

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Paula Ribeiro Junho

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS POR CROMATOGRAFIA IÔNICA PARA
ANÁLISE DE EXPLOSIVOS E PRODUTOS DE EXPLOÇÃO**

Belo Horizonte

2022

Paula Ribeiro Junho

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS POR CROMATOGRAFIA IÔNICA PARA
ANÁLISE DE EXPLOSIVOS E PRODUTOS DE EXPLOÇÃO**

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.

Orientador: Ricardo Mathias Orlando

Belo Horizonte

2022

Ficha Catalográfica

J954d Junho, Paula Ribeiro.
2022 Desenvolvimento de métodos por cromatografia iônica
D para análise de explosivos e produtos de explosão
[manuscrito] / Paula Ribeiro Junho. 2022.
115 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Ricardo Mathias Orlando.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Bibliografia: f. 107-115.

1. Química analítica - Teses. 2. Explosivos -
Teses. 3. Cromatografia de troca iônica - Teses. 4.
Preparação de amostra (Química) - Teses. 5. Explosões
- Teses. 6. Pólvora - Teses. 7. Amônio - Teses. 9.
Nitratos - Teses. I. Orlando, Ricardo Mathias,
Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEX



"Desenvolvimento de Métodos por Cromatografia Iônica para Análise de Explosivos e Produtos de Explosão"

Paula Ribeiro Junho

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Ricardo Mathias Orlando – Orientador
UFMG

Profa. Clésia Cristina Nascentes
UFMG

Dr. Washington Xavier de Paula
Polícia Civil

Belo Horizonte, 15 de setembro de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Mathias Orlando, Professor do Magistério Superior**, em 15/09/2022, às 12:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Washington Xavier de Paula, Usuário Externo**, em 15/09/2022, às 13:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Clesia Cristina Nascentes, Professora do Magistério Superior**, em 16/09/2022, às 13:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1751158** e o código CRC **9C869D94**.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me conduzido até aqui com graça e amor, abrindo tantas portas e me concedendo tantas oportunidades.

À minha família pelo amor e apoio durante todo esse período e por sempre terem acreditado em mim e me ensinado a gostar de aprender. Aos meus pais Ricardo e Priscila e aos meus irmãos João Pedro e Carolina por tudo que fazem por mim, não só durante o mestrado.

Ao meu orientador Ricardo por ter me recebido como aluna e por todos os direcionamentos, conversas e incentivos. Obrigada por ter sido tão presente e por não ter colocado obstáculos quando demonstrei outros interesses. Que você continue trabalhando com o que gosta e gostando do seu trabalho.

Ao Yuri por ter me recebido como estagiária e me acompanhado durante todo esse percurso. Obrigada pela confiança e por todos os ensinamentos e conversas, minha trajetória acadêmica e profissional não seria a mesma sem você.

Aos peritos da STFQL, especialmente Rogério e Pablo, por todo o carinho que demonstraram por mim em todo esse tempo e por todas as conversas e experiências que compartilharam.

Aos policiais do BOPE que nos proporcionaram a oportunidade de trabalhar com amostras reais e auxiliaram nas detonações.

Aos colegas do DQ e aos estagiários da STFQL pela parceria, companheirismo e amizade: Mariana, Marina, Victor, Bernardo, Júlia e tantos outros.

Aos meus amigos por se fazerem presentes e por torcerem pelo meu sucesso.

À Nikole por compartilhar comigo as alegrias e desafios da vida acadêmica e os (muitos) sonhos para o futuro.

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

A todos que, de alguma forma, fizeram parte deste processo.

“Quem pensa conhecer alguma coisa, ainda não conhece como deveria.”

I Coríntios 8:2

RESUMO

O emprego criminoso de explosivos, principalmente em ataques a caixas eletrônicos, ainda é frequente no Brasil. Os explosivos mais utilizados são misturas de combustíveis e oxidantes inorgânicos, como artefatos a base de nitrato de amônio e de pólvora negra ou cloratada. A principal técnica para análise de explosivos inorgânicos é a cromatografia iônica, mas a etapa de coleta de amostras é crucial para que o resultado obtido seja representativo e confiável. Diante disso, neste trabalho foram desenvolvidos métodos para análise de 8 cátions e 18 ânions por cromatografia iônica com supressão e detecção condutimétrica, sendo avaliados também diferentes materiais e procedimentos de coleta. Os métodos cromatográficos foram validados e os analitos que passaram em todos os testes estatísticos foram bário, cálcio, estrôncio, magnésio, nitrato e potássio, apresentando precisão, recuperação e limites de detecção e quantificação compatíveis com trabalhos de outros autores. Três marcas de *swabs* foram avaliadas como possíveis materiais de coleta, apresentando inicialmente quantidades significativas de diversos íons, mas que foram majoritariamente removidas por um procedimento de lavagem com água ultrapura. Foi observado que a marca do *swab* é importante para o resultado e a que foi escolhida para a coleta foi empregada nos estudos de recuperação de íons a partir de superfície de porcelana. Dessa avaliação concluiu-se que o uso de *swabs* umedecidos com água e que foram lavados previamente resulta em maior recuperação e menor introdução de interferentes. Um ensaio de estabilidade de íons em *swabs* conduzido ao longo de 12 semanas indicou que *swabs* devem ser armazenados em geladeira e analisados de preferência na primeira semana após a coleta para minimizar a perda de analitos. Amostras de *background* coletadas de um caixa eletrônico não apresentaram quantidades de íons que pudessem ser confundidas com resíduos provenientes de explosões na maioria das situações. Os métodos cromatográficos e de coleta foram utilizados em amostras reais de diferentes tipos de pólvoras e de resíduos de explosões de emulsão de nitrato de amônio e de pólvora contida em artefato do tipo “metalón”, sendo capazes de identificar os principais íons provenientes destes materiais e diferenciá-los.

Palavras-chave: Explosivos. Cromatografia iônica. Materiais de coleta. *Swabs*.

ABSTRACT

The criminal use of explosives, especially in attacks on ATMs, is still frequent in Brazil. The most used explosives are mixtures of fuels and inorganic oxidizers, such as ammonium nitrate and black powder. The main technique for the analysis of inorganic explosives is ion chromatography, but the sampling step is crucial in providing representative and reliable results. Therefore, in this work ion chromatography methods with suppression and conductimetric detection were developed for the analysis of 8 cations and 18 anions, and different materials and collection procedures were also evaluated. The chromatographic methods were validated and the analytes that passed all the statistical tests were barium, calcium, strontium, magnesium, nitrate and potassium, presenting precision, recovery and limits of detection and quantification compatible with works by other authors. Three brands of swabs were evaluated as possible sampling materials, initially showing significant amounts of various ions, which were mostly removed by a washing procedure with ultrapure water. The choice of swab brand is important, and the chosen swabs were used for ion recovery studies from a porcelain surface, indicating that the use of moistened swabs that were previously washed provides greater recovery and less interference. An ion stability assay on swabs conducted over 12 weeks indicated that swabs should be stored in a refrigerator and analysed preferably within the first week after collection to minimize analyte loss. Background samples collected from an ATM did not show amounts of ions that could be confused with residues from explosions in most situations. The chromatographic and sampling methods were used in real samples of different types of black powder and residues from explosions of gunpowder contained in a "metalon" artifact and an ammonium nitrate emulsion, identifying the main ions from these materials and differentiating them.

Keywords: Explosives. Ion chromatography. Sampling materials. Swabs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Esquema representativo da classificação dos explosivos de acordo com sua velocidade de decomposição e características.	24
Figura 2.	Artefato explosivo posicionado na abertura de saída de dinheiro de caixa eletrônico.....	27
Figura 3.	Fotos dos tipos de explosivos mais utilizados em ações criminosas no Brasil. (a) Cartucho de emulsão de nitrato de amônio. (b) Artefato do tipo “Metalon”	28
Figura 4.	Esquema de um sistema de cromatografia iônica livre de reagentes (RFIC).	34
Figura 5.	Esquemas de supressores eletrolíticos em sistemas de (a) ânions e (b) cátions.....	37
Figura 6.	Esquema de funcionamento do gerador eletrolítico de eluente de hidróxido da Dionex.	39
Figura 7.	Esquema de funcionamento do gerador eletrolítico de eluente de ácido metanossulfônico da Dionex.	40
Figura 8.	Esquema de funcionamento da coluna aprisionadora continuamente regenerada para ânions (CR-ATC).	41
Figura 9.	Esquema de funcionamento da coluna aprisionadora continuamente regenerada para cátions (CR-CTC)	41
Figura 10.	Estrutura de resinas com látex para troca de ânions formadas com ligação eletrostática. As partículas não estão em escala.	43
Figura 11.	Comparação dos gradientes testados para a análise de cátions. O trecho negativo se refere ao tempo de pré-equilíbrio do método	50
Figura 12.	Comparação dos gradientes testados para a análise de ânions. O trecho negativo se refere ao tempo de pré-equilíbrio do método	51
Figura 13.	Diferentes tubos de polipropileno testados. Marcas: Gene (1), Sarstedt (2), TRP (3), Cralplast (4) e (5), e Perfecta (6)	56
Figura 14.	Indicação das regiões de caixa eletrônico amostradas	61
Figura 15.	Amostras de pólvora recebidas da Seção de Balística do Instituto de Criminalística. Régua utilizada para conferir dimensão.....	61

