esperadas no espectro pós-explosão, uma vez que, semelhante ao observado nos espectros apresentados na Figura 12, era esperado certa semelhança entre os espectros pré-explosão e pós-explosão para o Raman também. Entretanto, em função do efeito de fluorescência que suprime esses sinais de interesse, não é possível identificá-los nos espectros obtidos. Esses sinais apresentam baixa intensidade e, portanto, podem ser facilmente confundidos com ruído. Comparando com o espectro Raman do explosivo ANFO, verifica-se uma semelhança entre os espectros em relação aos sinais do grupo nitrato.

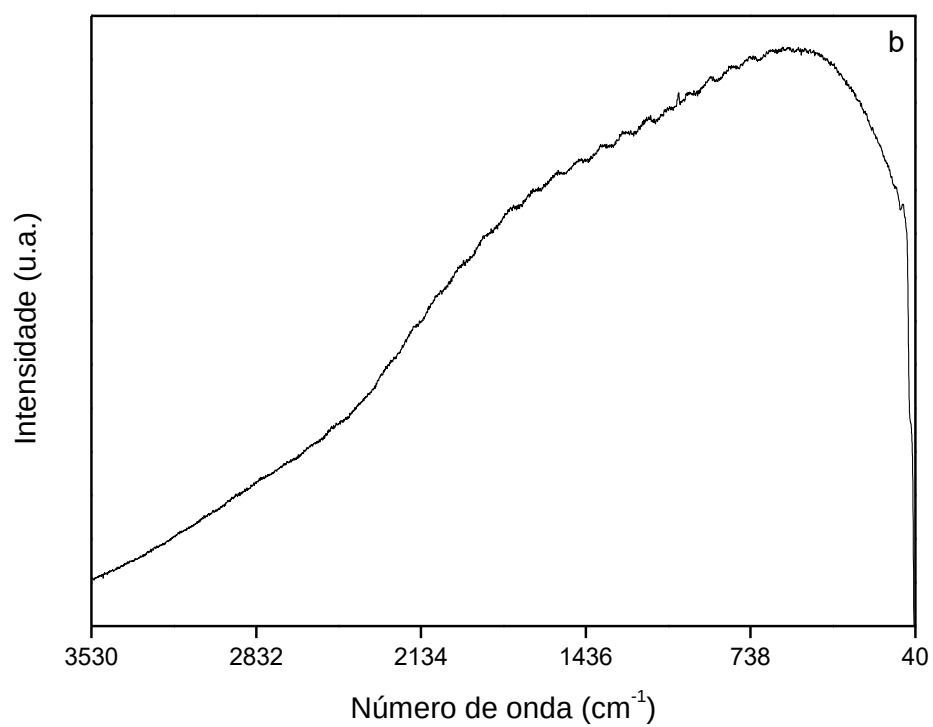
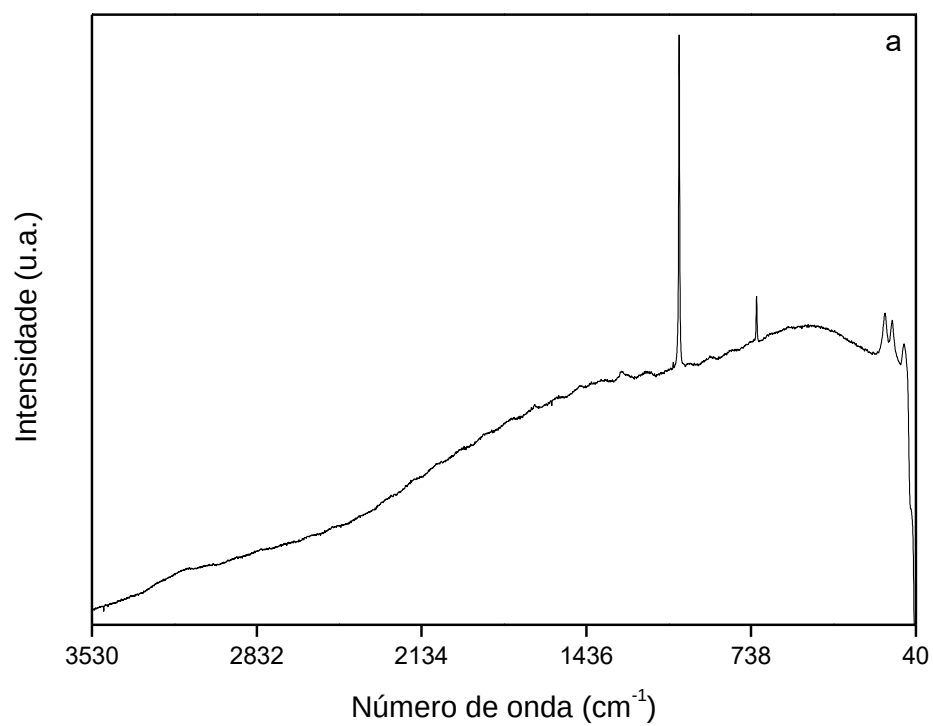


Figura 13. Espectro Raman de Emulsão pré-explosão (a) e pós-explosão (b).

5.3 – Lama explosiva

A amostra de lama explosiva pré-explosão coletada com o EAB-BOPE encontra-se apresentada na Figura 14.

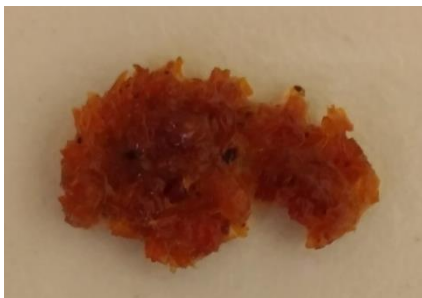


Figura 14. Amostra de lama explosiva utilizada para as análises por IV e Raman.

5.3.1 – Infravermelho – Pré-explosão

Na análise da lama explosiva antes da explosão por FTIR-ATR (Figura 15) observa-se que as bandas de deformação axial e angular do grupo NO_3^- (N–O, 1410-1340, 860-800 e 730-710 cm^{-1}) e do grupo NH_4^+ (N–H, 3335-3030 e 1480-1390 cm^{-1}), referente aos sais inorgânicos, não apresentam o mesmo aspecto observado para o ANFO e para a emulsão. Isso pode ser atribuído à composição mais complexa da lama explosiva em relação ao ANFO e à Emulsão. Em função do grande teor de água em sua composição, é observado um sinal largo acima de 3000 cm^{-1} , referente à deformação axial de O–H e interações do tipo ligação de hidrogênio. As bandas de deformação axial $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ (3000-2800 cm^{-1}) referentes ao óleo combustível e outros componentes orgânicos são observados na Figura 15. As bandas de deformação axial de N–H, acima de 3000 cm^{-1} , são mascaradas pela banda referente à deformação axial da molécula de água (O–H) entre 3400 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} . Não foi encontrado na literatura espectros no infravermelho da lama explosiva para comparação.

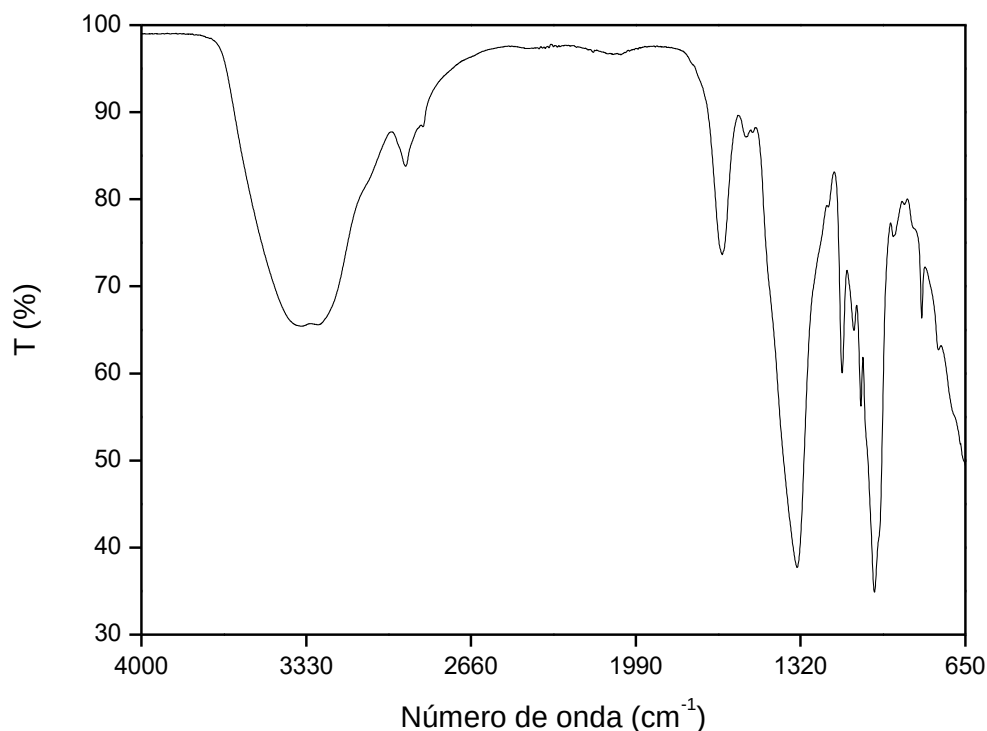


Figura 15. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) do explosivo lama explosiva.

5.3.2 – Raman – Pré-explosão

No espectro pré-explosão do explosivo lama explosiva (Figura 16) não é possível identificar, com facilidade, as bandas referentes aos compostos orgânicos e inorgânicos, em função de efeito de fluorescência (Figura 16a). As bandas referentes aos grupos nitrato (1040 cm^{-1} e 712 cm^{-1}), bem como as bandas D e G (mencionadas anteriormente), eram esperadas no espectro pré-explosão, semelhante ao observado para os explosivos ANFO e Emulsão. Entretanto, apenas sinais referentes ao grupo nitrato (semelhante ao espectro do explosivo ANFO) são observados (Figura 16b). O efeito de fluorescência, que suprime os sinais de interesse, não possibilita identificar bandas referentes à composição orgânica do explosivo. Esses sinais apresentam baixa intensidade e, portanto, podem ser facilmente confundidos com ruído. Não foi encontrado na literatura espectros Raman da lama explosiva para comparação.

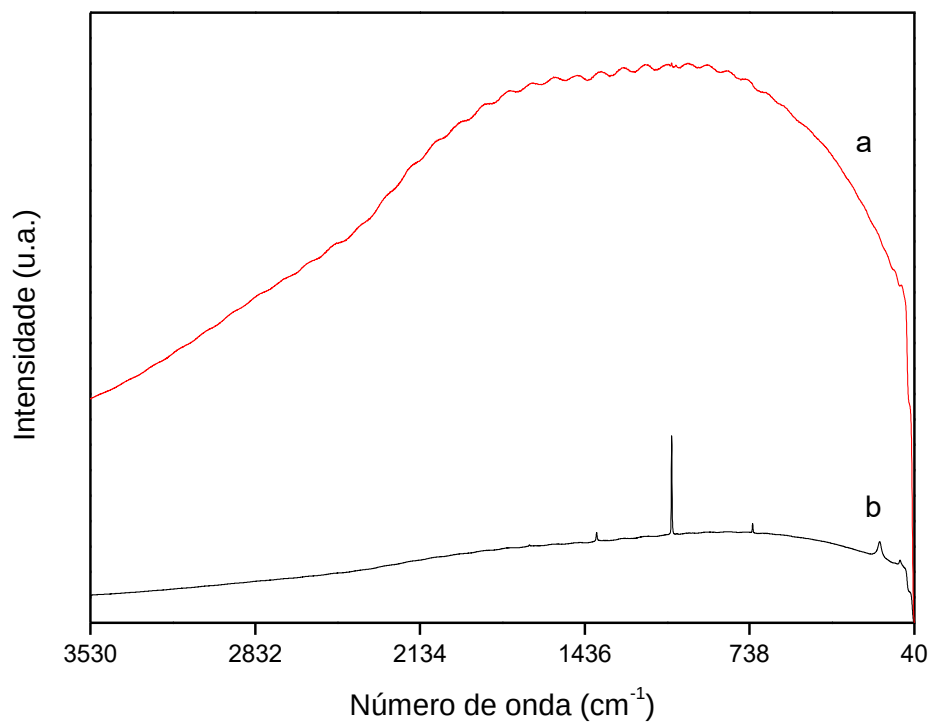


Figura 16. Espectro Raman de lama explosiva no pré-explosão.

5.4 – PETN

As amostras de PETN pré-explosão (esquerda) e pós-explosão (direita) coletadas durante treinamento do EAB-BOPE são apresentadas na Figura 17. O resíduo pós-explosão analisado encontrava-se aderido ao cordel detonante.



Figura 17. Amostra de PETN (esquerda) e resíduo de explosão de PETN (direita).

5.4.1 – Infravermelho – Pré-explosão e pós-explosão

São observadas duas bandas de deformação axial referentes aos grupos nitro e as ligações $C_{sp^3}-H$. Os sinais mais intensos observados no espectro são relativos a deformações dos grupos nitro (sinais entre 1600 cm^{-1} e 1300 cm^{-1}). Sinais pouco intensos são observados entre 3000 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} , referentes à deformação axial de $C_{sp^3}-H$, conforme apresentado na Figura 18a. No espectro pós-explosão, representado na Figura 18b, não foi observado alterações significativas no espectro, principalmente nos sinais relativos aos grupos nitro. Essa semelhança entre os espectros pode ser atribuída à região na qual foi coletado o resíduo pós-explosão. Bandas em 3693 cm^{-1} e 3618 cm^{-1} são observadas apenas no pós-explosão. Não foi encontrada correlação entre essas bandas e tabelas de correlação para bandas no infravermelho.