Figura 16. Foto da montagem utilizada para análise de resíduos pós-explosão. Indicação dos pontos cardeais pelas letras N (Norte), S (Sul), L (Leste) e O (Oeste).....	63
Figura 17. Tempo de retenção do bário para cada esquema de separação testado. As barras de erro representam um desvio padrão (n=2).....	65
Figura 18. Resolução dos pares críticos de cátions nos esquemas de separação testados. As barras de erro representam um desvio padrão (n=2)	66
Figura 19. Assimetria de cátions críticos nos esquemas de separação testados. As barras de erro representam um desvio padrão (n=2).....	66
Figura 20. Cromatograma típico da análise de cátions. Coluna: Dionex Ion Pac CS12A. Eluente: ácido metanossulfônico iniciando em 20 mmol.L ⁻¹ e aumentando gradativamente até chegar a 45 mmol.L ⁻¹ aos 10 minutos, permanecendo em 45 mmol.L ⁻¹ até 13 minutos. Vazão: 0,250 mL.min ⁻¹ . Temperatura da coluna: 30°C. Volume de injeção: 10 uL. Detecção: condutividade com supressão. Analitos: lítio (1), sódio (2), amônio (3), potássio (4), magnésio (5) e cálcio (6) (todos 5 mg.L ⁻¹), estrôncio (7) (12,5 mg.L ⁻¹) e bário (8) (25 mg.L ⁻¹).	67
Figura 21. Tempo de retenção do perclorato nos esquemas de separação testados. As barras de erro representam um desvio padrão (n=2).....	68
Figura 22. Resolução dos pares críticos de ânions nos esquemas de separação testados. As barras de erro representam um desvio padrão (n=2)	68
Figura 23. Assimetria de ânions críticos nos esquemas de separação testados. As barras de erro representam um desvio padrão (n=2).....	69
Figura 24. Cromatograma típico da análise de ânions. Coluna: Dionex Ion Pac AS19. Eluente: hidróxido de potássio iniciando em 10 mmol.L ⁻¹ e aumentando gradativamente até chegar a 70 mmol.L ⁻¹ aos 30 minutos, continuando em 70 mmol.L ⁻¹ até 31 minutos. Vazão: 0,250 mL.min ⁻¹ . Temperatura da coluna: 30°C. Volume de injeção: 10 uL. Detecção: condutividade com supressão. Analitos (todos com concentração 5 mg.L ⁻¹): fluoreto (1), acetato (2), formiato (3), bromato (4), cloreto (5), nitrito (6), clorato (7), brometo (8), nitrato (9), carbonato (10), sulfato (11), tartarato (12), oxalato (13), tiosulfato (14), fosfato (15), citrato (16), tiocianato (17), perclorato (18).....	70

Figura 25. Sobreposição de cromatogramas da análise de ânions de um extrato de <i>swab</i> sem fortificação, de água ultrapura e do menor ponto da faixa de linearidade avaliada (1,0 mg.L ⁻¹).....	71
Figura 26. Sobreposição de cromatogramas da análise de cátions de um extrato de <i>swab</i> sem fortificação, de água ultrapura e do menor ponto da faixa de linearidade avaliada (1,0 mg.L ⁻¹).....	72
Figura 27. Sobreposição de curvas dos analitos em matriz (extrato de <i>swab</i>) e em água ultrapura para os íons que apresentaram efeito de matriz	76
Figura 28. Comparação do aspecto inicial (esquerda) e final (direita – após 4 lavagens) dos três tipos de hastes flexíveis e <i>swab</i> testados. Marcas: Cotonete (1), Mio (2) e Global <i>Swab</i> (3).....	79
Figura 29. Concentrações de íons nos extratos de lavagens das hastes flexíveis da marca Cotonetes. As barras de erro representam um desvio padrão (n=3)	80
Figura 30. Concentrações de íons nos extratos de lavagens das hastes flexíveis Mio. As barras de erro representam um desvio padrão (n=3).....	81
Figura 31. Concentrações de íons nos extratos de lavagens de <i>swabs</i> da marca Global <i>Swab</i> . As barras de erro representam um desvio padrão (n=3) .	81
Figura 32. Recuperação de cátions por diferentes grupos de <i>swabs</i> em superfície de porcelana. As barras de erro representam um desvio padrão (n=3)	85
Figura 33. Comparação da recuperação de cátions por <i>swabs</i> (a) novos, (b) lavados, (c) úmidos e (d) secos. As barras de erro representam um desvio padrão (n=3) e o asterisco indica diferença estatisticamente significativa com 95% de confiança (valor p<0,05).....	86
Figura 34. Recuperação de ânions por diferentes grupos de <i>swabs</i> em superfície de porcelana. As barras de erro representam um desvio padrão (n=3)	87
Figura 35. Comparação da recuperação de ânions por <i>swabs</i> (a) novos, (b) lavados, (c) úmidos e (d) secos. As barras de erro representam um desvio padrão (n=3) e o asterisco indica diferença estatisticamente significativa com 95% de confiança (valor p<0,05).....	89
Figura 36. Comparação da concentração de formiato em <i>swabs</i> armazenados ao longo de 12 semanas (a) úmidos e em geladeira, (b) secos e em geladeira, (c) úmidos e em temperatura ambiente e (d) secos e em temperatura ambiente. As barras de erro representam um desvio padrão (n=3)	90

Figura 37. Aspectos das pólvoras pré-queima (acima) e pós-queima (abaixo).....	93
Figura 38. Instantâneos do vídeo que registrou a detonação da emulsão de nitrato de amônio.....	96
Figura 39. Foto do aspecto final da montagem utilizada para explosão de bisnaga de nitrato de amônio.....	97
Figura 40. Concentrações de nitrato encontradas nas amostras coletadas do centro das placas após a explosão de nitrato de amônio.....	98
Figura 41. Concentrações de amônio encontradas nas amostras coletadas do centro das placas após a explosão de nitrato de amônio.....	98
Figura 42. Foto da placa de metal posicionada a 0,5 m da emulsão de nitrato de amônio	100
Figura 43. Instantâneos do vídeo que registrou a explosão do dispositivo de pólvora em “metalon”	101
Figura 44. Foto do aspecto final da montagem utilizada para explosão de artefato do tipo “metalon”	102
Figura 45. Concentrações de perclorato encontradas nas amostras coletadas do centro das placas após a explosão de “metalon”	103
Figura 46. Concentrações de potássio encontradas nas amostras coletadas do centro das placas após a explosão de “metalon”	103
Figura 47. Foto de resíduos da explosão de “metalon” em placa de cerâmica	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Algumas das principais técnicas de análise de explosivos publicadas nos últimos 10 anos	31
Tabela 2.	Alguns explosivos inorgânicos e íons de interesse na análise pós-explosão	44
Tabela 3.	Métodos utilizados para análise de explosivos por cromatografia iônica em outros trabalhos.....	45
Tabela 4.	Concentrações do eluente testadas para a análise de cátions	49
Tabela 5.	Concentrações do eluente testadas para a análise de ânions	51
Tabela 6.	Íons utilizados na otimização cromatográfica e íons incluídos no método final.....	52
Tabela 7.	Resumo das condições utilizadas nas análises cromatográficas após otimização	52
Tabela 8.	Resultados da análise de linearidade de cada analito. Analitos em destaque passaram em todos os testes estatísticos	74
Tabela 9.	Figuras de mérito da validação para cada analito	77
Tabela 10.	Concentrações de íons (mg.L^{-1}) nos extratos de amostras coletadas de superfícies de caixa eletrônico	91
Tabela 11.	Concentrações (mg.L^{-1}) de íons nos extratos aquosos de pólvoras (pré-queima).	94
Tabela 12.	Concentrações estimadas (mg.L^{-1}) de íons nos extratos aquosos de pólvoras pós-queima (corrigidos pela diluição, quando aplicável).....	94
Tabela 13.	Resumo de análise de pólvoras pré e pós-queima por cromatografia iônica.....	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIMEX	Associação Brasileira das Indústrias de Materiais Explosivos e Agregados
ANFO	<i>Ammonium Nitrate-Fuel Oil</i> – Nitrato de amônio com óleo combustível
BOPE	Batalhão de Operações Policiais Especiais
CE	<i>Capillary electrophoresis</i> – Eletroforese capilar
CR-ATC	<i>Continuously Regenerated Anion Trap Column</i> – Coluna aprisionadora de ânions continuamente regenerada
CR-CTC	<i>Continuously Regenerated Cation Trap Column</i> – Coluna aprisionadora de cátions continuamente regenerada
CR-TC	<i>Continuously Regenerated Trap Column</i> – Coluna aprisionadora continuamente regenerada
DART-MS	<i>Direct analysis in real time-mass spectrometry</i> – Espectrometria de massas com análise direta em tempo real
DNT	2,4-Dinitrotolueno
EGC	<i>Eluent Generator Cartridge</i> – Cartucho de geração de eluente
EGDN	Dinitrato de etilenoglicol
FTIR-ATR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy-attenuated total reflectance</i> – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada
GC-MS	<i>Gas chromatography-mass spectrometry</i> – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
HMTD	Hexametileno-triperóxido-diamina
HPLC-DAD	<i>High performance liquid chromatography with diode arrangement detection</i> – Cromatografia líquida de alto desempenho com detecção por arranjo de diodos
HRMS	<i>High resolution mass spectrometry</i> – Espectrometria de massas de alta resolução
IC	<i>Ion chromatography</i> – Cromatografia iônica
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MEKP	Peróxido de metil-etil-cetona
MS	<i>Mass spectrometry</i> – Espectrometria de massas

MSA	Ácido metanossulfônico
PCMG	Polícia Civil de Minas Gerais
PEEK	<i>Polyether ether ketone</i> – Poli(éter-éter-cetona)
PETN	Nitropenta (pentaeritrol-tetranitrado)
PTFE	Poli-tetra-flúor-etileno
PVA	<i>Polyvinyl alcohol</i> – Álcool polivinílico
RDX	Ciclotrimetilenotrinitramina
RFIC	<i>Reagent-Free™ Ion Chromatography</i> – Cromatografia iônica livre de reagentes
RP-HPLC	<i>Reversed-phase high performance liquid chromatography</i> – Cromatografia líquida de alto desempenho de fase reversa
TATP	Triperóxido de triacetona
TNB	Trinitrobenzeno
TNT	Trinitrotolueno
TXRF	<i>Total reflection X-ray fluorescence spectrometry</i> – Espectroscopia por fluorescência de raios X por reflexão total
STBBL	Seção Técnica de Biologia e Bacteriologia Legal
STBIAM	Seção Técnica de Balística e Identificação de Armas e Munições
STFQL	Seção Técnica de Física e Química Legal

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Objetivos	20
1.1.1	Objetivo geral	20
1.1.2	Objetivos específicos	20
2	REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1	Explosivos	21
2.1.1	Classificação dos explosivos	22
2.1.1.1	Baixos explosivos ou explosivos de baixa ordem.....	22
2.1.1.1.1	Propelentes	23
2.1.1.1.2	Pirotécnicos.....	23
2.1.1.2	Altos explosivos ou explosivos de alta ordem	24
2.1.1.2.1	Primários	24
2.1.1.2.2	Secundários	24
2.1.1.2.3	Terciários.....	25
2.1.2	Explosivos no Brasil	25
2.1.3	Uso criminoso de explosivos	26
2.1.3.1	Uso de explosivos em instituições bancárias	27
2.1.3.2	Nitrato de amônio	28
2.1.3.3	Pólvora	29
2.1.5	Análise forense de explosivos	30
2.2	Cromatografia iônica	32
2.2.1	Equipamentos para cromatografia iônica	33
2.2.1.1	Sistemas de detecção para cromatografia iônica.....	34
2.2.1.1.1	Detector condutimétrico	35
2.2.1.1.2	O uso de supressores para detecção condutimétrica	36
2.2.1.2	Fases móveis para cromatografia iônica.....	38
2.2.1.3	Fases estacionárias para cromatografia iônica	42
2.2.2	A cromatografia iônica para análise de explosivos.....	44
2.2.3	Coleta e armazenamento de amostras de resíduo de explosivos	45
3	PARTE EXPERIMENTAL	47
3.1	Materiais e reagentes	47
3.2	Equipamentos.....	47

3.3	Preparo das soluções	48
3.4	Otimização das condições cromatográficas	49
3.4.1	Condições cromatográficas otimizadas	52
3.5	Análises estatísticas	53
3.6	Validação dos métodos	53
3.6.1	Seletividade.....	54
3.6.2	Linearidade.....	54
3.6.3	Efeito de matriz	54
3.6.4	Precisão	55
3.6.5	Exatidão	55
3.6.6	Limite de detecção e quantificação	55
3.7	Análise de materiais de coleta	56
3.8	Estudo de recuperação de íons por swabs	58
3.9	Estudo de secagem de swabs	58
3.10	Estudo de estabilidade dos íons em swabs	59
3.11	Análise de teor de <i>background</i> de íons em caixa eletrônico	60
3.12	Análise de pólvoras pré e pós-queima	61
3.13	Detonações controladas	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1	Otimização das condições cromatográficas	65
4.2	Validação dos métodos	70
4.2.1	Seletividade.....	71
4.2.2	Linearidade.....	72
4.2.3	Efeito de matriz	75
4.2.4	Precisão	75
4.2.5	Exatidão	78
4.2.6	Limite de detecção e quantificação	78
4.3	Análise de materiais de coleta	78
4.4	Estudo de recuperação de íons por swabs	84
4.5	Estudo de secagem de swabs	88
4.6	Estudo de estabilidade de íons em swabs	88
4.7	Análise de teor de <i>background</i> de íons em caixa eletrônico	91
4.8	Análise de pólvoras pré e pós-queima	92
4.9	Explosões controladas	96

5	CONCLUSÃO	106
	REFERÊNCIAS.....	108

1 INTRODUÇÃO

A criminalidade tem aumentado no Brasil ao longo das últimas décadas.^[1] Os crimes contra o patrimônio e contra a pessoa são os que mais crescem e os que mais influenciam a sensação de segurança da população.^[2]

Os assaltos a instituições bancárias são comuns no Brasil, principalmente em agências de cidades do interior.^[3] O Fórum Brasileiro de Segurança Pública registrou, nos anos de 2017 e 2018, cerca de 1000 ocorrências anuais de roubos a instituições financeiras no Brasil.^[4] Embora o número de ocorrências tenha diminuído com a pandemia de Covid-19, com 334 roubos a instituições financeiras em 2020, houve em 2021 um aumento para 353 ocorrências.^[5] Os assaltos a caixas eletrônicos com uso de explosivos exigem certo conhecimento sobre os materiais e as maneiras de empregá-los e, por isso, geralmente são praticados por grupos criminosos especializados.^[3]

O uso comercial e militar de explosivos é controlado no Brasil pelo Ministério da Defesa, por meio da Portaria nº147 do Comando Logístico, que regula as atividades de produção, venda e aquisição, transporte, armazenagem e detonação de explosivos.^[6] Apesar disso, criminosos conseguem obter explosivos não apenas subtraindo-os de quartéis militares ou de locais de mineração, mas também atacando as etapas de transporte e armazenagem de pedreiras e algumas obras de infraestrutura que consomem grandes quantidades de explosivos.^[3,7]

Os materiais utilizados por criminosos podem ser compostos por quaisquer tipos de explosivos, mas frequentemente são misturas de sais inorgânicos com combustíveis devido à facilidade de obtenção.^[8,9] Dois exemplos de misturas explosivas muito usadas por criminosos são as emulsões de nitrato de amônio e a pólvora, seja ela negra ou cloratada.^[3]

Para a análise de componentes inorgânicos que compõem explosivos, o método mais empregado é a cromatografia iônica, seguida pela eletroforese capilar.^[10] A cromatografia iônica é considerada o método de preferência para análise de íons inorgânicos, pois apresenta alta sensibilidade e alta seletividade, além de ser uma técnica robusta e confiável.^[9,11-13]

A identificação de explosivos utilizados em atividades criminosas após a explosão é de grande relevância na química forense para associar suspeitos a cenas de crime e para direcionar os esforços investigativos.^[10,14] O Código Penal brasileiro

define como crime “Expôr 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” no Art. 251. Também se configura como crime, pelo Art. 253, “Fabricar, fornecer, adquirir, possuir ou transportar, sem licença da autoridade, substância ou engenho explosivo, gás tóxico ou asfixiante, ou material destinado à sua fabricação”. Além disso, o uso de explosivos é circunstância agravante da pena (Art. 61) e qualifica crimes de homicídio (Art. 121), furto (Art. 155) e roubo (Art. 157).^[15]

Como as análises químicas serão utilizadas para produzir provas materiais de repercussão jurídica, muitas vezes a partir de pequenas quantidades de material, é importante que os métodos utilizados sejam sensíveis e seletivos.^[16]

Considerando o frequente uso de explosivos em ataques a caixas eletrônicas no Brasil e a técnica de cromatografia iônica como uma promissora opção na análise de íons inorgânicos, neste trabalho foi desenvolvido um método de identificação de resíduos de explosivos pós-explosão que pode ser aplicado em laboratórios forenses no país.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver um método para coleta e determinação dos produtos da explosão de pólvora negra e cloratada e nitrato de amônio por cromatografia iônica e detecção condutimétrica.

1.1.2 Objetivos específicos

- Desenvolver e padronizar o método de coleta e preparo de amostras;
- Otimizar as condições cromatográficas de separação dos principais produtos das explosões de nitrato de amônio e pólvora negra e cloratada;
- Validar o método segundo o guia de validação da Eurachem;^[17]
- Aplicar o método em amostras reais de explosivos e produtos de explosão.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Explosivos

Explosivos, segundo Meyer, Köhler e Homburg, são definidos como substâncias ou misturas capazes de sofrer uma reação química rápida quando sujeitas a determinados estímulos, sem participação de substâncias externas como o oxigênio.^[18] Estes estímulos podem ser mecânicos, como impacto ou fricção, térmicos, como fagulhas ou fogo, e elétricos.^[18-19]

A reação química dos explosivos resulta em grande liberação de energia, acompanhada por liberação de calor e de gases, causando ondas de pressão no meio onde ocorre.^[18,20] A esta liberação repentina e violenta de energia chama-se explosão.^[18]

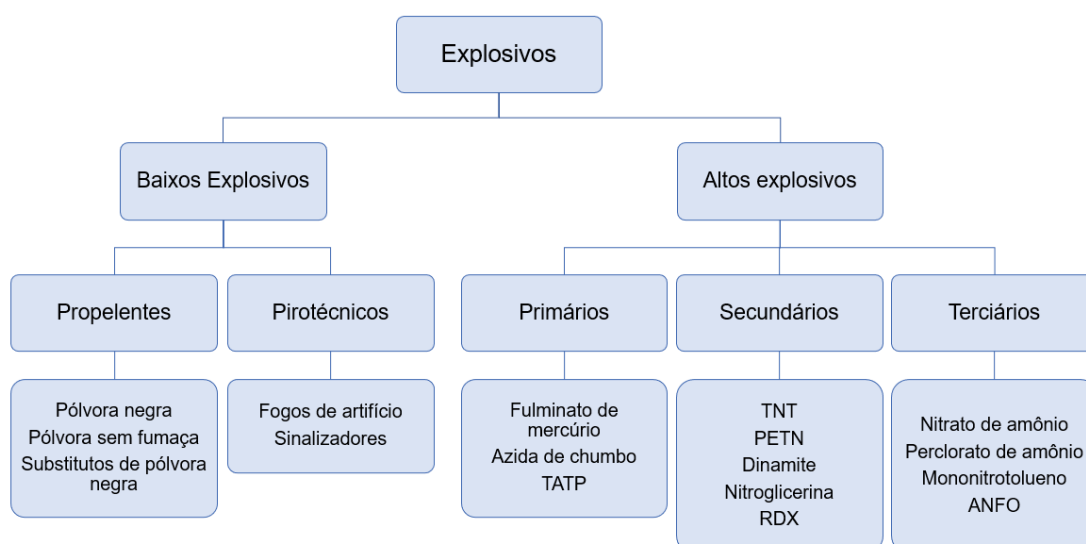
Quimicamente, explosivos podem conter combustíveis e comburentes (oxidantes) em uma mesma molécula ou podem ser misturas de substâncias combustíveis com substâncias energeticamente oxidantes.^[19-20] Os elementos combustíveis mais comuns são carbono, hidrogênio e enxofre, enquanto os grupos que agem como oxidantes são variados, mas contêm principalmente oxigênio e nitrogênio.^[19] Grupos moleculares com propriedades explosivas são aqueles que apresentam alta energia interna, como peróxidos, cloratos, percloratos, nitritos, nitratos, azidas e fulminatos. Na presença de um estímulo, estes grupos reagem com os combustíveis e liberam energia na forma de calor e ondas mecânicas.^[20]

A proporção de oxigênio e combustíveis em um explosivo é um parâmetro importante para estimar a sua eficácia e prever quais serão os produtos gasosos.^[21] Chama-se balanço de oxigênio a quantidade de oxigênio, em porcentagem de massa, liberada como resultado da conversão completa do material explosivo a CO₂, H₂O, SO₂ e óxidos de metais como alumínio e magnésio que estejam presentes.^[18,20] Um balanço de oxigênio negativo indica que a quantidade de oxigênio é insuficiente para oxidar todo o combustível, resultando na produção de gases tóxicos como o monóxido de carbono. Por outro lado, um balanço de oxigênio positivo pode também levar à formação não desejada de óxidos de nitrogênio além do N₂. Idealmente, um explosivo comercial deve ter seu balanço de oxigênio o mais próximo possível de zero, para minimizar a formação de gases tóxicos, embora a maioria dos explosivos não seja perfeitamente balanceada.^[18,20-21]

2.1.1 Classificação dos explosivos

Embora seja possível classificar os explosivos puramente de acordo com os tipos de grupos moleculares presentes, é mais comum que a classificação seja feita de acordo com o seu desempenho.^[20] Quanto à sua velocidade de transformação, explosivos podem ser divididos em duas grandes classes: baixos explosivos e altos explosivos.^[19,22] Baixos explosivos sofrem transformação com velocidade de até 1500 m.s⁻¹, enquanto em altos explosivos a velocidade de transformação é na faixa de 1500 a 9000 m.s⁻¹.^[20] Um esquema da classificação de explosivos está apresentado na Figura 1.