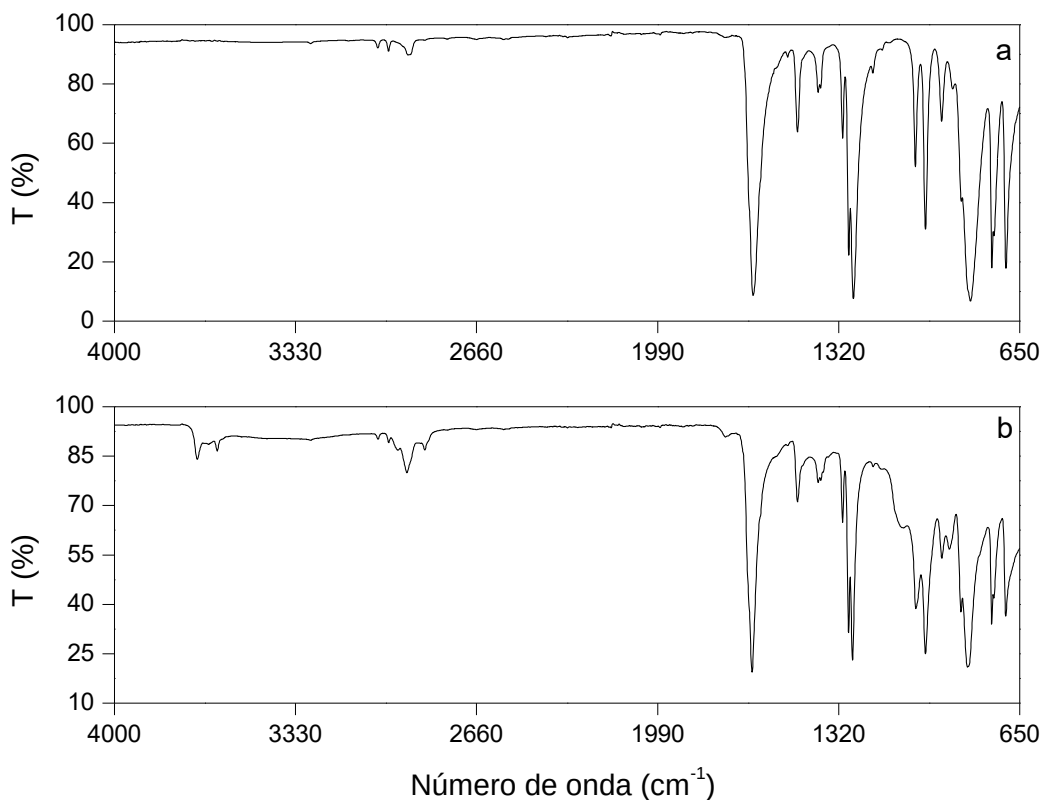
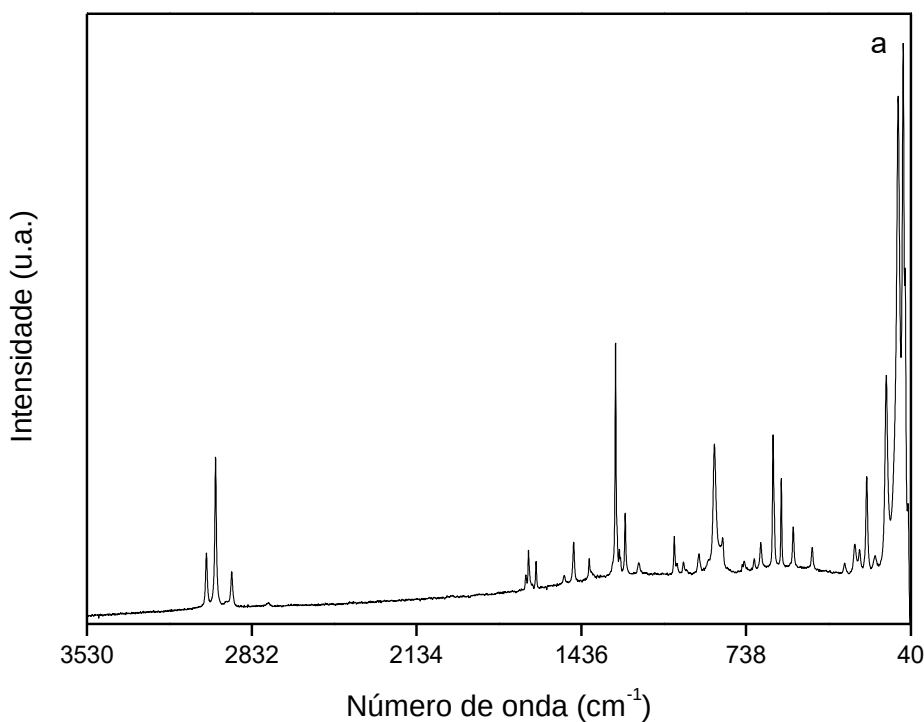


Figura 18. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) de PETN pré-explosão (a) e pós-explosão (b).

5.4.2 – Raman – Pré-explosão e pós-explosão

No espectro Raman pré-explosão (Figura 19a) são observados sinais característicos do explosivo PETN em 1290 cm^{-1} , 871 cm^{-1} e 622 cm^{-1} . Esses sinais são observados em espectros da literatura^{17; 21; 22}, o que reforça a veracidade dos dados espectrais. A correlação pode ser feita utilizando softwares específicos²¹. No espectro pós-explosão, duas situações foram observadas durante as análises. Em algumas coletas foi possível analisar o material e identificar as bandas D e G, referentes à parte carbonizada do resíduo, apresentado na Figura 19b. Nas demais análises, foi observado que o efeito de fluorescência predominou sobre os sinais, uma vez que os sinais foram suprimidos e nenhum deles pode ser observado ou caracterizado, conforme apresentado na Figura 19c. Analisando-se as Figura 19b e Figura 19c, verifica-se um problema com relação a amostragem, o qual pode ser atribuído ao processo de detonação pelo qual a amostra foi submetida.



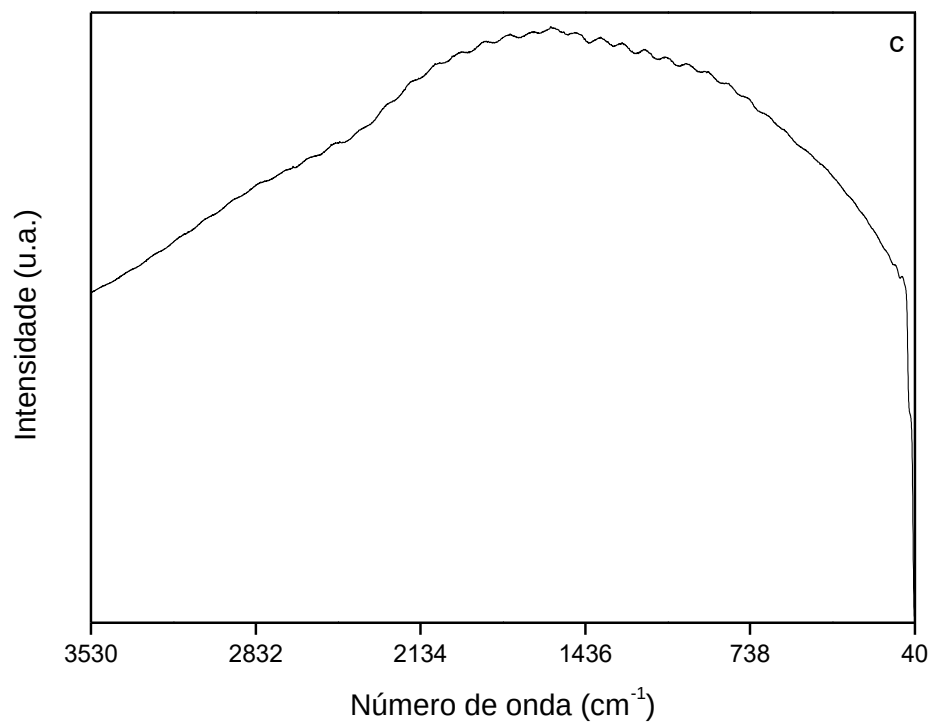
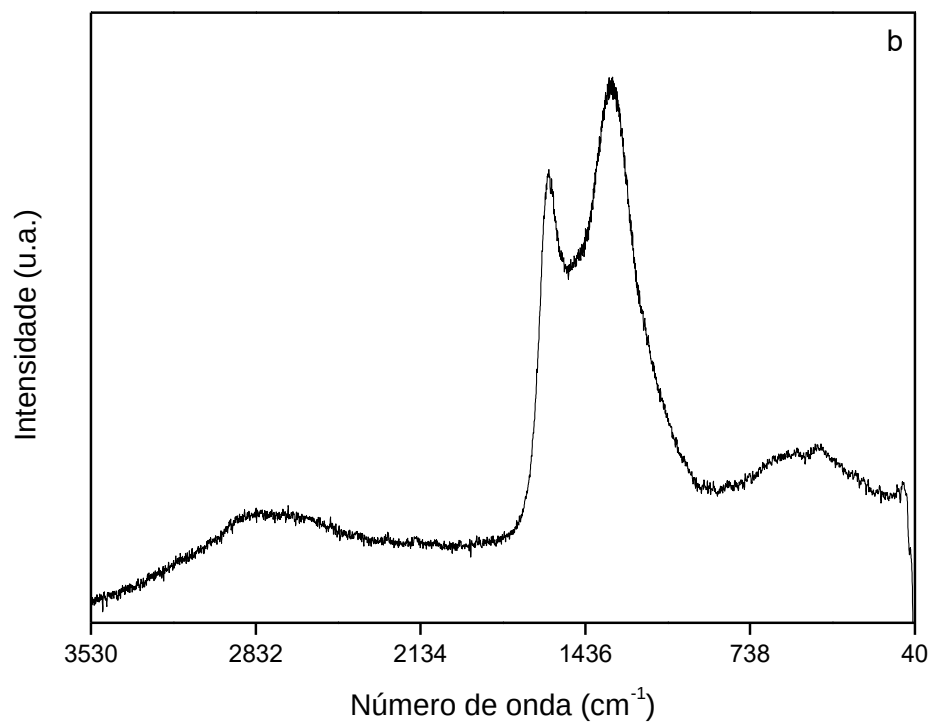


Figura 19. Espectro Raman do explosivo PETN no pré-explosão (a) e no pós-explosão (b,c).

5.5 – RDX

A amostra de RDX pré-explosão coletada com o EAB-BOPE encontra-se apresentada na Figura 20.

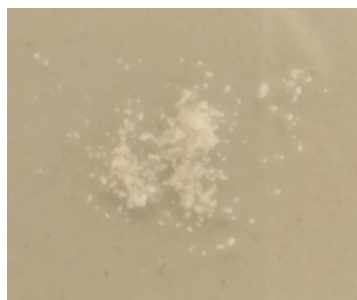


Figura 20. Amostra de RDX utilizada para as análises por IV e Raman.

5.5.1 – Infravermelho – Pré-explosão

A Figura 21 representa o espectro no infravermelho do RDX pré-explosão, onde são observadas duas bandas intensas de deformação axial de grupos nitro, tanto assimétrica quanto simétrica, na região entre 1580 cm^{-1} e 1320 cm^{-1} . Bandas de deformação axial de $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ também são observadas no espectro na região compreendida entre 3000 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} , bem como bandas abaixo de 1700 cm^{-1} referentes a deformações angulares. Apesar de apresentar grupos em comum, os espectros do PETN e do RDX diferem entre si. No espectro do RDX, são observados sinais em 1580 cm^{-1} , 1568 cm^{-1} , 1526 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} e 1346 cm^{-1} , referentes a deformações de C-H e N-O (vibrações do anel), os quais não são observados no espectro do PETN. Por outro lado, é observado um sinal em 2902 cm^{-1} no espectro do PETN, o qual não é observado no espectro do RDX.

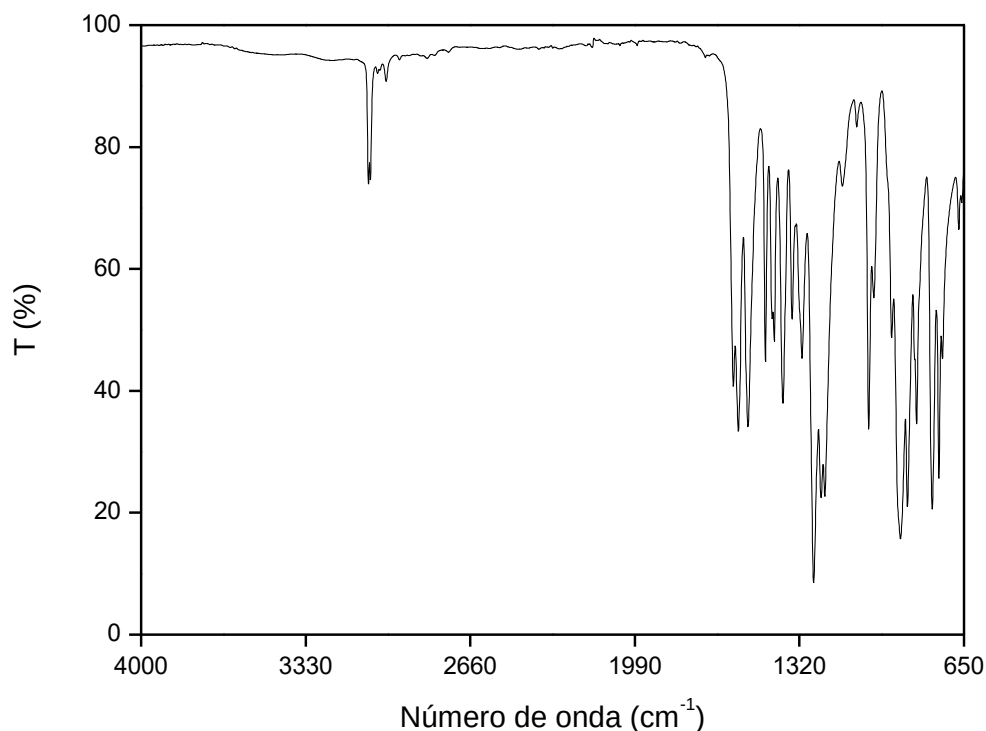


Figura 21. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) do explosivo RDX no pré-explosão.

5.5.2 – Raman – Pré-explosão

No espectro Raman pré-explosão (Figura 22) são observados sinais característicos do explosivo RDX, como os sinais em 1212 cm^{-1} , 1276 cm^{-1} e 1312 cm^{-1} (deformações axiais de grupo nitro). O sinal mais intenso observado em 884 cm^{-1} refere-se à deformação axial de C-N-C do anel. Além desses sinais, quatro bandas entre 2800 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} também são relatados na literatura^{20; 21}, o que reforça a veracidade dos dados espectrais. A correlação entre os sinais do espectro e as deformações correspondentes pode ser feita utilizando softwares específicos²¹.

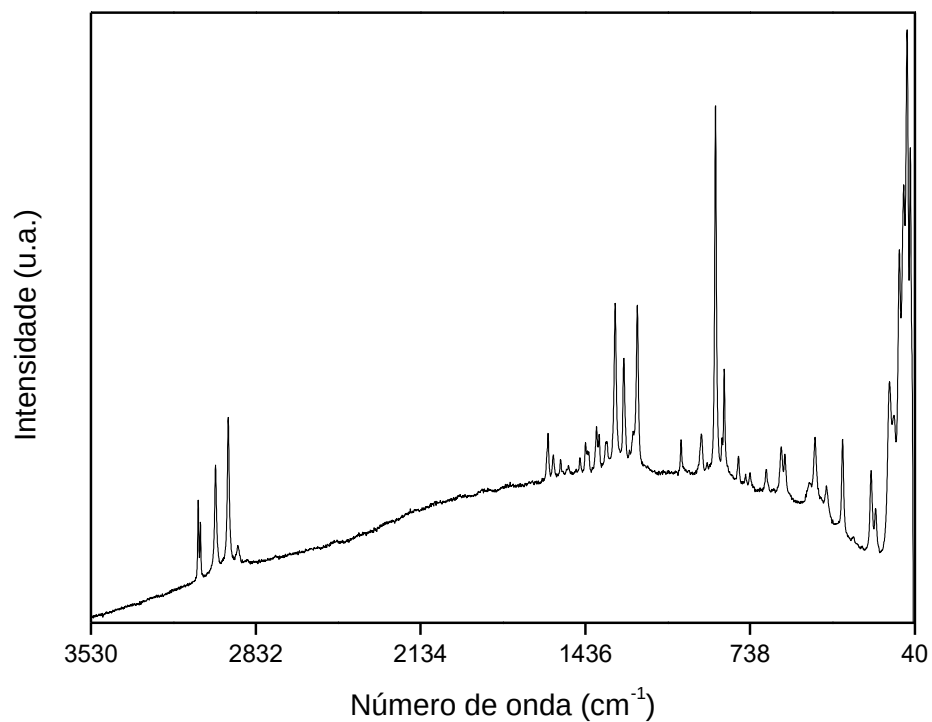


Figura 22. Espectro Raman de RDX no pré-explosão.

5.6 – C4

A amostra de C4 pré-explosão coletada com o EAB-BOPE encontra-se apresentada na Figura 23.

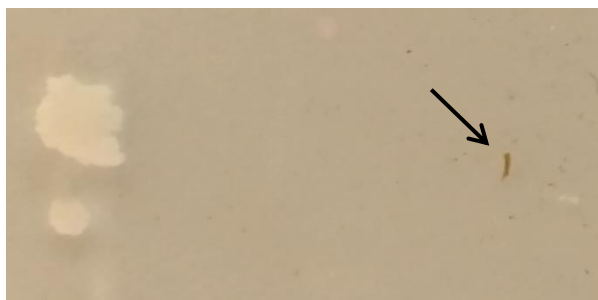


Figura 23. Amostra de C4 pré-explosão (esquerda) e resíduo de pós-explosão de C4 (direita).

5.6.1 – Infravermelho – Pré-explosão e pós-explosão

O C4 possui em sua composição, de forma majoritária, o explosivo RDX. Assim sendo, o espectro no infravermelho assemelha-se aquele obtido para esse alto explosivo. Entretanto, como sua composição é mais complexa do que apenas RDX, sinais referentes a outros constituintes também são observados no espectro, como o sinal entre 3000 e 2800 cm^{-1} , conforme apresentado na Figura 24a. No espectro pós-explosão desse explosivo, verifica-se a presença de uma banda intensa próxima a 1730 cm^{-1} , conforme apresentado na Figura 24b, relativo a uma banda de deformação axial de C=O (éster). Essa banda tem origem em algum dos componentes do C4 que não foi identificado no espectro pré-explosão. O sinal em 1159 cm^{-1} refere-se à deformação axial de O-C-C de grupo funcional éster. Além dessa banda de carbonila, bandas entre 3000 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} relativas à deformação de axial de $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ também são observadas, como no espectro pré-explosão.

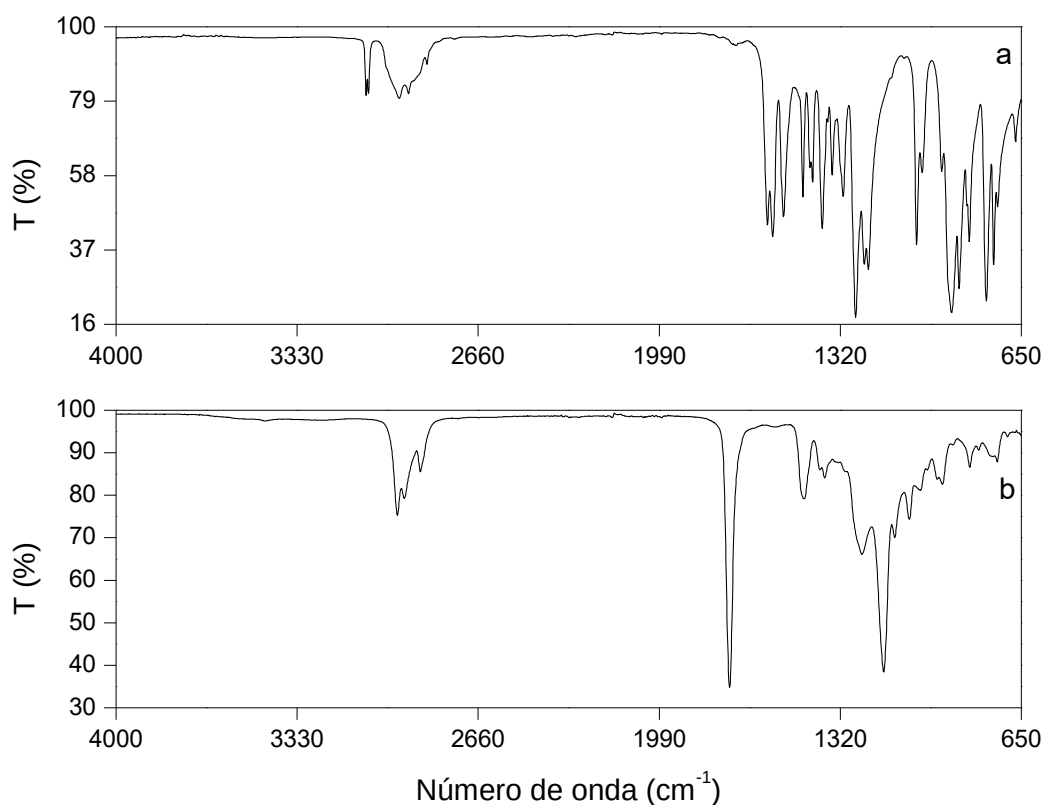


Figura 24. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) do explosivo C4 no pré-explosão (a) e no pós-explosão (b).

5.6.2 – Raman – Pré-explosão e pós-explosão

No espectro Raman pré-explosão (Figura 25) são observados sinais característicos do explosivo RDX. Sinais em 1212 cm^{-1} , 1276 cm^{-1} e 1312 cm^{-1} caracterizam o explosivo RDX, presente no C4. O sinal mais intenso observado em 884 cm^{-1} refere-se à deformação axial de C-N-C do anel. Além desses sinais, quatro bandas entre 2800 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} também são relatados na literatura^{20; 21}, o que reforça a veracidade dos dados espectrais. A correlação pode ser feita utilizando softwares específicos²¹.

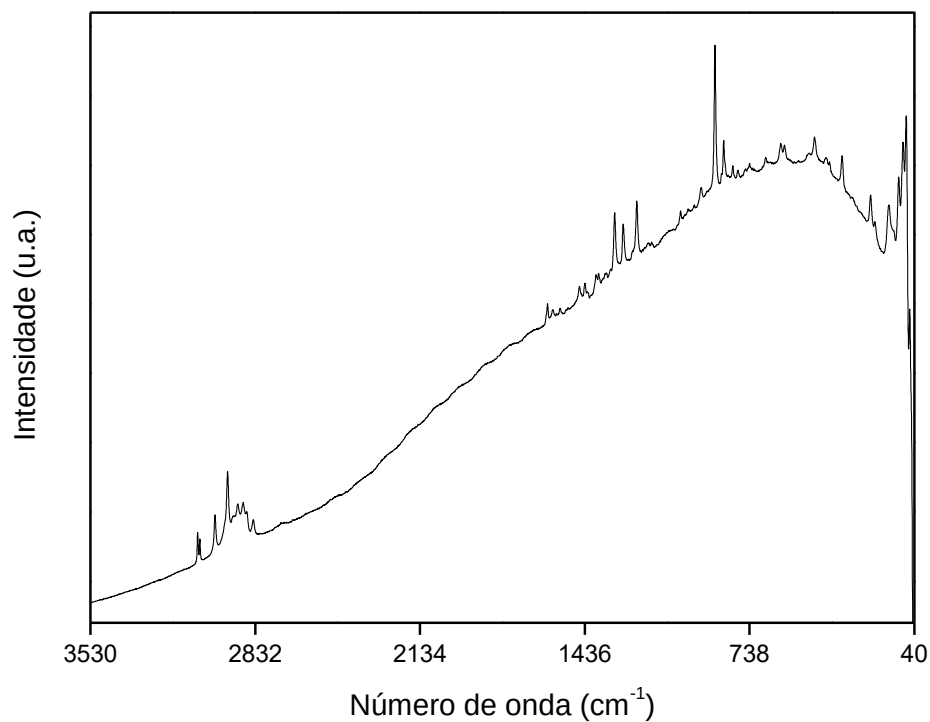


Figura 25. Espectro Raman de C4 no pré-explosão.

No espectro Raman pós-explosão foi possível identificar duas características do explosivo. Na Figura 26a, são observadas as bandas D e G, um possível indício de que o material analisado encontrava-se totalmente carbonizado. Por outro lado, na Figura 26b é possível identificar, além de bandas D e G desse material carbonizado, sinais referentes ao explosivo C4 não detonado.

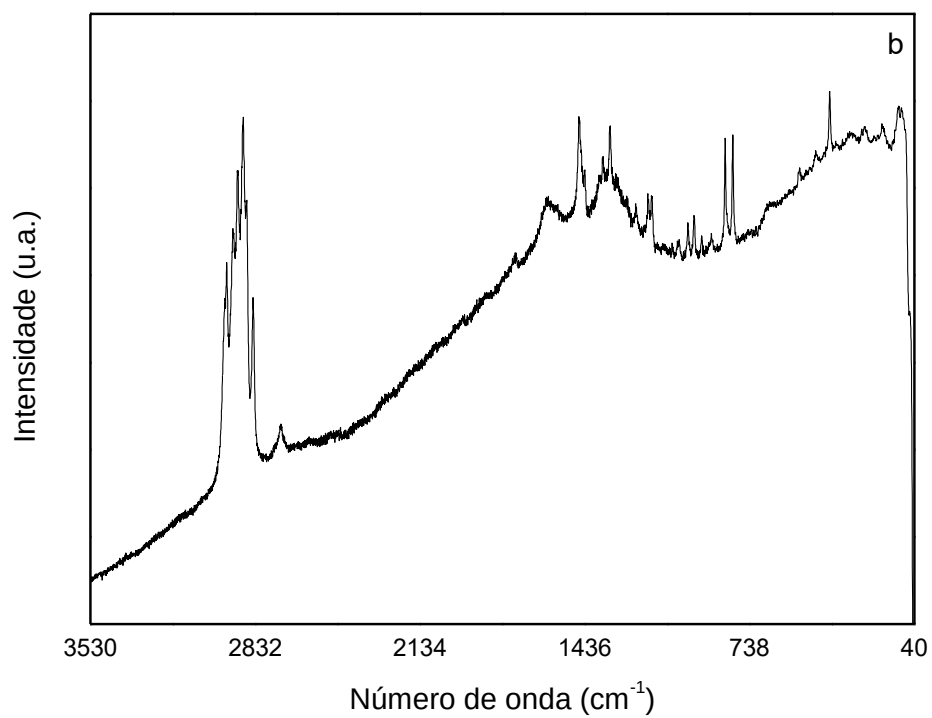
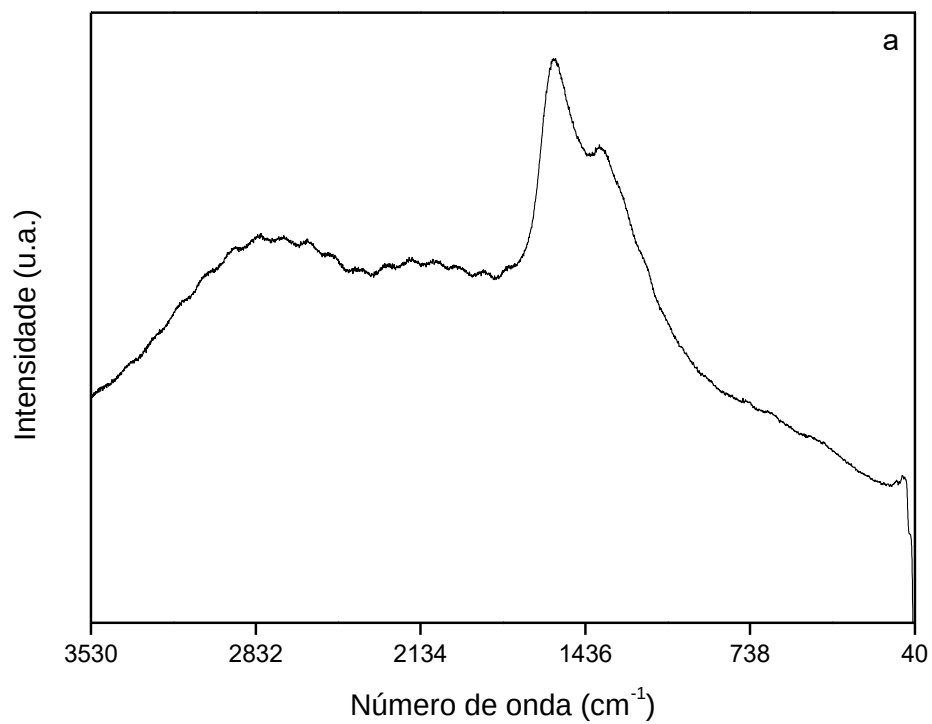


Figura 26. Espectros Raman de C4 no pós-explosão: (a) espectro com fortes características de compostos carbonizados e (b) espectro com vestígios do explosivo C4.

5.7 – SEMTEX

A amostra de SEMTEX 10 pré-explosão coletada com o EAB-BOPE encontra-se apresentada na Figura 27.



Figura 27. Amostra de SEMTEX 10 utilizada para as análises por IV e Raman.

5.7.1 – Infravermelho – Pré-explosão

Como o Semtex 10 é um explosivo plástico à base de PETN, espera-se observar sinais deste alto explosivo no espectro no infravermelho. A Figura 28 representa o espectro no infravermelho do explosivo Semtex no pré-explosão. Na prática, isso é observado, uma vez que são observadas duas bandas intensas de deformação axial de grupos nitro, tanto assimétrica quanto simétrica, na região entre 1580 cm^{-1} e 1280 cm^{-1} . A banda menos intensa registrada nessa região encontra-se deslocada em relação à faixa esperada. Isso pode ser explicado pela interação desses grupos nitro com outros compostos presentes na formulação do Semtex 10. Bandas de deformação axial de $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ também são observadas no espectro na região compreendida entre 3000 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} , bem como bandas abaixo de 1700 cm^{-1} referentes a deformações angulares.