Figura 1: Esquema representativo da classificação dos explosivos de acordo com sua velocidade de decomposição e características.



Fonte: elaborada pela autora a partir de BARRON; GILCHRIST, 2014 ^[23]; HUTSON; MCGEE, 2019 ^[24], QUINTELA, 2017 ^[25].

2.1.1.1 Baixos explosivos ou explosivos de baixa ordem

Baixos explosivos, também chamados de explosivos de baixa força ou deflagrantes, são aqueles cuja velocidade de propagação da reação no material é inferior à velocidade do som. A sua reação de decomposição ocorre por condução térmica e avança por camadas, sendo chamada de deflagração. Ao ar livre, estes materiais apenas queimam rapidamente, produzindo calor, gases e chamas. Quando confinados, o acúmulo dos gases produzidos aumenta a pressão até causar uma

explosão. De acordo com sua aplicação, os baixos explosivos podem ser divididos em dois grupos: os propelentes e os pirotécnicos.^[19,22,24]

2.1.1.1.1 Propelentes

Propelentes são explosivos utilizados como propulsores de projéteis, como em armas de fogo. O principal deles é a pólvora negra mas, ao longo dos séculos, diversos outros tipos de pólvora foram desenvolvidos, com diferentes características e aplicações.^[24] Substitutos de pólvora negra são compostos que oferecem alguma vantagem em relação a esta, como menor risco de iniciação acidental e menor produção de resíduos. Costumam conter nitrato de potássio e perclorato de potássio como oxidantes, com diversos combustíveis e aditivos como benzoato de sódio, enxofre e ácido ascórbico.^[24]

As pólvoras sem fumaça, compostas por nitrocelulose (base simples), nitrocelulose e nitroglicerina (base dupla) ou, mais raramente, nitrocelulose, nitroglicerina e nitroguanidina (base tripla), contêm aditivos variados para controlar a velocidade de queima, impedir degradação e garantir mais segurança, e seus produtos gasosos são principalmente incolores, justificando seu nome.^[22,24,26] As pólvoras sem fumaça são os principais propelentes utilizados em armas de fogo militares.^[18]

2.1.1.1.2 Pirotécnicos

Compostos utilizados em pirotecnia possuem a função de produzir luz, calor, fumaça e som. São os diversos tipos de fogos de artifício, sinalizadores, velas do tipo “*sparkle*”, entre outros.^[24] Geralmente não detonam e apenas queimam mas, com alto grau de confinamento ou com um estímulo maior, algumas formulações podem detonar.^[21]

Consistem em misturas de agentes oxidantes e combustíveis, com aditivos variados para conferir diferentes características. Os oxidantes são a fonte de oxigênio como cloratos, percloratos, peróxidos, nitratos e cromatos. Os combustíveis podem ser metálicos, como alumínio, cromo, ferro, e magnésio, ou não metálicos, como boro, carbono, silício, enxofre e fósforo, sendo utilizados na forma de pó.^[21] As cores podem ser obtidas com diversos compostos, sendo sais de bário ou ácido bórico utilizados

para conferir cor verde, sais de estrôncio para vermelho, óxidos de cobre para azul, e sais de sódio para amarelo.^[18] Outros aditivos dos pirotécnicos incluem materiais para abaixar a temperatura de queima e torná-los mais seguros, por exemplo, além de aumentar sua durabilidade, diminuindo a higroscopicidade.^[21]

2.1.1.2 Altos explosivos ou explosivos de alta ordem

Altos explosivos, também chamados de explosivos de ruptura, são aqueles cuja velocidade de propagação da reação no material é superior à velocidade do som. Este tipo de reação recebe o nome de detonação e acontece independentemente de confinamento. A detonação produz uma onda de choque, que é a principal responsável pela deformação resultante da explosão.^[19,22]

A classificação de altos explosivos é feita de acordo com a sua sensibilidade à fricção e ao choque, dividindo-os em altos explosivos primários, secundários e terciários.^[22]

2.1.1.2.1 Primários

Dependendo do material, os altos explosivos primários podem ser muito sensíveis a vários tipos de estímulos, como atrito, choque ou calor. Sua sensibilidade faz com que sejam perigosos de manusear, e por isso costumam ser utilizados em pequenas quantidades. São ideais para uso como iniciadores ou detonadores de outros explosivos, função para a qual não são necessárias grandes quantidades do explosivo primário.^[19,21,24] Exemplos de altos explosivos primários incluem o fulminato de mercúrio, o tetrazeno e a azida de chumbo.^[18,19]

Detonadores comerciais costumam conter um explosivo primário e um explosivo secundário que seja relativamente mais sensível, e são utilizados para detonar quantidades maiores de outros explosivos secundários que sejam menos sensíveis a estímulos.^[24]

2.1.1.2.2 Secundários

Altos explosivos secundários apresentam alta velocidade de detonação, mas baixa sensibilidade a estímulos como impacto e fogo.^[24,27] São, porém, sensíveis a

ondas de choque como as causadas por explosivos primários, de maneira que podem ser iniciados por pequenas cargas de explosivos primários em detonadores.^[21,24] Exemplos de altos explosivos secundários são o trinitrotolueno (TNT), a dinamite, a nitropenta (PETN) e a nitroglicerina.^[18,21]

2.1.1.2.3 Terciários

Altos explosivos terciários são pouco sensíveis a impacto, fricção, fogo e calor. Até mesmo ondas de choques causadas por explosivos primários podem não ser suficientes para detonar um explosivo terciário, sendo necessário um reforçador (*booster*) composto por um explosivo secundário.^[21,24] Também chamados *blasting agents*, os principais exemplos de altos explosivos terciários são oxidantes como o nitrato de amônio, o perclorato de amônio, a dinitramida de amônio e o mononitrotolueno.^[21]

São muito utilizados em mineração e suas formas de apresentação incluem lamas, géis e emulsões. Lamas explosivas (em inglês, *slurries*) são soluções aquosas saturadas de oxidantes sólidos, com combustíveis dispersos, que costumam ser misturadas no local onde serão utilizadas. Géis aquosos contêm um agente espessante, como álcool polivinílico (PVA), gomas ou resinas, para que se atinja a consistência desejada para determinados usos. Emulsões são feitas com gotas de soluções do oxidante cercadas por óleos e ceras. O oxidante mais comumente utilizado em emulsões é o nitrato de amônio, em concentrações que dependem da aplicação.^[24]

2.1.2 Explosivos no Brasil

Os explosivos são utilizados no Brasil principalmente em atividades militares e policiais, em demolições na construção civil, na mineração e na indústria petrolífera. Paraná e São Paulo são os estados com maior produção industrial de explosivos. A Associação Brasileira das Indústrias de Materiais Explosivos e Agregados (ABIMEX) indica que, anualmente, mais de dez mil estabelecimentos brasileiros utilizam explosivos.^[28]

Os explosivos são controlados pelo Exército Brasileiro, sendo a Diretoria de Fiscalização de Produtos Controlados responsável por toda a fiscalização. Os

fabricantes e usuários precisam ser cadastrados e seguir todas as regras de segurança em armazenamento e transporte.^[6]

A fabricação e a comercialização de fogos de artifício no Brasil estão sujeitas ao Decreto-Lei 4238/42,^[29] que divide os artigos pirotécnicos em quatro classes, de acordo com a quantidade de pólvora que contêm e com a intensidade da explosão. Em 2021 iniciou-se a tramitação de um projeto de lei para regulamentar a fabricação, a venda e a utilização de fogos de artifício,^[30] e de outro projeto que proíbe o uso de fogos de artifício que causem poluição sonora.^[31]

Dados de 2018 apontam que o estado de Minas Gerais representa quase 80% das indústrias de artigos pirotécnicos do Brasil e aproximadamente 72% dos empregos nesta área. O polo de produção de Santo Antônio do Monte e região é o segundo maior do mundo, perdendo apenas para a China.^[32]

2.1.3 Uso criminoso de explosivos

Explosivos podem ser empregados em diversos crimes, como ataques terroristas, ações contra a força policial e crimes contra o patrimônio, em que o artefato explosivo é um meio utilizado para romper obstáculos.^[33] Embora não registrados no Brasil, atentados terroristas utilizando explosivos foram executados em diversos países nos últimos 20 anos. Na Europa, ataques aconteceram em Madrid (2004), Londres (2005), Oslo (2011), Paris (2015), Bruxelas (2016) e Manchester (2017), enquanto nos Estados Unidos o acontecimento recente mais relevante provavelmente foi o atentado na maratona de Boston (2013). Embora os locais e ocasiões escolhidos pelos terroristas sejam variados, destacam-se ataques a estações de metrô e outros pontos movimentados da rede de transporte e ataques a eventos com grande público, como shows e competições esportivas.^[23,34]

É raro que os explosivos utilizados por criminosos sejam altos explosivos comerciais ou militares, como PETN ou TNT, devido às crescentes restrições impostas à fabricação, ao transporte e ao uso destes explosivos. O mais comum é que estes ataques sejam feitos com dispositivos explosivos improvisados, muitas vezes misturas explosivas de combustíveis com oxidantes, pela maior facilidade de obtenção destes materiais. É praticamente impossível restringir o acesso a todos os materiais que podem ser utilizados como combustíveis, como hidrocarbonetos (gel de petróleo, ceras, querosene, óleo combustível, solventes), carboidratos (açúcares

como balas de goma e glacê, farinhas ou celulose), metais em pó (alumínio, magnésio ou zinco) e ametais (enxofre, carbono e fósforo). Oxidantes são geralmente nitratos, cloratos e percloratos, podendo ser utilizados também permanganatos, nitritos e hipocloritos, sendo muito difícil controlar totalmente a comercialização de todos esses compostos.^[35-36]

2.1.3.1 Uso de explosivos em instituições bancárias

Embora atentados terroristas sejam de certa forma comuns em outros países, no Brasil o uso de explosivos por criminosos costuma se restringir a assaltos a instituições bancárias. Mais comum em agências do interior, esse tipo de crime geralmente é praticado por quadrilhas especializadas com conhecimento em explosivos.^[3]

Quando o alvo é o dinheiro contido em caixas eletrônicos, criminosos costumam empregar inicialmente um pé de cabra ou outro dispositivo de ação mecânica para forçar uma abertura no local por onde as cédulas saem, para depois inserir o artefato explosivo nesta abertura e conseguir acessar o dinheiro,^[3] como ilustrado na Figura 2.

Figura 2: Artefato explosivo posicionado na abertura de saída de dinheiro de caixa eletrônico.