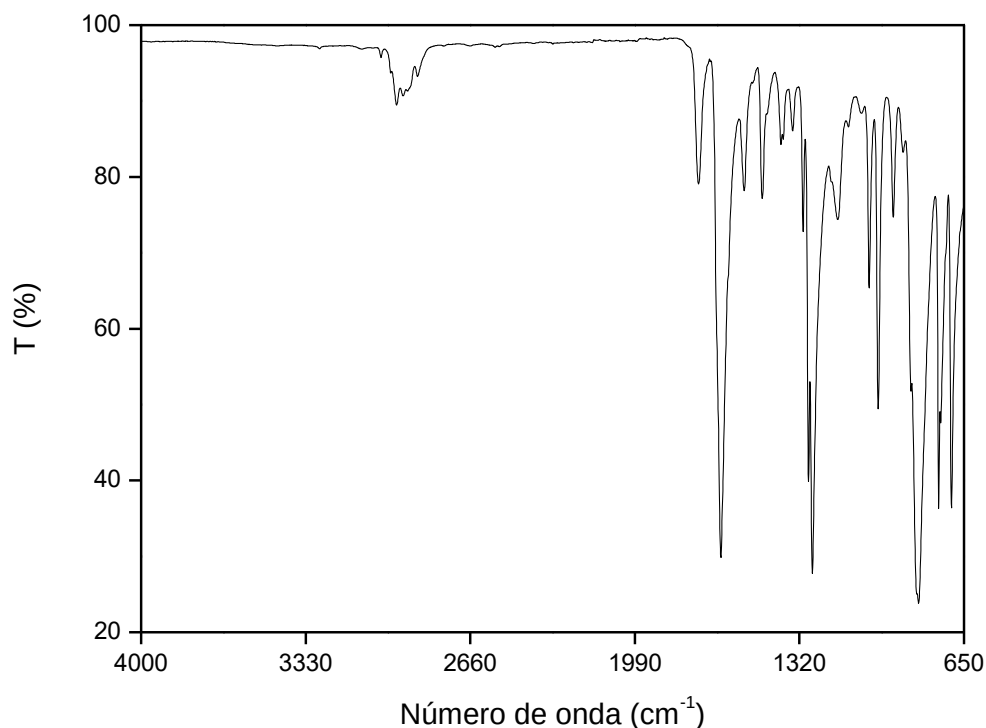


Figura 28. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) do explosivo SEMTEX 10 no pré-explosão.

5.7.2 – Raman – Pré-explosão

No espectro Raman pré-explosão (Figura 29) são observados sinais característicos do explosivo PETN, presente na composição do Semtex 10, principalmente na região de 1040 cm^{-1} referente a deformação de grupos nitratos. Esses sinais são observados em espectros da literatura para o Semtex⁷⁴, cuja composição majoritária é de PETN^{20; 21; 74}, o que reforça a veracidade dos dados espectrais. A correlação pode ser feita utilizando softwares específicos²¹. A identificação deste explosivo pode ser dificultada, em função dos componentes que o constituem (composição complexa), resultando em fluorescência no espectro Raman²⁴.

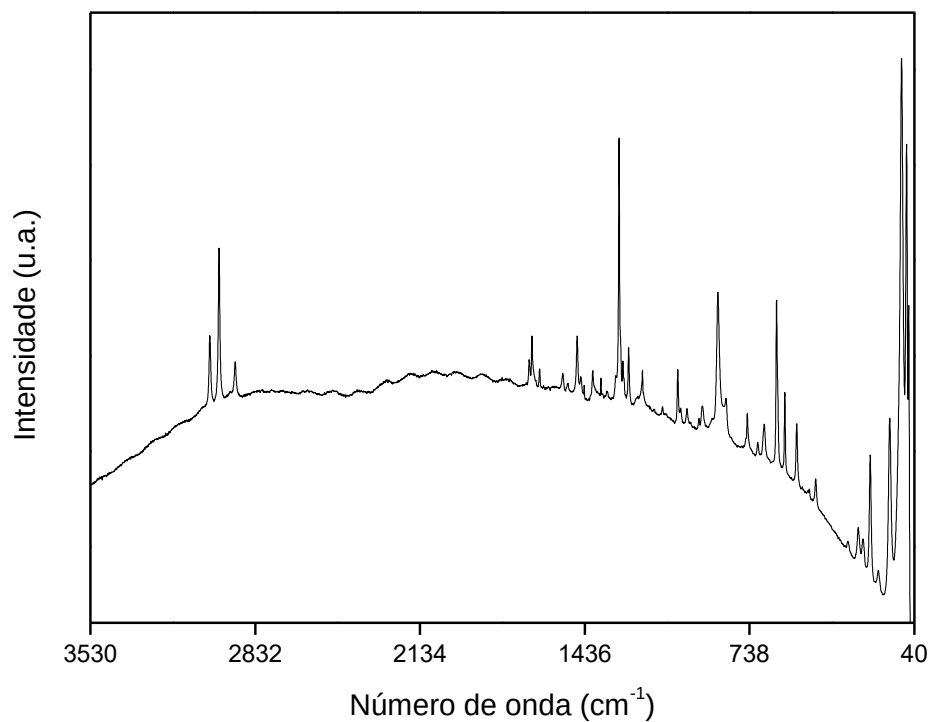


Figura 29. Espectro Raman de SEMTEX 10 no pré-explosão.

5.8 – TNT

A amostra de TNT pré-explosão coletada com o EAB-BOPE encontra-se apresentada na Figura 30.



Figura 30. Amostra de TNT utilizada para as análises por IV e Raman.

5.8.1 – Infravermelho – Pré-explosão

São observadas duas bandas de deformação axial de =C-H na região de 3080 cm^{-1} a 3010 cm^{-1} , bem como bandas de deformação axial C=C, assimétrica e simétrica, nas regiões de $1625\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ e $1590\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Bandas intensas de deformação axial de grupos nitro, tanto assimétrica quanto simétrica, são observadas na região entre 1580 cm^{-1} e 1320 cm^{-1} . Não é possível identificar no espectro o tipo de substituição do anel benzênico, muito menos a quantidade de substituintes nitro. Na região entre 720 cm^{-1} e 680 cm^{-1} é observado uma banda intensa relativa à deformação angular da ligação C=C. Essas informações encontram-se descritas na Figura 31.

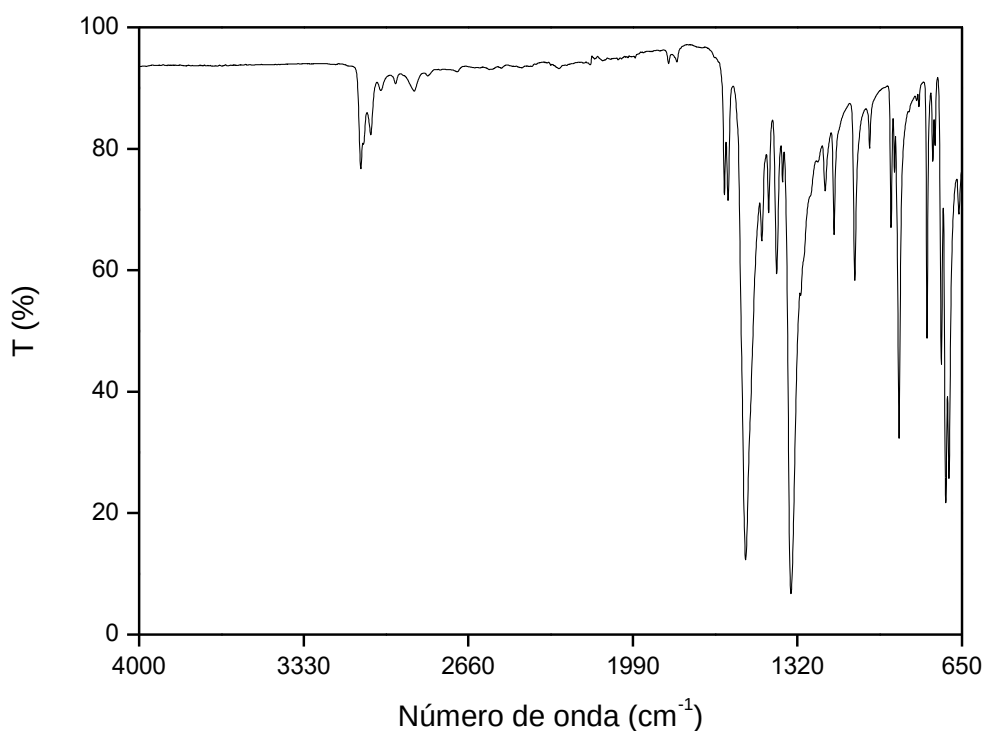


Figura 31. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) do explosivo TNT no pré-explosão.

5.8.2 – Raman – Pré-explosão

No espectro Raman pré-explosão do TNT (Figura 32) são observados os sinais em 1532 cm^{-1} , 1356 cm^{-1} (característico de deformação axial simétrica do TNT) e 822 cm^{-1} . Esses sinais são observados em espectros da literatura^{17; 21; 22}, o que reforça a veracidade dos dados espectrais. A correlação pode ser feita utilizando softwares específicos²¹.

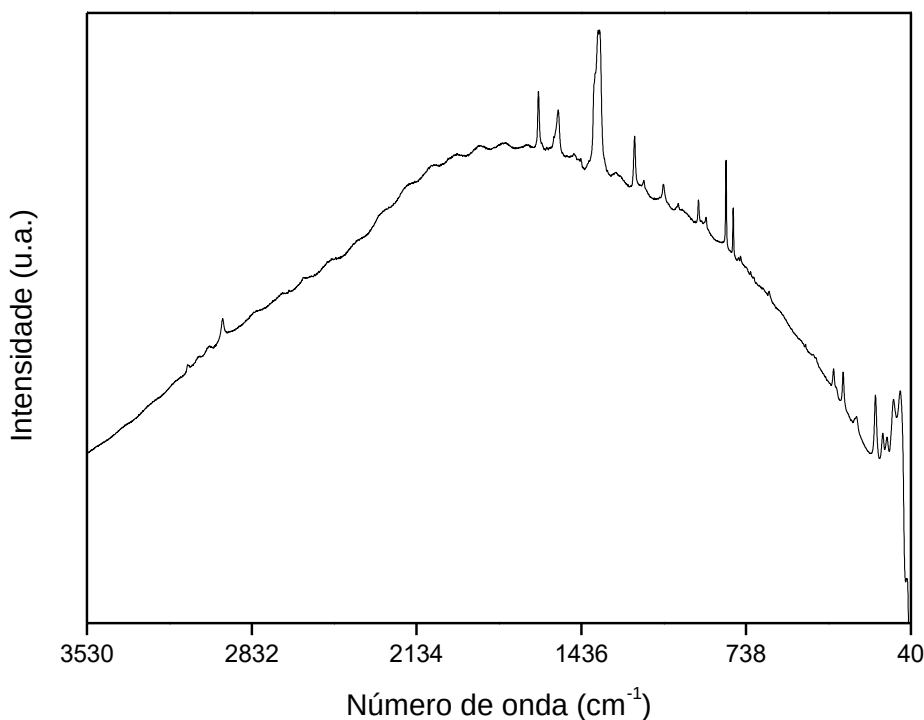


Figura 32. Espectro Raman do explosivo TNT no pré-explosão.

5.9 – Pentolite

A amostra de pentolite pré-explosão coletada com o EAB-BOPE encontra-se apresentada na Figura 33.



Figura 33. Amostra de pentolite utilizada para as análises por IV e Raman.

5.9.1 – Infravermelho – Pré-explosão

Em função de sua composição teórica ser de 50% de PETN e 50% de TNT, é esperado encontrar sinais referentes às deformações desses dois explosivos. Na Figura 34, são observadas duas bandas de deformação axial de =C-H na região de 3080 cm^{-1} a 3010 cm^{-1} , referentes ao TNT. Sinais pouco intensos são observados entre 3000 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} , referentes à deformação axial de $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ do PETN. Bandas intensas de deformação axial de grupos nitro, tanto assimétrica quanto simétrica, são observadas em 1530 cm^{-1} e 1347 cm^{-1} , respectivamente.

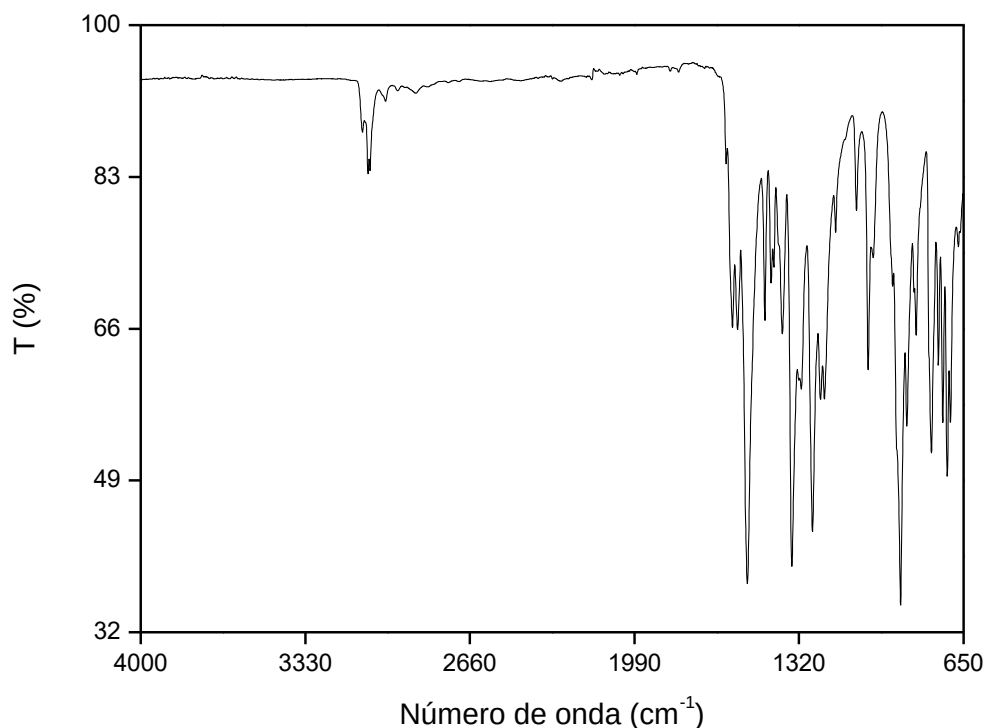


Figura 34. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) do explosivo Pentolite no pré-explosão.

5.9.2 – Raman – Pré-explosão

No espectro Raman da pentolite, apresentado na Figura 35, são observadas semelhanças com o espectro do TNT, em 1532 cm^{-1} , 1356 cm^{-1} (característico de deformação axial simétrica do TNT) e 822 cm^{-1} , porém os sinais possuem intensidades menores. Entretanto, não foi possível identificar os sinais correspondentes ao PETN em 1290 cm^{-1} , 871 cm^{-1} e 622 cm^{-1} .

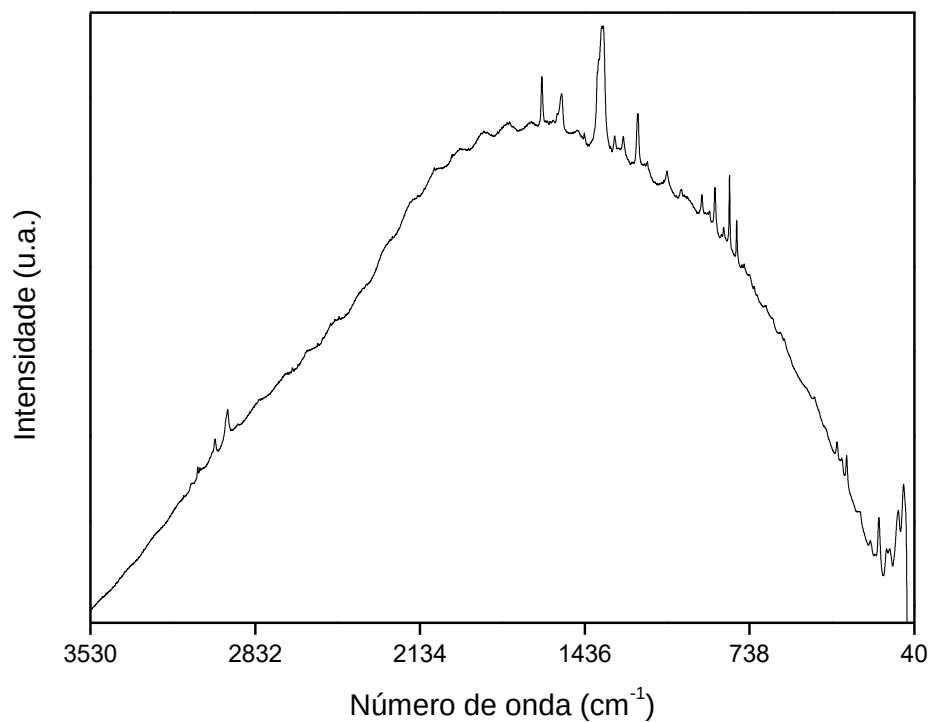


Figura 35. Espectro Raman do explosivo pentolite no pré-explosão.

5.10 – HMX

As amostras de HMX pré-explosão (esquerda) e pós-explosão (direita) coletadas durante treinamento do EAB-BOPE são apresentadas na Figura 36.

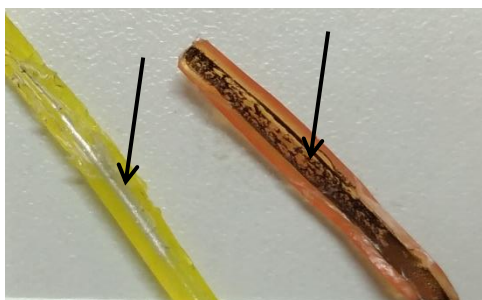


Figura 36. Amostra de HMX (esquerda) e resíduo de explosão de HMX (direita).

5.10.1 – Infravermelho – Pré-explosão e pós-explosão

No espectro no infravermelho obtido para o HMX, tanto no pré-explosão como no pós-explosão, é possível observar bandas de deformação de grupos $C_{sp^3}-H$, a região entre 3000 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} , conforme apresentado na Figura 37a e Figura 37b. Deformações referentes aos grupos nitro não são observadas. Segundo dados da literatura^{20; 21; 56}, uma quantidade maior de dados era esperado no espectro do explosivo puro. Possivelmente, a quantidade de amostra coletada do explosivo HMX não foi suficiente para identificar todos os sinais ou a presença de algum constituinte do tubo de choque pode ter interferido nos dados.

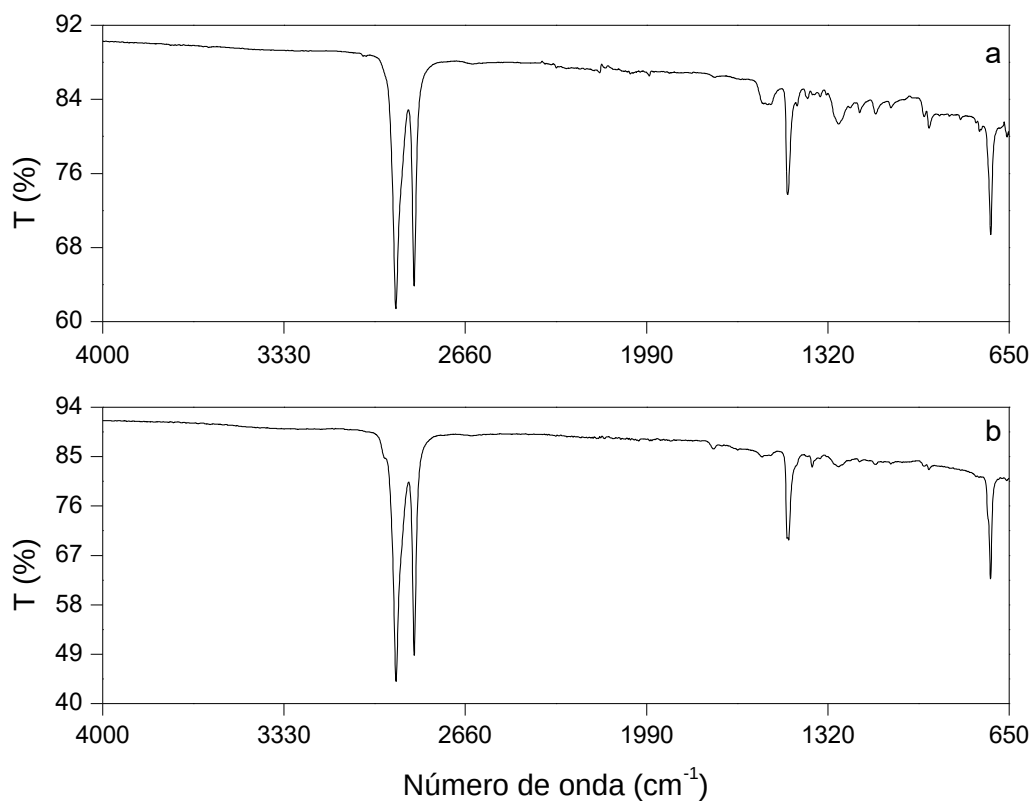


Figura 37. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) obtido para o explosivo HMX no pré-explosão (a) e no pós-explosão (b).

5.10.2 – Raman – Pré-explosão e pós-explosão

No espectro Raman do explosivo HMX no pré-explosão, muitos sinais são observados, diferentemente dos espectros no infravermelho, conforme disposto na Figura 38a. Os sinais localizados na região de impressão digital (1400 cm^{-1} a 800 cm^{-1}) são referentes aos grupos nitro (NO_2) e às ligações C-H, C-N e N-N. Sinais localizados entre 3000 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} são atribuídos às deformações axiais de $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$. A correspondência exata pode ser realizada através de softwares específicos para tal finalidade. Apesar disso, os dados obtidos são semelhantes àqueles encontrados na literatura²¹. Por outro lado, o espectro Raman no pós-explosão (Figura 38b) também apresentou o efeito de fluorescência, não sendo possível identificar os sinais. Entretanto, é possível identificar uma tendência no espectro em relação às bandas D e G.

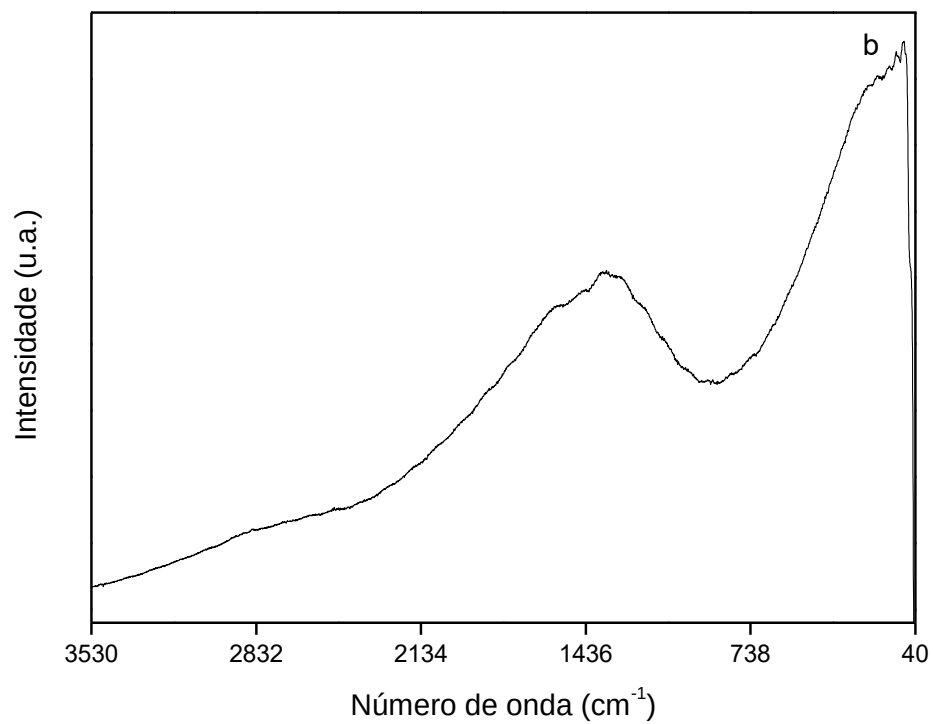
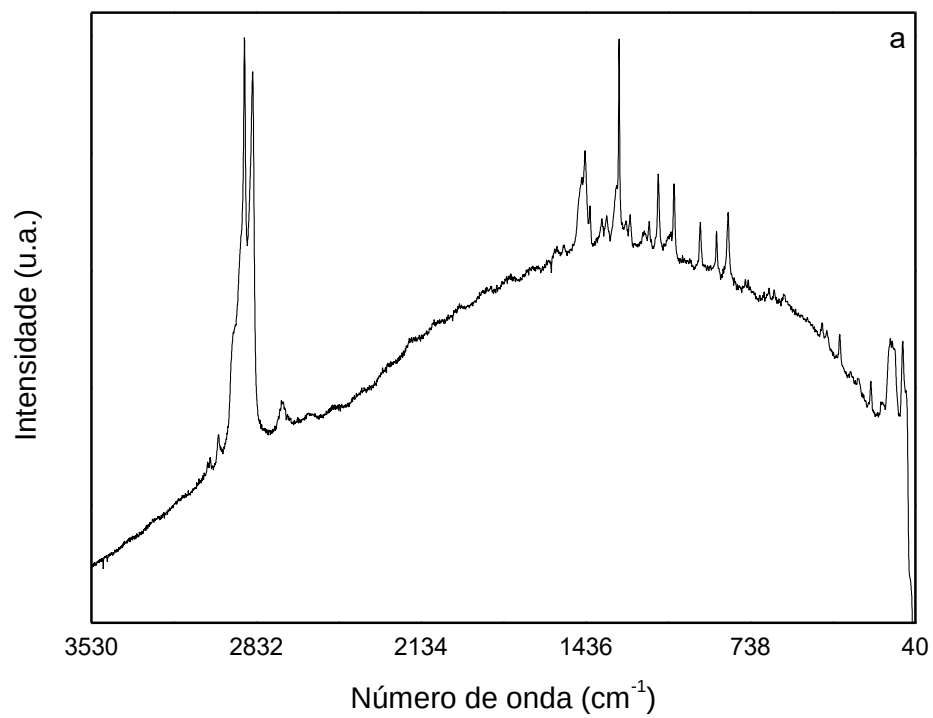


Figura 38. Espectro Raman do explosivo HMX no pré-explosão (a) e no pós-explosão (b).

5.11 – Pólvora Negra

As amostras de pólvora negra pré-explosão (esquerda) e pós-explosão (direita) coletadas durante treinamento do EAB-BOPE são apresentadas na Figura 39. A pólvora negra utilizada para as análises foi extraída do interior do estopim.



Figura 39. Amostra de pólvora negra (esquerda) e resíduo de explosão de pólvora negra (direita).

5.11.1 – Infravermelho – Pré-explosão e pós-explosão

Na análise por FTIR-ATR, observou-se a banda característica do grupo NO_3^- antes da detonação (N-O , 1370 cm^{-1} e 823 cm^{-1}), conforme apresentado na Figura 40a. Essa banda também foi observada no espectro da amostra pós-explosão, entretanto sua intensidade encontra-se reduzida, conforme apresentado na Figura 40b. Bandas entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ (deformação de $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$) são observadas no pós-explosão, apesar de pouco intensas, referentes ao produto carbonizado. Além disso, bandas de deformação em 1622 cm^{-1} , 1107 cm^{-1} , 831 cm^{-1} e 701 cm^{-1} não são observadas no espectro pré-explosão e aparecem no espectro do pós-explosão desse explosivo.

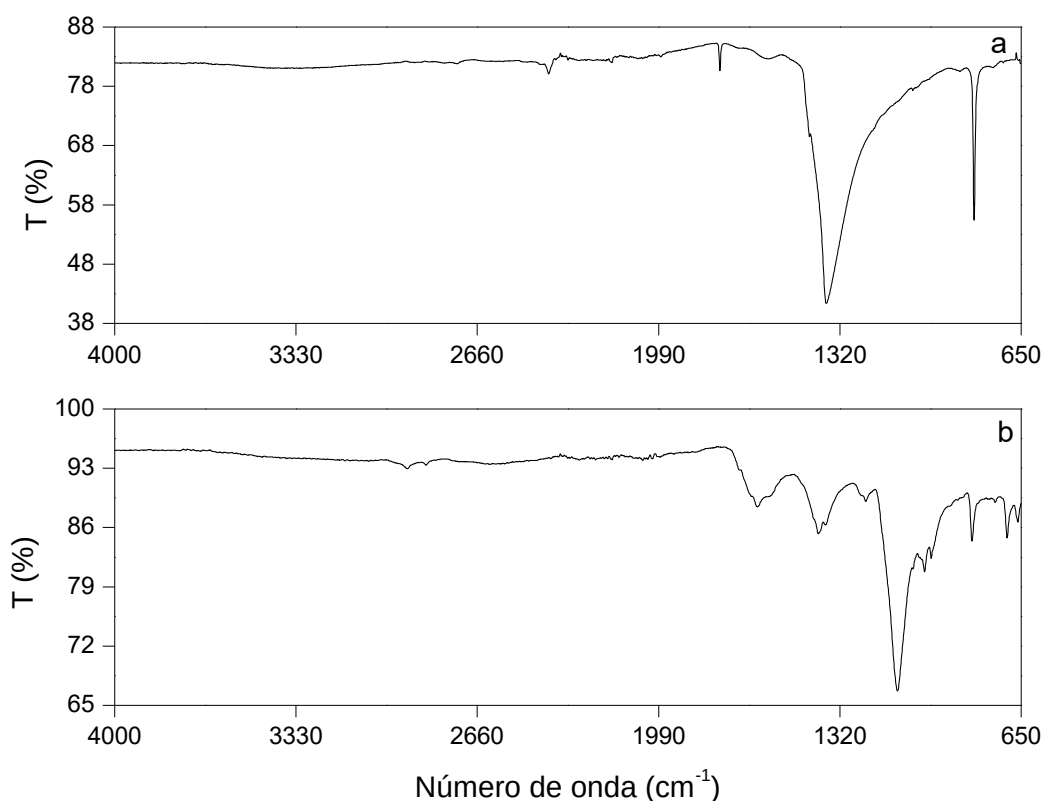


Figura 40. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) do explosivo pólvora negra pré-explosão (a) e pós-explosão (b).