Fonte: POLÍCIA MILITAR DE MINAS GERAIS, 2016.^[37]

Os tipos de explosivos mais utilizados em assaltos a caixas eletrônicos são emulsões à base de nitrato de amônio e artefatos artesanais à base de pólvora, apresentados na Figura 3. Ambos são de relativamente fácil obtenção pelos criminosos. Emulsões de nitrato de amônio são utilizadas em grandes quantidades

para desmonte de rochas, nem sempre transportadas e armazenadas com muita segurança, enquanto pólvora de diversos tipos são vendidas em materiais pirotécnicos como fogos de artifício ou rojões.^[3] Nas regiões centro-oeste e sudeste do Brasil, é comum o uso de um artefato chamado “metalon”, um tubo retangular metálico que é recheado com emulsão de nitrato de amônio ou, principalmente, com pólvora cloratada (com perclorato).^[3]

Figura 3: Fotos dos tipos de explosivos mais utilizados em ações criminosas no Brasil. (a) Cartucho de emulsão de nitrato de amônio. (b) Artefato do tipo “Metalon”.



Fonte: (a) CARTUCHO...^[38]; (b) POLÍCIA CIVIL DE PERNAMBUCO, 2022.^[39]

2.1.3.2 Nitrato de amônio

O nitrato de amônio (NH_4NO_3) é um sólido cristalino, incolor, higroscópico e facilmente solúvel em água que constitui a matéria prima mais importante dos explosivos industriais. Apresenta boa estabilidade e produção de poucos gases tóxicos. Por ser muito higroscópico, geralmente é transformado em *prills* densas ou porosas, que são pequenos agregados do material, formados em processos especiais ao esfriar os sais derretidos.^[18]

Misturas de nitrato de amônio com diversas fontes de carbono como pó de madeira, óleos e carvão podem ser usados como explosivos. Aditivos como TNT e dinitrotolueno (DNT) podem ser usados para aumentar a sensibilidade, enquanto pó de alumínio pode ser adicionado para aumentar a força da explosão. Misturas de nitrato de amônio e combustíveis que contenham água são chamadas de lamas e emulsões.^[18] As lamas são soluções aquosas de composição complexa, com sais oxidantes, combustíveis, sensibilizantes e água, apresentando velocidade de detonação de 3800 a 4000 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Emulsões são compostas por duas fases, uma aquosa composta por nitrato de amônio e de sódio, e uma oleosa, composta por óleo

combustível, com agentes emulsificantes como alumínio e água. São mais eficientes do que a lama explosiva e apresentam velocidade de detonação de 500 m.s^{-1} .^[24]

Misturas de hidrocarbonetos líquidos com *prills* porosas de nitrato de amônio são geralmente chamadas de ANFO (do inglês, *Ammonium Nitrate Fuel Oil*). O ANFO é barato de produzir e muito utilizado na indústria de mineração. Para o balanço de oxigênio, é suficiente que as *prills* sejam encharcadas com cerca de 6% de combustíveis.^[18]

Para se obter melhor resistência à água e maior densidade, são feitos explosivos gelatinosos de nitrato de amônio, com nitroglicol ou misturas de nitroglicerina e nitroglicol. Sais inertes como cloreto de potássio ou de sódio podem ser utilizados para reduzir a temperatura de explosão.^[18]

O nitrato de amônio utilizado como fertilizante pode ser misturado com óleos combustíveis ou açúcar para produzir explosivos. O poder explosivo e a facilidade de detonação de um explosivo improvisado de nitrato de amônio dependem do tamanho da partícula, do tipo de combustível utilizado, do grau de mistura, da estequiometria, da densidade e do grau de confinamento.^[40]

2.1.3.3 Pólvora

A pólvora negra foi provavelmente o primeiro explosivo a ser descoberto e utilizado no mundo. Não se sabe exatamente quando e onde a pólvora foi descoberta e, devido à razoável disponibilidade de seus ingredientes em vários lugares, é possível que mais de um povo tenha começado a utilizá-la por volta da mesma época.^[20]

A pólvora negra é um baixo explosivo com composição padrão de 75% nitrato de potássio, 10% enxofre e 15% carvão. Seus componentes são moídos, misturados e compactados, prensados e depois granulados.^[18] Diferentes tamanhos de grão são utilizados para diferentes aplicações, sendo a queima mais rápida com grãos menores.^[24] A pólvora negra é sensível a impacto, fricção e faíscas, e explode apenas quando confinada por materiais de baixa resistência como papelão ou alumínio. É um dos constituintes básicos de fogos de artifício.^[27]

O nitrato de potássio, por ser abundantemente disponível em diversas regiões, geralmente é o oxidante de escolha em pólvoras e em diversos compostos pirotécnicos. Esse composto é mais seguro de se manusear por ser mais difícil de sofrer ignição, e é menos solúvel e menos higroscópico que outros nitratos. Apesar

disso, em muitas composições o nitrato de potássio é substituído por clorato ou perclorato de potássio, que possuem maior poder oxidante.^[41-42]

A reação de decomposição do clorato é exotérmica, acontece em menor temperatura e é facilmente catalisada, o que faz com que o clorato geralmente seja mais perigoso de se empregar do que o perclorato. A composição com clorato mais comum é a chamada *flash powder*, que utiliza alumínio em pó como combustível. Cloratos não devem ser misturados com enxofre, pois em contato com umidade a partir do enxofre será formado ácido sulfúrico, que reage com cloratos formando o altamente instável ácido clórico.^[41-42] Dessa forma, misturas mais simples de perclorato e enxofre geralmente são preferíveis em relação aos compostos com clorato, devido à menor reatividade do perclorato.^[41]

Explosivos de perclorato utilizam como principal oxidante o perclorato de sódio, potássio ou amônio, com componentes combustíveis como ceras, hidrocarbonetos ou nitro-compostos orgânicos.^[18]

2.1.5 Análise forense de explosivos

A química forense se caracteriza como a química aplicada à solução de problemas relacionados à justiça.^[16] Em relação a explosivos, existem dois momentos distintos em que as ciências forenses são empregadas, cada um com suas características e desafios próprios. Antes da explosão, o foco é impedir que o atentado ou crime seja cometido, buscando identificar e localizar os criminosos e os materiais explosivos escondidos e apreendê-los. Depois da explosão, o foco é identificar os explosivos utilizados para auxiliar na investigação, buscando características e informações sobre sua origem que permitam associá-los a um determinado grupo criminoso ou que direcionem a procura por suspeitos.^[7,23]

Cenários pré-explosão são comuns em aeroportos e outras estações de transporte com grande fluxo de passageiros e em qualquer outro lugar onde haja uma denúncia ou uma suspeita. As técnicas empregadas podem ser aparelhos de imageamento de passageiros e de bagagens ou cães farejadores, sendo crescente a busca por técnicas analíticas sensíveis e confiáveis que possam ser levadas aos locais e sejam capazes de fazer varreduras rápidas em grandes áreas ou em grande volume de pessoas.^[8,23,43-44] Muitas vezes são encontrados materiais explosivos em

grandes quantidades, mas podem ser detectados também traços dos explosivos nas mãos ou na roupa de quem os manuseou e em outras superfícies.^[8,23,26]

Em cenários pós-explosão, é comum que haja resíduos de material explosivo não combusto, principalmente quando os explosivos utilizados foram preparados por criminosos e os materiais não são adequadamente misturados ou a proporção de oxidantes e combustíveis não foi ideal. A investigação também procurará pelos produtos da explosão e por fragmentos dos dispositivos explosivos utilizados.^[23] Em locais onde a explosão inicia incêndios e é necessário apagar o fogo, os resíduos dos explosivos podem ser quase completamente lavados pela água, de modo que pode ser necessário coletar amostras em locais acima do nível do chão, como placas de sinalização.^[9]

Quando são utilizados altos explosivos orgânicos, como TNT, PETN, tetril (2,4,6-trinitrofenilmetil-nitramina) etc, é muito difícil confundir os resíduos dos explosivos com uma ocorrência ambiental. Estudos sobre contaminação ambiental por explosivos em países como o Reino Unido mostram que quantidades significativas de altos explosivos orgânicos são encontradas apenas em locais próximos a fábricas e áreas de teste destes materiais.^[23] A ocorrência ambiental de íons comuns em explosivos inorgânicos, porém, pode ser mais significativa, podendo ser proveniente de características do solo, de materiais de limpeza ou até mesmo de suor.^[23] A Tabela 1 apresenta alguns dos métodos e técnicas utilizados para análise de explosivos publicados nos últimos 10 anos.

Tabela 1: Alguns dos métodos de análise de explosivos publicados nos últimos 10 anos (continua).

Momento	Tipo de explosivo	Analitos	Amostra	Técnica	Ref.
Pré-explosão	Pólvora sem fumaça, pólvora negra, dinamite, nitrato de amônio	Nitrato de amônio, dinamite, EGDN, perclorato de potássio	Impressão da mão	Raman IC RP-HPLC	[8]
Pré e pós-explosão	Pyrodex (substituto de pólvora negra) e pólvora sem fumaça	Benzoato, nitrato, clorato e perclorato	Impressão digital (pré) e carcaças de projéteis (pós)	IC-HRMS	[34]
Pós-explosão	Pólvora negra	Tiocianato derivatizado	Pólvora negra deflagrada	GC-MS	[46]
Pós-explosão	Pólvora negra, dinamite, ANFO, clorato de sódio	Nitrato de potássio, nitrato de amônio e clorato de sódio	Superfícies diversas (vidro, madeira, plástico, papelão, etc)	Raman	[45]

Tabela 1: Alguns dos métodos de análise de explosivos publicados nos últimos 10 anos (conclusão).

Momento	Tipo de explosivo	Analitos	Amostra	Técnica	Ref.
Pré-explosão	TNT, TNB e Tetryl	TNT, TNB e Tetryl	Vapores extraídos de amostras dos explosivos	Instrumento de Lab on a chip	[43]
Pós-explosão	TATP, HMTD e MEKP	Peróxidos orgânicos	Fragmentos de materiais utilizados na fabricação de explosivos caseiros	DART-MS	[44]
Pós-explosão	EGDN, nitroglicerina, RDX, TNT, PETN	EGDN, nitroglicerina, RDX, TNT, PETN	Swabs de algodão	HPLC-DAD	[47]
Pós-explosão	Nitrato de amônio e açúcar de confeitiro	Nitrato, amônio, sucrose, glicose e frutose	Swabs de algodão	CE	[48]
Pré-explosão	Pólvora sem fumaça	Nitrocelulose, nitroguanidina, DNT	Solução de pólvora em metil-etil-cetona	FTIR-ATR Raman	[49]
Pós-explosão	Resíduos de disparo de arma de fogo	Ferro, bário e cobre	Swabs de algodão com ácido nítrico	TXRF	[50]

Fonte: elaborada pela autora a partir de ZAPATA *et al*, 2016 [8]; GALLIDABINO *et al*, 2019 [34], TARANTO *et al*, 2019 [43], BLACK *et al*, 2019 [44], ZAPATA; GARCÍA-RUIZ, 2017 [45], CHAJISTAMATIOU; BAKEAS, 2019 [46], BORUSIEWICZ; ZADORA; ZIEBA-PALUS, 2013 [47], SARAZIN *et al*, 2013 [48], LÓPEZ-LÓPEZ; FERRANDO, GARCÍA-RUIZ, 2012 [49], SARAPURA *et al*, 2019 [50].