5.11.2 – Raman – Pré-explosão e pós-explosão

Na análise por Raman, os espectros se diferem quanto à presença das bandas em 1046 cm^{-1} e 712 cm^{-1} , referentes à deformação do grupo nitrato (pré-explosão) e da banda em 785 cm^{-1} , referente à deformação axial de enxofre (bandas presentes no espectro pré-explosão e ausentes no espectro pós-explosão) e quanto às intensidades das bandas D ($\sim 1440\text{ cm}^{-1}$) e G ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$), no pré e pós-explosão, referentes a estruturas carbônicas amorfas (C_{sp3}) e planares (C_{sp2}), respectivamente. A mudança nas intensidades das bandas D e G encontram-se relacionadas com a mudança na composição da amostra, ou seja, a quantidade de amostra com aspecto amorfo (material carbonizado) aumenta após a deflagração da pólvora no estopim. Os dados são apresentados na Figura 41a e Figura 41b.

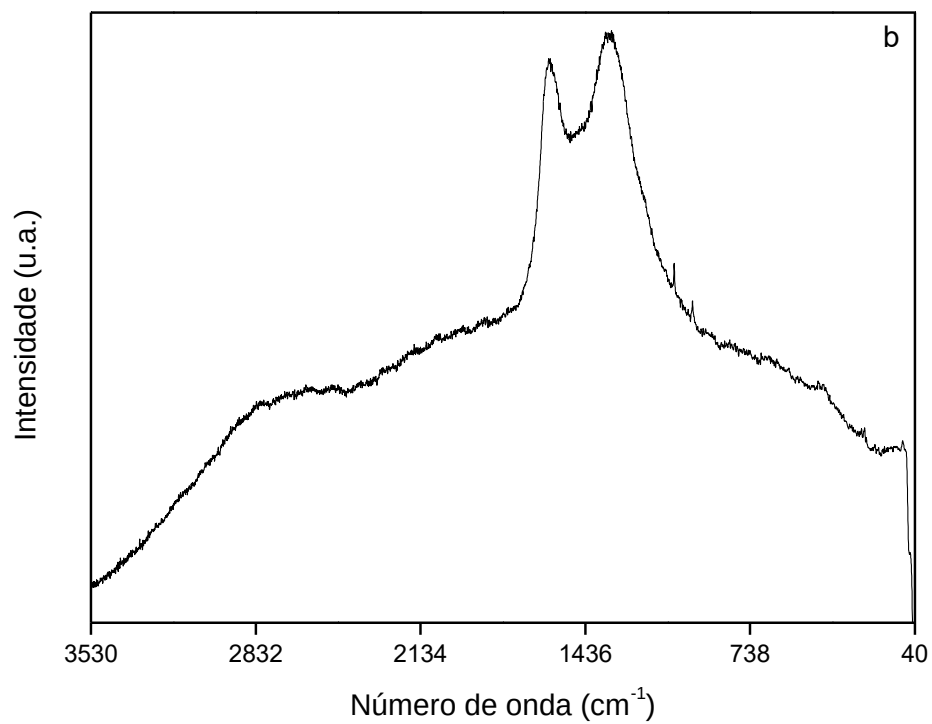
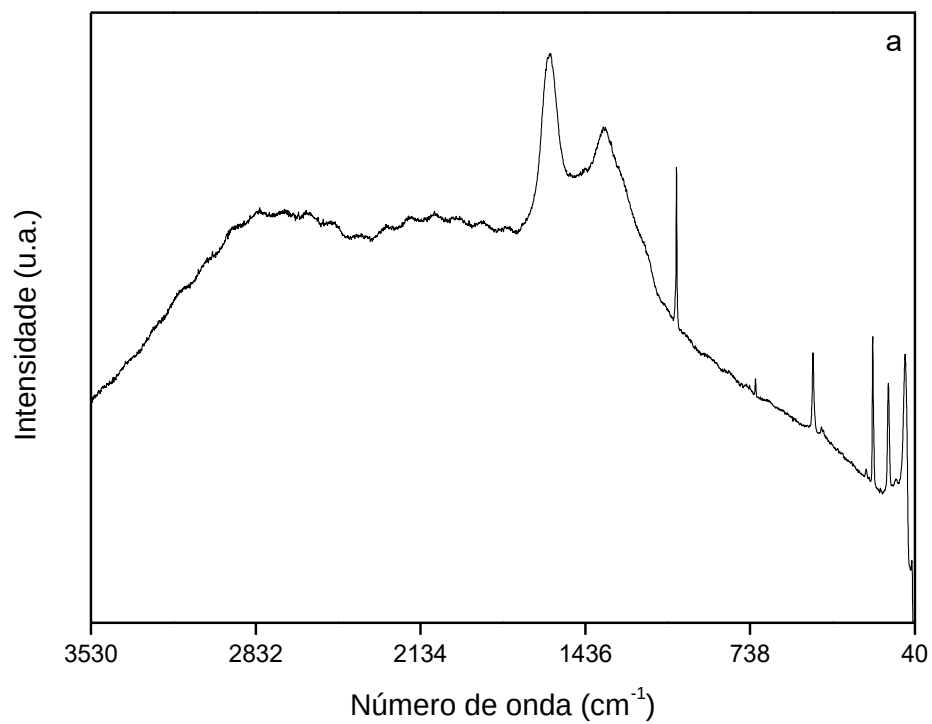


Figura 41. Espectro Raman do explosivo polvora negra no pré-explosão (a) e no pós-explosão (b).

6 – Aplicação do Método Analítico

Nesta etapa do trabalho foram realizados testes para identificar resíduos e/ou vestígios de compostos explosivos em amostras cedidas pelo Instituto de Criminalística da Polícia Civil de Minas Gerais, como parte fundamental para a aplicação do método proposto neste trabalho.

6.1 – Ocorrência

No dia 03 de dezembro de 2016 foram apreendidos em Divinópolis dois suspeitos de envolvimento no ataque a um caixa eletrônico, utilizando explosivos, no interior de um supermercado na cidade de Perdigoão. Foram apreendidas, com os suspeitos, diversas cédulas com marcas aparentemente de pólvora^{75; 76}, conforme apresentado na Figura 42a. O interior do estabelecimento atacado ficou bastante danificado^{75; 76}, conforme apresentado na Figura 42b. Na casa dos suspeitos foram encontradas 138 cédulas de R\$ 10,00 (dez reais) e uma de R\$ 2,00 (dois reais), totalizando R\$ 1382,00 (um mil trezentos e oitenta e dois reais). Estas exalavam odor de pólvora e grande parte delas apresentavam as extremidades escurecidas, possivelmente por resíduo de pólvora. Foram encontradas, com um dos suspeitos, duas cédulas de R\$ 100,00 com odor e marcas semelhantes às de R\$ 10,00. Em uma loja na qual os suspeitos realizaram compras, foi informado por uma vendedora que os suspeitos utilizaram cédulas de R\$ 20,00 e R\$ 50,00, as quais não puderam ser identificadas uma vez que haviam se misturado com outras cédulas⁷⁵.



Figura 42. Imagens cedidas pela Polícia Militar: (a) Cédulas de dinheiro e outros itens apreendidos; (b) interior de supermercado destruído no ataque ao caixa eletrônico.

6.2 – Procedimento

Algumas cédulas apreendidas na ocorrência foram cedidas pela Divisão de Laboratório do Instituto de Criminalística da Polícia Civil de Minas Gerais. Foram selecionadas aleatoriamente cinco cédulas de R\$ 10,00 (dez reais), três cédulas de R\$ 20,00 (vinte reais), três cédulas de R\$ 50,00 (cinquenta reais) e duas cédulas de R\$ 100,00 (cem reais) apreendidas, conforme apresentado na Figura 43. Na Tabela 4 são apresentados os códigos referentes a essas cédulas.



Figura 43. Cédulas apreendidas que foram selecionadas para as análises. São apresentadas a frente (esquerda) e o verso (direita) das cédulas.

Tabela 4. Identificação das cédulas analisadas.

Amostra	Valor da cédula	Código	Amostra	Valor da cédula	Código
01	R\$ 10,00	BG044389368	08	R\$ 20,00	AD006201169
02	R\$ 10,00	AH017724252	09	R\$ 50,00	E1133083553A
03	R\$ 10,00	CH004457413	10	R\$ 50,00	E5899015041A
04	R\$ 10,00	CH036226453	11	R\$ 50,00	E5473024496A
05	R\$ 10,00	AH056587968	12	R\$ 100,00	DF010172607
06	R\$ 20,00	C7728011159A	13	R\$ 100,00	EG016008238
07	R\$ 20,00	AD059314313			

Foi realizado um exame visual preliminar, para identificar possíveis resíduos nas cédulas acima. Na amostra 01 foi identificada a maior quantidade de resíduos, no verso da cédula no canto inferior esquerdo, conforme indicado na Figura 44.



Figura 44. Resíduo de explosivo encontrado na cédula de R\$ 10,00 (amostra 01).

Nas demais cédulas, foi observado apenas que as bordas se encontram levemente escurecidas, conforme informado no boletim de ocorrência pelos peritos. Portanto, a análise teve início com a amostra 01 e, caso fosse identificado sinal nessa região, o método seria posteriormente aplicado às demais cédulas.

Os parâmetros utilizados para as análises por FTIR-ATR e Raman foram os mesmos adotados para as amostras dos explosivos e dos resíduos. Nas análises por FTIR-ATR, faixa espectral de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , coleta de 16 espectros por coleta, medidor de força ajustado para próximo de 100, resolução espectral de $4,0\text{ cm}^{-1}$ e LiTaO_3 de CCD. Nas análises por Raman, laser de 633 nm , potência de $2,00\text{ mW}$, objetiva de $50\times$, abertura da lente de $50\times 100\text{ nm}$, tempo de exposição de 5

segundos e 5 coadições, faixa espectral de 3530 cm^{-1} a 40 cm^{-1} , resolução espectral de $3\text{-}5\text{ cm}^{-1}$ e detector de CCD.

6.3 – Análise dos Resultados

Os resultados obtidos nas análises por infravermelho e por Raman encontram-se descritos a seguir.

6.3.1 – Análise por espectroscopia no Infravermelho

No espectro infravermelho (Figura 45) da região apresentada na Figura 44 foram identificadas bandas em 1412 cm^{-1} e em 1100 cm^{-1} que são correspondentes ao espectro pós-explosão da pólvora negra (Figura 40b). Esses sinais não são observados nos espectros de infravermelho do ANFO e da Emulsão, explosivos que são comumente utilizados nesses incidentes, o que evidencia o não uso deles nesse caso. Essas bandas não foram identificadas no espectro de uma cédula de mesmo valor e que não estava relacionada ao caso, analisando-se a mesma região da nota. Isso é uma evidência que corrobora para que o explosivo pólvora negra tenha sido utilizado na ocorrência, assim como foi informado pelos peritos.

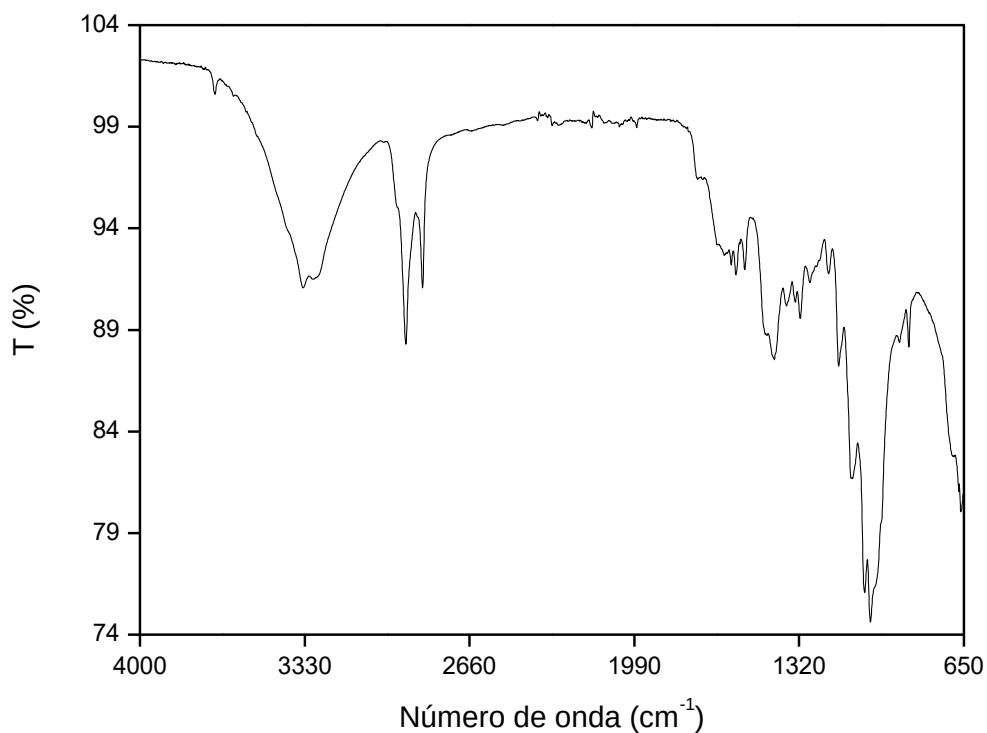


Figura 45. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) da cédula de R\$ 10,00, obtido na região apresentada na Figura 44.

Comparando o espectro da cédula em avaliação (amostra 01) com o espectro de resíduo de pólvora negra (Figura 40b) e com o espectro de uma cédula de R\$ 10,00 (dez reais) sem relação com o evento e não contaminada (branco), foi possível identificar um sinal semelhante com o espectro da pólvora, e que não é observado no espectro da cédula “banca”, conforme apresentado na Figura 46.

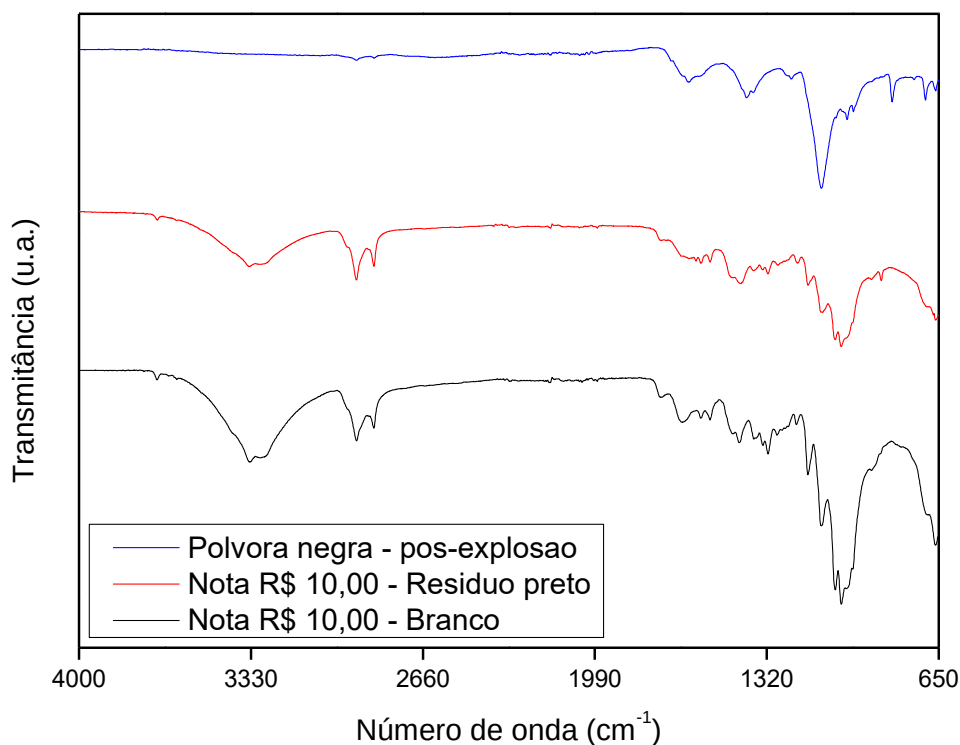


Figura 46. Espectro no infravermelho (com módulo ATR) da cédula contaminada, da cédula não contaminada e do resíduo de pólvora negra.

6.3.2 – Análise por espectroscopia Raman

No espectro Raman não foi possível identificar sinais que podem ser vinculados a algum dos explosivos anteriormente estudados, conforme apresentado na Figura 47. O efeito de fluorescência, originado possivelmente em função da complexidade da amostra, impossibilita identificar sinais que foram observados na Figura 41b. É importante destacar que as intensidades relativas obtidas nessas duas figuras são diferentes, sendo a do espectro Raman pós-explosão de pólvora negra menos intensa. Possivelmente, esse fator contribui para essa diferença na visualização.

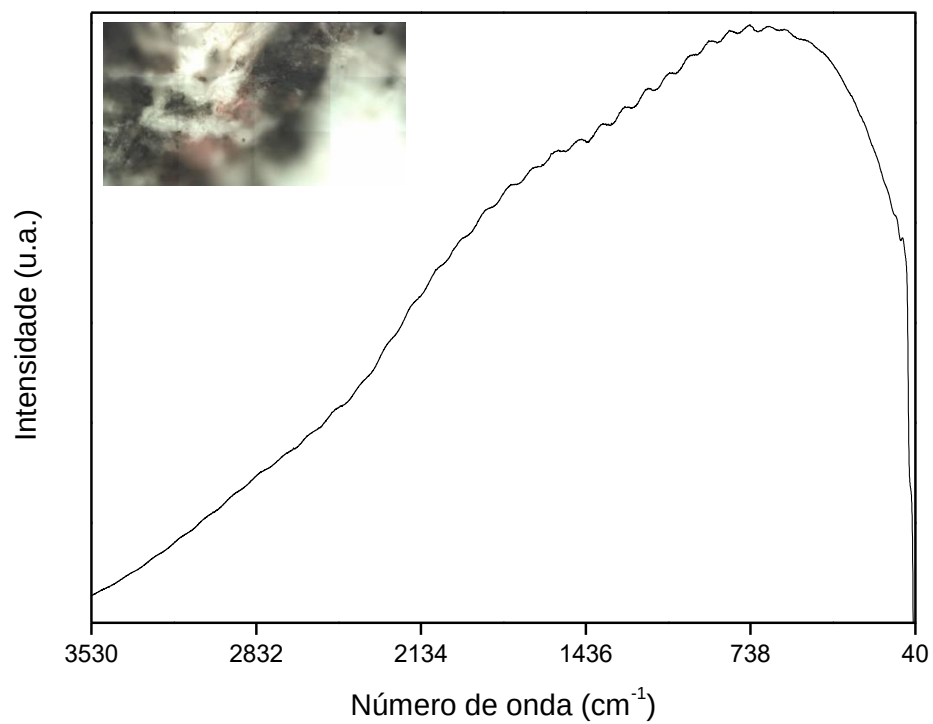


Figura 47. Espectro Raman da cédula de R\$10,00 (amostra 01) avaliada no pós-explosão da região indicada na Figura 44.

7 – CONCLUSÃO

A identificação dos explosivos utilizando técnicas espectroscópicas apresentou resultados positivos para os explosivos puros e misturas, bem como resultados promissores para os vestígios coletados no pós-explosão. Os espectros no infravermelho e no Raman para os explosivos puros foram compatíveis com dados da literatura. Em relação aos explosivos do tipo ANFO, os espectros no infravermelho não foram 100% compatíveis com espectros da literatura, uma vez que a composição do óleo combustível utilizado para fabricar este explosivo se difere conforme região onde ele foi produzido/adquirido. Isso interfere nos sinais, em relação à posição e à intensidade, dos componentes orgânicos no espectro.

Os espectros dos resíduos dos explosivos, analisados por espectroscopia Raman, não apresentaram resultados satisfatórios em função de limitações da técnica, como a fluorescência, uma vez que o material coletado possui composição complexa. Vale ressaltar que na literatura não foram encontrados espectros dos resíduos dos explosivos no pós-explosão (são apresentados apenas traços/vestígios dos materiais explosivos puros), tanto para as análises por infravermelho quanto por Raman. Portanto, a confiabilidade dos dados espectrais encontra-se relacionada a reprodutibilidade dos resultados das análises.

As amostras dos explosivos foram armazenadas e analisadas no período compreendido entre abril e dezembro (nove meses) e verificou-se que as amostras permaneceram estáveis e não se degradaram ou se decompuseram ao longo dessa faixa de tempo, tanto para os explosivos puros e as misturas explosivas quanto para os resíduos pós-explosão.

As coletas com swab e fita adesiva possibilitaram a extração de parte dos resíduos gerados após explosão nas superfícies dos artefatos explosivos. Entretanto, essas técnicas não apresentaram a mesma eficiência para as duas técnicas espectroscópicas. No caso do swab, a coleta com posterior solubilização dos resíduos apresentou resultados positivos quando analisados por infravermelho, enquanto que para o Raman, não foi possível identificar os sinais nos espectros pós-explosão. Assim, as análises dos materiais coletados com swab foram realizadas

preferencialmente no equipamento do infravermelho. Por outro lado, a coleta com fita adesiva apresentou resultados satisfatórios quando a análise foi realizada no equipamento Raman, uma vez que o material particulado foi coletado conforme se encontrava disposto na superfície do artefato explosivo, o que facilita a focalização dessas partículas no equipamento Raman com o auxílio do microscópio. Em relação as análises dos materiais coletados com fita no infravermelho, não foram identificados sinais referentes aos resíduos, uma vez que o efeito de matriz da fita adesiva foi predominante. Assim, as duas técnicas são eficientes para analisar quantidades mínimas de amostra.

As técnicas analíticas utilizadas nas análises, além de possuírem suas limitações (quantidade de amostra necessária para análise, no caso do equipamento FTIR-ATR, e fluorescência, no caso do equipamento Raman, por exemplo), utilizam princípios distintos para excitar o material de análise. Apesar disso, a espectroscopia na região do infravermelho (com transformada de Fourier e módulo de reflectância total atenuada) e a espectroscopia Raman (acoplada a microscópio) apresentaram resultados complementares e satisfatórios quanto à identificação e caracterização dos explosivos. Com relação aos resíduos pós-explosão, apenas a FTIR-ATR apresentou resultados satisfatórios, ainda que os sinais não sejam intensos e facilmente identificados. Vale ressaltar que não foi possível diferenciar os resíduos de explosão pela espectroscopia Raman, uma vez que os sinais não apresentavam intensidade suficiente para classificá-lo como um sinal.

Nos testes realizados com amostras reais foi possível identificar uma correlação com espectro do explosivo pólvora negra utilizado no incidente, em uma das notas que apresentava, visualmente, maior teor do explosivo. Entretanto, nas análises das demais cédulas, não foi possível identificar quantidades significativas do explosivo, tanto no procedimento de solubilização com o swab para as análises por IV, quanto nas coletas por fita nas análises por Raman. Com base nisso, aprimoramentos são necessários para melhorar a detecção a níveis traço de resíduos de explosão. Apesar dessas limitações, o método demonstrou ser aplicável para a identificação de resíduos de explosivos.

As técnicas espectroscópicas vibracionais apresentaram avanços consideráveis nos últimos anos como o desenvolvimento de equipamentos portáteis

para uso em campo, bem como a possibilidade operar alguns equipamentos de forma remota. Fornecem suporte a outras técnicas laboratoriais, como as técnicas cromatográficas. Outro aspecto que se destaca é a criação de bancos de dados, apesar de pagos em sua grande maioria, que auxiliam na comparação de espectros de amostras de origem duvidosa na área forense, por exemplo. O uso de ferramentas estatísticas, como a quimiometria, podem ser utilizadas para complementar os dados espectrais. Além disso, o desenvolvimento da espectroscopia de imagem e da SERS, principalmente com aplicação no âmbito forense, constituem ferramentas de suma importância para aprimorar os resultados.

8 – REFERÊNCIAS

- 1 CONTRASP. SEEVISSP. 2016. Disponível em: < <http://seevissp.org.br/noticias/noticia-do-sindicato/contrasp-divulga-pesquisa-nacional-de-ataques-a-bancos-2/> >. Acesso em: 15 de dezembro.
- 2 Decreto n. 2.848, de 7 de Dezembro de 1940., BRASIL, 7 dez 1940. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto-lei/Del2848.htm >. Acesso em: 09 jan 2017.
- 3 FARIA, D. L. A. Espectroscopia Raman em perícia criminal: estado da arte e perspectivas futuras. In: ESPINDULA, A.; FARIA, D. L. A., *et al* (Ed.). **Química Forense: Ampliando o Horizonte da Perícia**. Campinas: Millennium, v.II, 2012. cap. 4, p.101-140.
- 4 GAUTAM, R. et al. Raman and mid-infrared spectroscopic imaging: applications and advancements. **Current Science**, v. 108, n. 3, p. 341-356, Feb 2015. ISSN 0011-3891. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000350265900010 >.
- 5 MARSHALL, A. O.; MARSHALL, C. P. VIBRATIONAL SPECTROSCOPY OF FOSSILS. **Palaeontology**, v. 58, n. 2, p. 201-211, Mar 2015. ISSN 0031-0239. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000350752400001 >.
- 6 HERNANDES, V. V. et al. Characterization of ANFO explosive by high accuracy ESI(+/-)-FTMS with forensic identification on real samples by EASI(-)-MS. **Forensic Science International**, v. 249, p. 156-164, Apr 2015. ISSN 0379-0738. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000351947300028 >.
- 7 JANDER, P.; NOLL, R. Automated Detection of Fingerprint Traces of High Explosives Using Ultraviolet Raman Spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 63, n. 5, p. 559-563, May 2009. ISSN 0003-7028. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000266052400012 >.
- 8 GHOSH, M.; WANG, L. L.; ASHER, S. A. Deep-Ultraviolet Resonance Raman Excitation Profiles of NH₄NO₃, PETN, TNT, HMX, and RDX. **Applied Spectroscopy**, v. 66, n. 9, p. 1013-1021, Sep 2012. ISSN 0003-7028. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000307603800005 >.
- 9 GRUZDKOV, Y. A.; GUPTA, Y. M. Vibrational properties and structure of pentaerythritol tetranitrate. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 25, p. 6197-6202, Jun 2001. ISSN 1089-5639. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000169534600031 >.

- 10 JENKINSON, R. I.; BRADLEY, J. M.; SHILSTONE, G. N. Nuclear quadrupole resonance of explosives: Simultaneous detection of RDX and PETN in semtex. **Applied Magnetic Resonance**, v. 25, n. 3-4, p. 439-448, 2004. ISSN 0937-9347. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000220872000007 >.
- 11 WALSH, M. E. Determination of nitroaromatic, nitramine, and nitrate ester explosives in soil by gas chromatography and an electron capture detector. **Talanta**, v. 54, n. 3, p. 427-438, May 2001. ISSN 0039-9140. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000168693400002 >.
- 12 DA SILVA, F. F. et al. Semtex 1A and H negative ion resonances for explosives' detection. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 309, p. 39-43, Jan 2012. ISSN 1387-3806. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000299063100005 >.
- 13 MOORE, S.; SCHANTZ, M.; MACCREHAN, W. Characterization of Three Types of Semtex (H, 1A, and 10). **Propellants Explosives Pyrotechnics**, v. 35, n. 6, p. 540-549, Dec 2010. ISSN 0721-3115. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000285897500006 >.
- 14 MASS, J. et al. Identification of Explosive Substances Through Improved Signals Obtained by a Portable Raman Spectrometer. **Spectroscopy Letters**, v. 45, n. 6, p. 413-419, 2012. ISSN 0038-7010. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000305762700008 >.
- 15 KHAYAMIAN, T.; TABRIZCHI, M.; JAFARI, M. T. Analysis of 2,4,6-trinitrotoluene, pentaerythritol tetranitrate and cyclo-1,3,5-trimethylene-2,4,6-trinitramine using negative corona discharge ion mobility spectrometry. **Talanta**, v. 59, n. 2, p. 327-333, Feb 2003. ISSN 0039-9140. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000180614100014 >.
- 16 ZAPATA, F. et al. Progressing the analysis of Improvised Explosive Devices: Comparative study for trace detection of explosive residues in handprints by Raman spectroscopy and liquid chromatography. **Talanta**, v. 161, p. 219-227, Dec 2016. ISSN 0039-9140. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000386989500028 >.
- 17 ALI, E. M. A.; EDWARDS, H. G. M.; SCOWEN, I. J. In-situ detection of single particles of explosive on clothing with confocal Raman microscopy. **Talanta**, v. 78, n. 3, p. 1201-1203, May 2009. ISSN 0039-9140. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000264976600089 >.
- 18 MACCREHAN, W.; MOORE, S.; HANCOCK, D. Development of SRM 2907 Trace Terrorist Explosives Simulants for the Detection of Semtex and

Triacetone Triperoxide. **Analytical Chemistry**, v. 83, n. 23, p. 9054-9059, Dec 2011. ISSN 0003-2700. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000297481700034 >.