2.2 Cromatografia iônica

A cromatografia iônica é uma técnica de separação que utiliza mecanismos de troca iônica para detectar e analisar íons em soluções aquosas. Inicialmente, era uma modalidade da cromatografia líquida, mas atualmente é realizada com alto desempenho em equipamentos específicos, cujos materiais não sofrem corrosão com os ácidos e as bases frequentemente empregados, e com sistema de detecção compatível com as fases móveis utilizadas.^[51] Embora a cromatografia iônica possa englobar também mecanismos como exclusão iônica, interação iônica e quelação, o termo geralmente se refere à cromatografia de troca iônica de alta performance^[52-53] e será usado desta maneira no restante deste trabalho.

O seu fundamento é a interação de analitos eletricamente carregados com grupos carregados de carga oposta ligados à fase estacionária. Os íons da amostra competem com íons da fase móvel pela interação com os grupos da fase estacionária, sendo a eletroneutralidade da solução mantida por contra-íons dos analitos, dos grupos da fase estacionária e da fase móvel. Como o mecanismo de separação depende, fundamentalmente, de trocas, competições e supressões de carga, frequentemente emprega-se fases móveis com pH muito mais agressivos (ácidos ou

básicos) e forças iônicas muito mais elevadas do que as comumente usadas para cromatografia de fase reversa, exigindo características especiais das fases estacionárias e dos equipamentos.^[51,54]

2.2.1 Equipamentos para cromatografia iônica

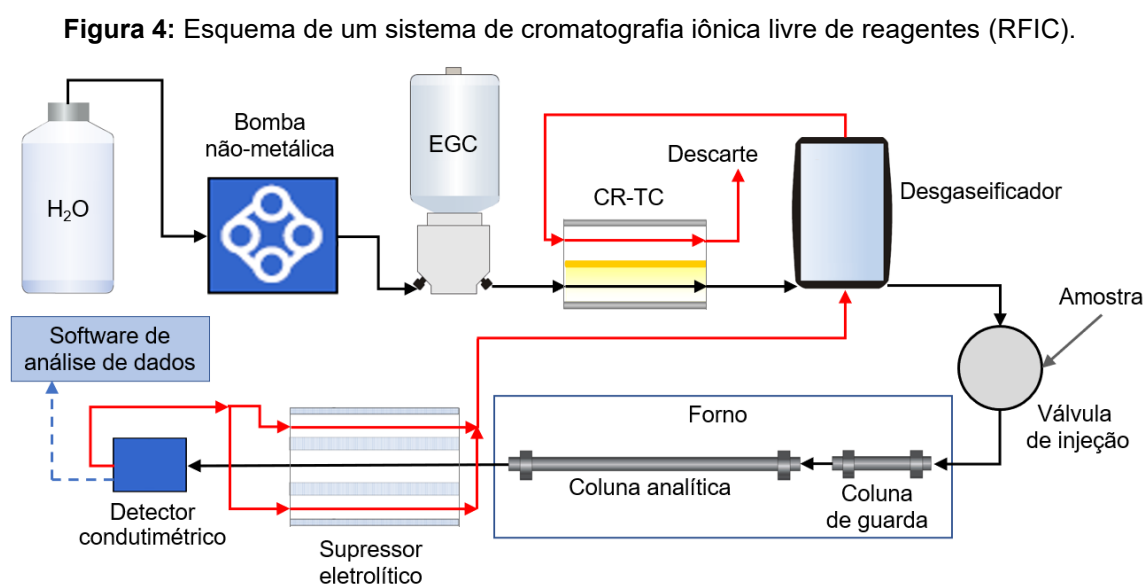
A estrutura básica de um sistema de cromatografia iônica é semelhante a um sistema de cromatografia líquida. O sistema opera sob pressão com uma bomba que impulsiona o eluente pela coluna. A amostra é injetada por uma válvula com uma alça de amostragem (*loop*), percorrendo a coluna de separação, onde ocorre a troca iônica, e depois chegando ao detector. É comum que o sistema tenha também um supressor iônico logo após a coluna de troca iônica, para reduzir a alta condutividade dos eletrólitos presentes no eluente e minimizar sua interferência na detecção dos analitos.^[52-53]

Todas as superfícies do cromatógrafo que entram em contato com o eluente precisam ser feitas de materiais inertes e não metálicos, geralmente polímeros como Teflon e poli (éter-éter-cetona) (PEEK), para evitar corrosão pelas soluções ácidas e básicas utilizadas. Até mesmo o aço inoxidável utilizado em equipamentos de cromatografia líquida pode ficar sujeito a corrosão com o tempo, gerando grande contaminação por íons metálicos e diminuindo a capacidade da coluna.^[51,52,54]

No final dos anos 1990 foram criados pela Dionex™ os primeiros dispositivos eletrolíticos para cromatografia iônica, que utilizam a hidrólise da água e a migração seletiva de íons de acordo com sua carga para minimizar contaminação de eluentes e aumentar a sensibilidade e reprodutibilidade das análises. Estes dispositivos são utilizados em três etapas envolvendo os eluentes: a geração, a remoção de contaminantes e a supressão. Sistemas de cromatografia iônica que utilizam dispositivos eletrolíticos necessitam apenas de fornecimento de água ultrapura, sendo assim chamados de sistemas de “cromatografia iônica livre de reagentes” (do inglês *Reagent-Free™ Ion Chromatography - RFIC*) pela Thermo Scientific™ Dionex™.^[55-56]

Um esquema de um sistema de RFIC com detecção por condutividade com supressão está apresentado na Figura 4. Partindo apenas de água ultrapura, o eluente é gerado de forma eletrolítica depois da bomba a partir de um cartucho de geração de eluente (*Eluent Generator Cartridge – EGC*). Os contaminantes são removidos em uma coluna aprisionadora continuamente regenerada (*Continuously Regenerated*

Trap Column – CR-TC) e os gases gerados no processo são removidos em um degaseificador. A amostra é inserida no sistema a partir de uma válvula com uma alça de amostragem. Uma coluna de guarda retém possíveis contaminantes presentes na amostra, e a separação de analitos ocorre na coluna analítica em um forno que permite o controle da temperatura de separação. O eluato passa por um supressor eletrolítico, que minimiza a condutividade de fundo e aumenta a condutividade dos analitos, e um detector condutimétrico registra os sinais e envia para um software de análise de dados. Quando operado no modo de reciclo, o efluente do detector é utilizado como regenerante no supressor e carrega os gases do degaseificador e da CR-TC para o descarte.^[56]



Fonte: Adaptado de POHL; ADVALOVIC; SRINIVASAN, 2021.^[56]

2.2.1.1 Sistemas de detecção para cromatografia iônica

Os sistemas de detecção utilizados em cromatografia iônica podem ser classificados de acordo com o seu fundamento em espectrométricos, como detectores ultravioleta ou de fluorescência, ou eletroquímicos, como os detectores amperométricos e os detectores condutimétricos.^[12]

Detectores espectrométricos apresentam aplicações limitadas em cromatografia iônica. A maioria dos íons inorgânicos não possuem grupos cromóforos capazes de absorver na região do espectro ultravioleta ou visível incidente, de forma que a utilização do detector ultravioleta geralmente se restringe a aplicações com

derivatizações ou com detecção indireta, em que o eluente possui um íon com grupo cromóforo que gera um sinal constante e a detecção do analito é feita pela diminuição da absorção. Como o detector de fluorescência se restringe a analitos que emitam fluorescência quando excitados, sua aplicação em cromatografia iônica é frequente apenas com métodos de derivatização pós-coluna de separação e na análise de compostos orgânicos (como aminoácidos ou outros compostos com aminas primárias).^[12,51]

O detector amperométrico emprega uma diferença de potencial elétrico entre um eletrodo de referência e um eletrodo de trabalho. A corrente elétrica medida é proporcional à quantidade de analito reduzido ou oxidado na superfície do eletrodo de trabalho. Este sistema de detecção exige que a fase móvel seja condutora elétrica, o que já costuma acontecer na cromatografia iônica já que os eluentes são predominantemente aquosos com íons em solução. É geralmente utilizado para analitos com pK_a acima de 7, que apresentam baixa dissociação após a supressão e que praticamente não seriam detectados por condutimetria.^[12,52]

Devido às suas vantagens operacionais, universalidade e linearidade de resposta e aquisição, que serão discutidas a seguir, o principal detector utilizado em cromatografia iônica é o condutimétrico.^[51]

2.2.1.1.1 Detector condutimétrico

Em um detector condutimétrico, o eluato passa por uma célula de fluxo com dois eletrodos, entre os quais é aplicada uma tensão alternada.^[52] A constante da célula (K), medida em cm^{-1} , é um termo que combina a área dos eletrodos e a distância entre eles de acordo com a Equação 1, em que A é a área dos eletrodos, medida em cm^2 , e L é a distância entre eles, medida em cm :

$$K = \frac{A}{L} \quad \text{Equação 1}$$

Medindo-se a corrente na célula, obtém-se a condutância (G), medida em Siemens (S). A condutância é o recíproco da resistência e é dada pela Equação 2, em que R é a resistência, medida em ohm, I é a corrente, medida em amperes, e V é a tensão, medida em volts:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{V} \quad \text{Equação 2}$$

Tendo-se a condutância (G) e a constante da célula (K), a condutividade (k) é então dada pela Equação 3 e medida em $S.cm^{-1}$:

$$k = G \times K \quad \text{Equação 3}$$

A condutividade elétrica de eletrólitos é linearmente dependente da concentração em soluções diluídas, em que não são observados efeitos de atividade, como as normalmente encontradas em cromatografia iônica.^[52] Assim, é possível realizar a quantificação de amostras a partir das áreas dos picos quando se emprega uma curva de calibração.^[12]

Considerando que a condutividade é uma propriedade universal de espécies iônicas em solução e que as espécies analisadas por cromatografia iônica são justamente espécies iônicas que interagem com os grupos carregados da fase estacionária, o detector condutimétrico é um dos detectores considerados universais para essa modalidade.^[12,51-52] Além disso, sua construção e sua operação são relativamente simples.^[52]