- 19 HEREDIA-GUERRERO, J. A. et al. Infrared and Raman spectroscopic features of plant cuticles: a review. **Frontiers in Plant Science**, v. 5, p. 14, Jun 2014. ISSN 1664-462X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000339441600001 >.
- 20 CHASAN, D. E.; NORWITZ, G. QUALITATIVE ANALYSIS OF PRIMERS, TRACERS, IGNITERS, INCENDIARIES, BOOSTERS, AND DELAY COMPOSITIONS ON A MICROSCALE BY USE OF INFRARED SPECTROSCOPY. **Microchemical Journal**, v. 17, n. 1, p. 31-60, 1972. ISSN 0026-265X.
- 21 SOUZA, M. A. D. **Espectroscopia Raman de Altos Explosivos**. 2006. 114 (Mestrado). Instituto de Química, São Paulo, Universidade de São Paulo.
- 22 CARTER, J. C. et al. Standoff detection of high explosive materials at 50 meters in ambient light conditions using a small Raman instrument. **Applied Spectroscopy**, v. 59, n. 6, p. 769-775, Jun 2005. ISSN 0003-7028. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000229854800008 >.
- 23 ALMEIDA, M. R. et al. Detection of explosives on the surface of banknotes by Raman hyperspectral imaging and independent component analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 860, p. 15-22, Feb 2015. ISSN 0003-2670. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000349759200003 >.
- 24 CECO, E. et al. Stand-off imaging Raman spectroscopy for forensic analysis of post-blast scenes - Trace detection of ammonium nitrate and 2,4,6-trinitrotoluene. In: FOUNTAIN, A. W. (Ed.). **Chemical, Biological, Radiological, Nuclear, and Explosives**. Bellingham: Spie-Int Soc Optical Engineering, v.9073, 2014. (Proceedings of SPIE). ISBN 978-1-62841-010-5.
- 25 VALENÇA, U. D. S. Generalidades sobre explosivos. In: VALENÇA, U. D. S.; REIS, S. S., et al (Ed.). **Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual**. 1ª. Rio de Janeiro: Fundação Ricardo Franco, 2013. cap. 1, p.68-119.
- 26 LIVESAY, R. G. Arson and Explosives Investigations. In: NEWTON, D. E. (Ed.). **FORENSIC CHEMISTRY**. New York: Facts on File, 2007. cap. 5, p.100-130.
- 27 LOPEZ-LOPEZ, M.; GARCIA-RUIZ, C. Infrared and Raman spectroscopy techniques applied to identification of explosives. **Trac-Trends in Analytical**

Chemistry, v. 54, p. 36-44, Feb 2014. ISSN 0165-9936. Disponível em: <Go to ISI>://WOS:000331915800014 >.

- 28 ATHAYDE, A. A. C.; ROCHA, J. F. Generalidades sobre explosivos industriais. In: VALENÇA, U. D. S.; REIS, S. S., *et al* (Ed.). **Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual**. 1ª. Rio de Janeiro: Fundação Ricardo Franco, 2013. cap. 32, p.581-602.
- 29 JOHLL, M. E. Chemistry of Explosions. In: JOHLL, M. E. (Ed.). **Investigating Chemistry**. New York: W. H. Freeman and Company, 2007. cap. 10, p.300-333.
- 30 MARQUES, W. Ocorrências com explosivos - Manual de Treinamento Operacional. **GT Segurança FASUBRA**, 2017. Disponível em: <<http://gtsegurancafasubra.blogspot.com/2011/03/ocorrencias-com-explosivos-manual-de.html>>. Acesso em: 10 jan 2017.
- 31 VALENÇA, U. D. S. Agentes de iniciação. In: VALENÇA, U. D. S.; REIS, S. S., *et al* (Ed.). **Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual**. 1ª. Rio de Janeiro: Fundação Ricardo Franco, 2013. cap. 13, p.301-304.
- 32 _____. Fator de efetividade relativa dos explosivos. In: VALENÇA, U. D. S.; REIS, S. S., *et al* (Ed.). **Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual**. 1ª. Rio de Janeiro: Fundação Ricardo Franco, 2013. cap. 43, p.735-741.
- 33 ATHAYDE, A. A. C. Emprego dos acessórios de detonação das escorvas e dos explosivos. In: VALENÇA, U. D. S.; REIS, S. S., *et al* (Ed.). **Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual**. 1ª. Rio de Janeiro: Fundação Ricardo Franco, 2013. cap. 37, p.635-654.
- 34 ATHAYDE, Á. A. C. ANFOs. In: VALENÇA, U. D. S.; REIS, S. S., *et al* (Ed.). **Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual**. 1ª. Rio de Janeiro: Fundação Ricardo Franco, 2013. cap. 34, p.615-622.
- 35 Ficha de Informação de Produto Químico. 2017. Disponível em: <http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=NITRATO%20DE%20AM%D4NIO>. Acesso em: 28 fev 2017.
- 36 SILVA, V. C. E.; RESENDE, S. A. Desenvolvimento de explosivos utilizando combustíveis não-convencionais., 2011 2011. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/2395>>.

- 37 FARIA, D. L. A. Espectroscopia Vibracional. In: ALEXIOU, A. D. P.; FARIA, D. L. A., *et al* (Ed.). **Química Forense: Sob olhares eletrônicos**. 2ª. Campinas: Millennium, v.I, 2013. cap. 2, p.61-110.
- 38 ATHAYDE, Á. A. C. Emulsões Explosivas. In: VALENÇA, U. D. S.; REIS, S. S., *et al* (Ed.). **Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual**. 1ª. Rio de Janeiro: Fundação Ricardo Franco, 2013. cap. 36, p.629-634.
- 39 _____. Lamas Explosivas. In: VALENÇA, U. D. S.; REIS, S. S., *et al* (Ed.). **Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual**. 1ª. Rio de Janeiro: Fundação Ricardo Franco, 2013. cap. 35, p.623-628.
- 40 HARRIS, T. O que é o C-4. 2016. Disponível em: < <http://ciencia.hsw.uol.com.br/c-42.htm> >. Acesso em: 25 dez 2016 as 16:30.
- 41 VALENÇA, U. D. S. Outros altos explosivos. In: VALENÇA, U. D. S.; REIS, S. S., *et al* (Ed.). **Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual**. 1ª. Rio de Janeiro: Fundação Ricardo Franco, 2013. cap. 12, p.281-300.
- 42 IVY, M. A. et al. Exploration of plasticizer and plastic explosive detection and differentiation with serum albumin cross-reactive arrays. **Chemical Science**, v. 3, n. 6, p. 1773-1779, 2012. ISSN 2041-6520. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000304365000004 >.
- 43 PALAZZO, M.; VALENÇA, U. D. S. Hexogênio - RDX. In: VALENÇA, U. D. S.; REIS, S. S., *et al* (Ed.). **Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual**. 1ª. Rio de Janeiro: Fundação Ricardo Franco, 2013. cap. 7, p.203-214.
- 44 URBANSKI, T. Heterocyclic nitramines. In: URBANSKI, T. (Ed.). **Chemistry and Technology of Explosives**. Warszawa: Pergamon Press, v.III, 1967. cap. 4, p.77-130.
- 45 PACHECO-LONDONO, L. C. et al. Vibrational spectroscopy standoff detection of explosives. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 395, n. 2, p. 323-335, Sep 2009. ISSN 1618-2642. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000269006500008 >.
- 46 SLACK, G. C.; MCNAIR, H. M.; WASSERZUG, L. CHARACTERIZATION OF SEMTEX BY SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION AND OFF-LINE GC-ECD AND GC-MS. **Hrc-Journal of High Resolution Chromatography**, v. 15, n. 2, p. 102-104, Feb 1992. ISSN 0935-6304. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1992HH03800009 >.

- 47 PIERRINI, G. et al. Evaluation of preliminary isotopic analysis (C-13 and N-15) of explosives A likelihood ratio approach to assess the links between semtex samples. **Forensic Science International**, v. 167, n. 1, p. 43-48, Mar 2007. ISSN 0379-0738. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000246116400006 >.
- 48 PALAZZO, M.; VALENÇA, U. D. S. Trotil - TNT. In: VALENÇA, U. D. S.; REIS, S. S., et al (Ed.). **Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual**. 1ª. Rio de Janeiro: Fundação Ricardo Franco, 2013. cap. 5, p.161-186.
- 49 URBANSKI, T. Chemistry and Technology of Explosives. In: (Ed.), v.I, 1964. p.265-393.
- 50 PALAZZO, M.; VALENÇA, U. D. S. Octogênio - HMX. In: VALENÇA, U. D. S.; REIS, S. S., et al (Ed.). **Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual**. 1ª. Rio de Janeiro: Fundação Ricardo Franco, 2013. cap. 8, p.215-226.
- 51 MATTOS, E. C. Síntese de hmx e avaliação da aplicabilidade de técnicas FTIR na sua caracterização e quantificação. 2017. Disponível em: < http://www.bd.bibl.ita.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=2458 >. Acesso em: 28 fev 2017.
- 52 VALENÇA, U. D. S. Pólvora Negra. In: (Ed.). **Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual**. 1ª. Rio de Janeiro: Fundação Ricardo Franco, 2013. cap. 27, p.505-516.
- 53 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho. 2017. Disponível em: < <http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm> >. Acesso em: 20 jan 2017.
- 54 FTIR Spectroscopy: Attenuated Total Reflectance (ATR) - TCH_FTIRATR.pdf. 2017. Disponível em: < https://shop.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH_FTIRATR.pdf >. Acesso em: 25 jan 2017.
- 55 FERREIRO-GONZALEZ, M. et al. Authentication of virgin olive oil by a novel curve resolution approach combined with visible spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 220, p. 331-336, Apr 2017. ISSN 0308-8146. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000388112500042 >.
- 56 MATTOS, E. C. Aplicação de metodologias FTIR de transmissão e fotoacustica à caracterização de materiais altamente energéticos - Parte II. 2017. Disponível em: < http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol25No5_722_02.pdf >.

- 57 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Espectrometria no Infravermelho. In: SILVERSTEIN, R. M.;WEBSTER, F. X., *et al* (Ed.). **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7ª. Rio de Janeiro: LTC, 2012. cap. 2, p.70-122.
- 58 BARBOSA, L. C. A. Instrumentação e preparo de amostras. In: BARBOSA, L. C. A. (Ed.). **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: UFV, 2008. cap. 2, p.25-46.
- 59 SANTOS JUNIOR, A. A. **Determinação de parâmetros de óleos lubrificantes de motores de ciclo Otto e ciclo Diesel através da Espectroscopia no Infravermelho, métodos multivariados e cartas de controle**. 2011. (Mestrado). Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.
- 60 BRANCO, R. P. D. O.; SILVA, S. F. S. M. Química & Arqueologia Forense. In: ESPINDULA, A.;FARIA, D. L. A., *et al* (Ed.). **Química Forense: Ampliando o Horizonte da Perícia**. Campinas: Millennium, v.II, 2012. cap. 1, p.1-34.
- 61 SALA, O. Vibração de moléculas diatômicas. In: SALA, O. (Ed.). **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2ª. São Paulo: UNESP, 2008. cap. 2, p.23-48.
- 62 MARIC, M. et al. Characterisation and classification of automotive clear coats with Raman spectroscopy and chemometrics for forensic purposes. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 47, n. 8, p. 948-955, Aug 2016. ISSN 0377-0486. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000380949500011 >.
- 63 MANHEIM, J. et al. Forensic Hair Differentiation Using Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared (ATR FT-IR) Spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 70, n. 7, p. 1109-1117, Jul 2016. ISSN 0003-7028. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000381038300002 >.
- 64 WILLIAMSON, R.; RAEVA, A.; ALMIRALL, J. R. Characterization of Printing Inks Using DART-Q-TOF-MS and Attenuated Total Reflectance (ATR) FTIR. **Journal of Forensic Sciences**, v. 61, n. 3, p. 706-714, May 2016. ISSN 0022-1198. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000375076000018 >.
- 65 ZAPATA, F.; DE LA OSSA, M. A. F.; GARCIA-RUIZ, C. Differentiation of Body Fluid Stains on Fabrics Using External Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Chemometrics. **Applied Spectroscopy**, v. 70, n. 4, p. 654-665, Apr 2016. ISSN 0003-7028. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000374729500009 >.

- 66 BORBA, F. D. L.; HONORATO, R. S.; DE JUAN, A. Use of Raman spectroscopy and chemometrics to distinguish blue ballpoint pen inks. **Forensic Science International**, v. 249, p. 73-82, Apr 2015. ISSN 0379-0738. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000351947300018 >.
- 67 MANICO, R. P. **Espectroscopia de Raman e Imagiologia de Infravermelho no estudo de Impressões Digitais e Vestígios de Explosivos Associados**. 2016. 93 (Dissertação). Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Coimbra.
- 68 BYKOV, S. V. et al. Compact Solid-State 213 nm Laser Enables Standoff Deep Ultraviolet Raman Spectrometer: Measurements of Nitrate Photochemistry. **Applied Spectroscopy**, v. 69, n. 8, p. 895-901, Aug 2015. ISSN 0003-7028. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000359327600001 >.
- 69 FARRELL, M. E.; HOLTHOFF, E. L.; PELLEGRINO, P. M. Raman Detection of improvised explosive device (IED) material fabricated using drop-on-demand Inkjet Technology on several real world surfaces. In: BISHOP, S. S. e ISAACS, J. C. (Ed.). **Detection and Sensing of Mines, Explosive Objects, and Obscured Targets Xx**. Bellingham: Spie-Int Soc Optical Engineering, v.9454, 2015. (Proceedings of SPIE). ISBN 978-1-62841-570-4.
- 70 DOMINGO, C.; SANTORO, G. Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono. 2017. Disponível em: < http://www.sedoptica.es/Menu_Volumenes/Pdfs/255.pdf >. Acesso em: 20 jan 2017.
- 71 SUZUKI, S.; HIBINO, H. Characterization of doped single-wall carbon nanotubes by Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 49, n. 7, p. 2264-2272, Jun 2011. ISSN 0008-6223. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000289663100012 >.
- 72 BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 119, n. 2, p. 105-118, May 2005. ISSN 0921-5107. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000228794300001 >.
- 73 LOBO, A. O. et al. CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CARBONOSOS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN. **24**, 2008-02-17 2008. Disponível em: < <http://www.sbvacu.org.br/rbav/index.php/rbav/article/view/99> >.
- 74 AKHAVAN, J. ANALYSIS OF HIGH-EXPLOSIVE SAMPLES BY FOURIER-TRANSFORM RAMAN-SPECTROSCOPY. **Spectrochimica Acta Part a-**

Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 47, n. 9-10, p. 1247-1250, 1991. ISSN 0584-8539. Disponível em: <Go to ISI>://WOS:A1991GP21600012 >.

⁷⁵ Dupla é presa em Divinópolis por ataque a caixa eletrônico em Perdigão. **Portal G1.Globo**, 2016-12-03 2016. Disponível em: <
<http://g1.globo.com/mg/centro-oeste/noticia/2016/12/dupla-e-presa-em-divinopolis-por-ataque-caixa-eletronico-em-perdigao.html>>. Acesso em: 24 jan 2017.

⁷⁶ Criminosos destroem caixa eletrônico em supermercado de Perdigão. **Portal G1.Globo**, 2016-12-03 2016. Disponível em: <
<http://g1.globo.com/mg/centro-oeste/noticia/2016/12/criminosos-destroem-caixa-eletronico-em-supermercado-de-perdigao.html>>. Acesso em: 24 jan 2017.