2.2.1.1.2 O uso de supressores para detecção condutimétrica

Antes da introdução de supressores por Small e colaboradores,^[57] o uso de detectores condutimétricos era limitado a sistemas com eluentes que apresentassem baixa condutividade de fundo, permitindo que os analitos fossem detectados pelos pequenos incrementos na condutividade, ou ainda à detecção indireta, em que os analitos causam uma diminuição na condutividade da fase móvel. Posicionados depois da coluna analítica e antes do detector, supressores trocam os contra-íons do eluente por íons hidrônio ou hidroxila, resultando em uma condutividade de fundo praticamente nula, e aumentam a condutividade dos analitos ao trocar os contra-íons do analito por íons mais condutivos como OH^- e H_3O^+ (Figura 5).^[12,51,58]

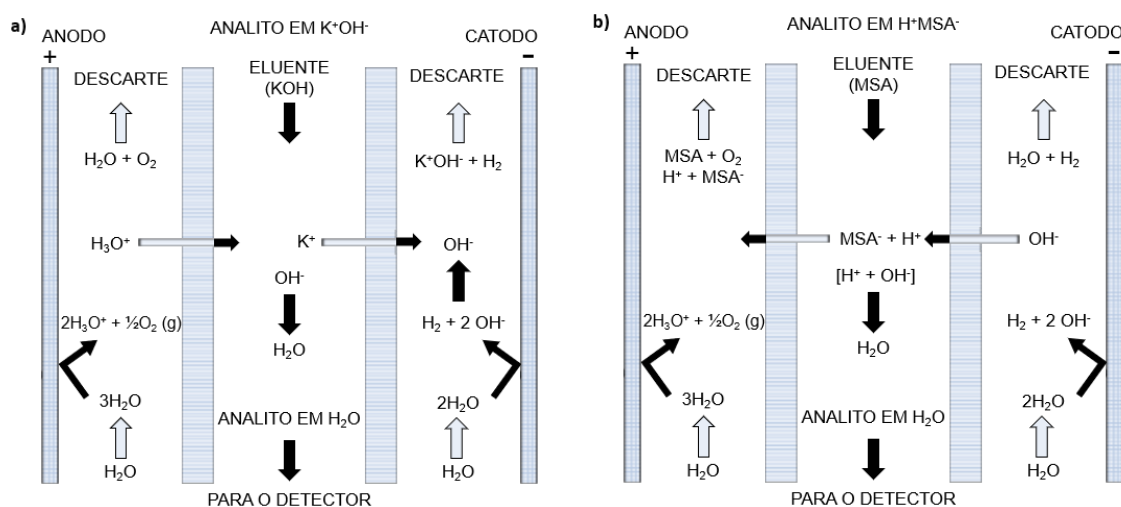
Os primeiros supressores eram colunas empacotadas com resinas de troca iônica, que precisavam ser quimicamente regeneradas periodicamente. A introdução

de supressores baseados em membranas de troca iônica permitiu que a regeneração fosse feita de maneira contínua, com regeneração química ou com regeneração eletrolítica.^[51] Quando a regeneração química é utilizada, é necessária uma fonte externa de regenerante, enquanto a regeneração eletrolítica utiliza a água como regenerante e pode funcionar em modo de reciclo, utilizando a água efluente da célula de condutividade.^[12,55]

O supressor de membranas com regeneração eletrolítica funciona em um arranjo com três canais, separados por duas membranas de troca iônica, que permitem a passagem de íons positivos ou negativos, de acordo com a aplicação (Figura 5). O eluente (fase móvel) passa no canal central, contracorrente ao regenerante, que passa nos dois canais laterais. Os eletrodos são posicionados nas laterais, em todo o comprimento dos canais. Uma diferença de potencial elétrico é aplicada para eletrolisar a água, liberando os íons da eletrólise para as reações de supressão.^[52,55] Para cada íon proveniente da eletrólise da água que entra no canal do eluente, um íon sai do canal do eluente, podendo ser um contra-íon do eluente ou da amostra, mantendo a eletroneutralidade.^[55]

Na Figura 5 estão apresentados os esquemas do funcionamento de supressores para cromatografia de ânions com hidróxido de potássio como eluente e para cromatografia de cátions com ácido metanossulfônico (MSA) como eluente, atualmente utilizados em equipamentos da Thermo Scientific™ Dionex™ (modelos DRS 600).^[55,59]

Figura 5: Esquemas de supressores eletrolíticos em sistemas de (a) ânions e (b) cátions.



Fonte: Traduzida e adaptada de THERMO FISHER SCIENTIFIC INC, 2019.^[59]

O canal do eluente é preenchido por uma resina de troca iônica, e as membranas de troca iônica são específicas para cátions ou para ânions. A voltagem aplicada entre os eletrodos é ajustada para aumentar ou diminuir a eletrólise de acordo com a concentração do eluente, permitindo aplicações com gradientes de eluição e concentrações de até por volta de 100 mmol.L⁻¹.^[55,59]

2.2.1.2 Fases móveis para cromatografia iônica

As fases móveis para cromatografia iônica costumam ser predominantemente aquosas, podendo conter um tampão para controlar e estabilizar o pH e um ou mais sais contendo contra-íons que ajustam a força do eluente e modulam a interação dos analitos com a coluna.^[54] A escolha de eluentes está intimamente ligada à escolha de colunas e de detectores, incluindo o uso ou não de supressores quando a detecção é condutimétrica.^[51]

Em sistemas sem supressor, os eluentes precisam apresentar baixa condutividade de fundo, sendo os mais frequentemente usados benzoatos, ftalatos e ácidos carboxílicos em faixas específicas de pH.^[12,52] Na presença de supressores, eluentes para ânions podem ser sais de ácidos inorgânicos fracos ou soluções de hidróxidos, enquanto eluentes de cátions geralmente são ácidos diluídos.^[12,52] A supressão eletrolítica restringe ainda mais os tipos de fases móveis utilizadas, sendo preferidos ácidos eletroquimicamente inertes como ácido sulfúrico ou ácido metanossulfônico para a eluição de cátions.^[51] Uma melhor resolução entre magnésio e cálcio e entre estrôncio e bário é alcançada com ácido metanossulfônico em vez de ácido sulfúrico, porque o sulfato pode formar complexos com esses metais.^[12]

A escolha de pH da fase móvel está ligada à natureza do analito e ao tipo de fase estacionária utilizada. Como a troca iônica exige que os analitos e os grupos ionizáveis da fase estacionária estejam em formas carregadas, a interação da coluna com analitos ácidos ou básicos depende de suas ionizações, o que depende, por sua vez, do valor de pK_a dos analitos quando eletrólitos fracos e do pH da fase móvel utilizada. Fases estacionárias que utilizam grupos fracamente ácidos ou fracamente básicos também terão seus graus de ionização condicionados aos seus pK_a s e ao valor de pH da fase móvel.^[52,54]

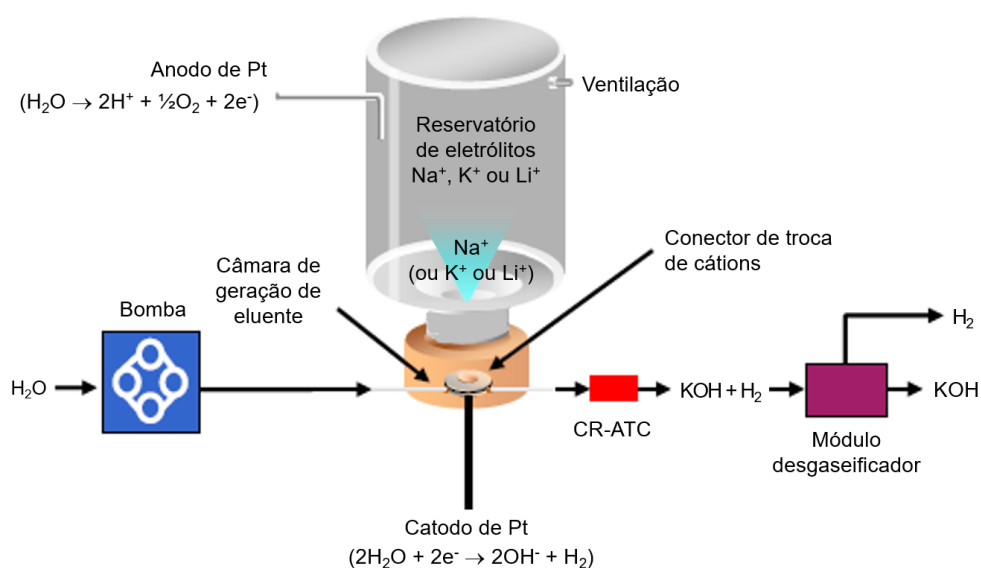
O controle da retenção é geralmente feito com alterações na concentração do contra-íon, embora a adição de solventes como metanol ou acetonitrila também possa

aumentar a força do solvente devido a interações de fase reversa. Um aumento na concentração do contra-íon diminui a retenção de solutos ionizados. O aumento da concentração reduz proporcionalmente o fator de retenção para solutos univalentes, mas reduz mais fortemente o fator de retenção se a carga do soluto é maior. Mudanças de concentração podem mudar fatores de retenção de solutos multivalentes a ponto de alterar a ordem de eluição.^[54]

Diferentes contra-íons também podem ser usados para alterar a força do solvente e a retenção. Contra-íons com carga maior geralmente são mais eficientes em reduzir a retenção dos analitos. Contra-íons como F^- , OH^- , Li^+ e H_3O^+ são os que se ligam mais fracamente à fase estacionária, proporcionando maiores valores do fator de retenção.^[54]

Sistemas modernos de cromatografia iônica livre de reagentes (RFIC) utilizam geradores eletrolíticos de eluentes (Figuras 6 e 7).^[53,55-56,60] A bomba entra em contato apenas com a água ultrapura e os ácidos e bases dos eluentes são gerados depois, no caminho, a partir de um reservatório dos eletrólitos do eluente.^[55] Uma das maiores vantagens da geração eletrolítica de eluentes é permitir que eluentes de hidróxido sejam produzidos praticamente livres de contaminação por carbonato, já que a presença de carbonato resulta em menor resolução e em oscilações de linha de base, principalmente quando são usados gradientes.^[12] Na Figura 6 está apresentado um esquema do funcionamento do gerador de eluente de hidróxido para separação de ânions como produzido pela Thermo Scientific™ Dionex™ (modelos ECG 500).

Figura 6: Esquema de funcionamento do gerador eletrolítico de eluente de hidróxido da Dionex.

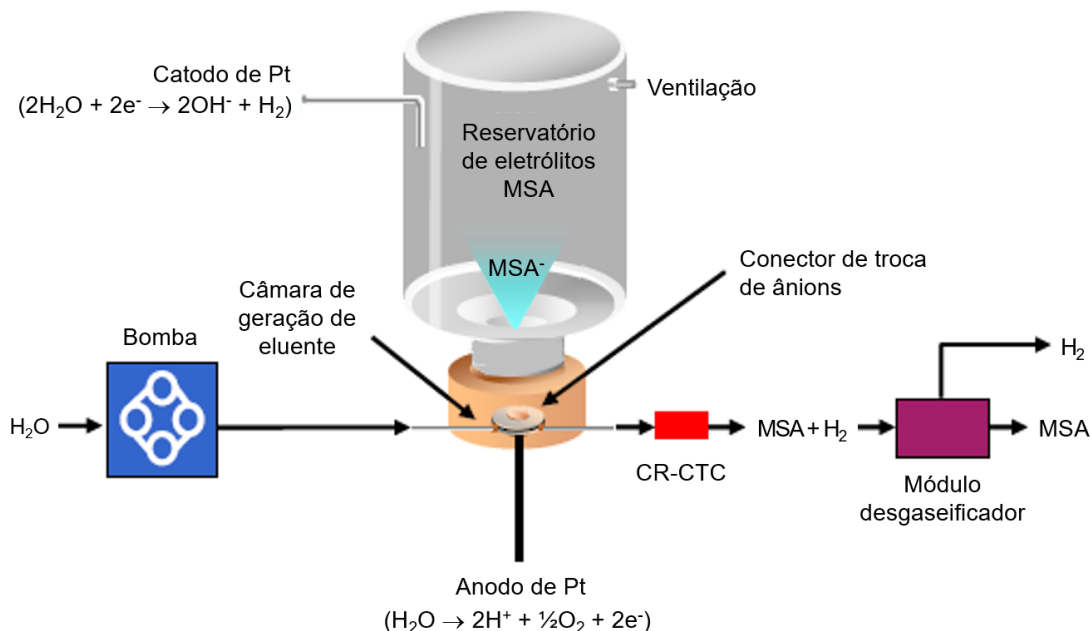


Fonte: Traduzida e adaptada de THERMO FISHER SCIENTIFIC INC, 2020.^[60]

Um reservatório de eletrólito é preenchido por uma solução de hidróxido de potássio ou de um sal de potássio, como fosfato de potássio. Quando uma corrente é aplicada entre os eletrodos, a eletrólise da água gera íons hidrônio no anodo de platina, que deslocam os íons de potássio para a câmara de geração de eluente, que opera sob alta pressão. O conector de troca de cátions permite a passagem destes íons, mas impede que o hidróxido gerado no catodo entre no reservatório dos eletrólitos. A concentração dos eluentes é alterada pela corrente aplicada, calculada pelo software de acordo com a vazão aplicada e a concentração desejada. Quando a concentração do eletrólito no reservatório diminui, a diferença de potencial aplicada aumenta, até ser necessário substituir o reservatório por um cartucho novo para evitar aquecimento excessivo.^[55]

O mesmo princípio é utilizado para a geração de eluentes de ácido metanossulfônico, como esquematizado na Figura 7, alterando a posição do catodo e do anodo e utilizando um conector de troca de ânions em vez de troca de cátions.^[55]

Figura 7: Esquema de funcionamento do gerador eletrolítico de eluente de ácido metanossulfônico da Dionex.

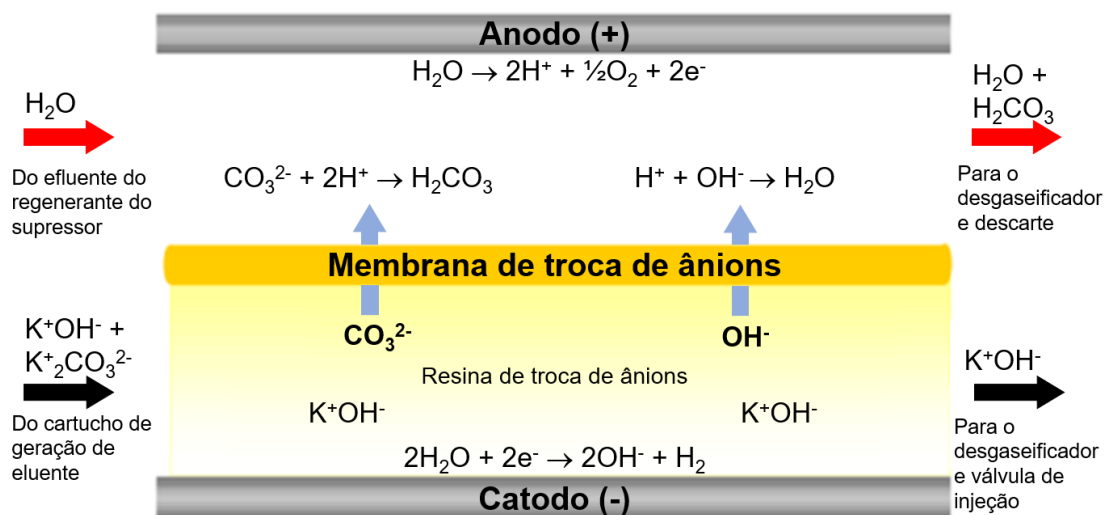


Fonte: Traduzida de THERMO FISHER SCIENTIFIC INC, 2020.^[60]

Uma coluna aprisionadora continuamente regenerada (CR-TC) remove possíveis contaminantes provenientes da água deionizada fornecida e dos reservatórios de eletrólitos dos geradores de eluente.^[56] Na Figura 8 está apresentado o esquema de funcionamento da CR-TC para ânions (CR-ATC). Os íons

contaminantes são trocados por OH^- na resina de troca de ânions e se dirigem ao anodo, onde se combinam ao H^+ e são levados pelo efluente do regenerante do supressor. Na cromatografia de ânions, este efluente contém a base utilizada no eluente, de modo que ocorre neutralização.^[56]

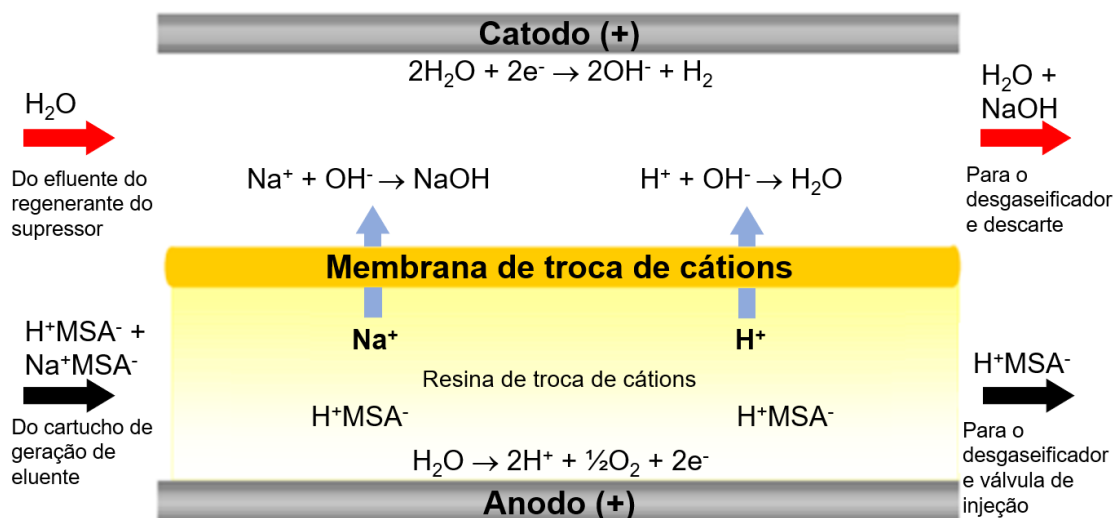
Figura 8: Esquema de funcionamento da coluna aprisionadora continuamente regenerada para ânions (CR-ATC).



Fonte: Traduzida e adaptada de THERMO FISHER SCIENTIFIC INC, 2020.^[61]

O mesmo princípio é aplicado no funcionamento da CR-TC para cátions (CR-CTC), com catodo e anodo em posições invertidas e utilizando membrana e resina de troca de cátions, como apresentado no esquema da Figura 9.

Figura 9: Esquema de funcionamento da coluna aprisionadora continuamente regenerada para cátions (CR-CTC).



Fonte: Traduzida e adaptada de THERMO FISHER SCIENTIFIC INC, 2020.^[61]

Os íons contaminantes são trocados por H^+ na resina de troca de cátions e se dirigem ao catodo, onde se combinam ao OH^- e são levados pelo efluente do regenerante do supressor. Na cromatografia de cátions, este efluente contém o ácido utilizado no eluente, de modo que também ocorre neutralização.^[56]

O uso destes sistemas de geração eletrolítica de eluentes apresenta vantagens como a geração de soluções ácidas ou bases altamente puras a baixo custo, um controle robusto e conveniente das concentrações dos eluentes, e construção e operação simplificadas.^[55-56]

2.2.1.3 Fases estacionárias para cromatografia iônica

Embora muito utilizadas na cromatografia líquida de alta eficiência convencional, fases estacionárias de sílica só podem ser utilizadas na faixa de pH entre 2 e 8 e, por isso, sua aplicação em cromatografia iônica é limitada. Os materiais mais utilizados como fase estacionária em colunas para cromatografia iônica são resinas poliméricas, como copolímeros de poliestireno e divinilbenzeno, polimetacrilato e polivinil.^[12]

Copolímeros de poliestireno e divinilbenzeno são os mais utilizados. São estáveis em toda a faixa de pH, permitindo utilização de ácidos e bases com pHs extremos. De acordo com seu processo de fabricação e com a porcentagem de divinilbenzeno, as resinas se dividem em microporosas ou macroporosas. As microporosas geralmente apresentam porcentagem de divinilbenzeno entre 2 e 8%, uma faixa que permite uma certa estabilidade mecânica sem comprometer a transferência de massa. Solventes apolares tendem a desidratar resinas microporosas, encolhendo-as. Resinas macroporosas possuem porcentagem de divinilbenzeno de até 55%, apresentam maior estabilidade mecânica e são mais compatíveis com solventes, inchando e encolhendo menos.^[12,62]

Os polímeros orgânicos são funcionalizados superficialmente para apresentarem grupos ionizados ou ionizáveis que participarão da troca iônica com o eluente e a amostra.^[12,62] De acordo com o tipo de grupo iônico, as colunas de troca iônica são divididas em dois grandes grupos, os trocadores de íons fortes e fracos.^[52,54]

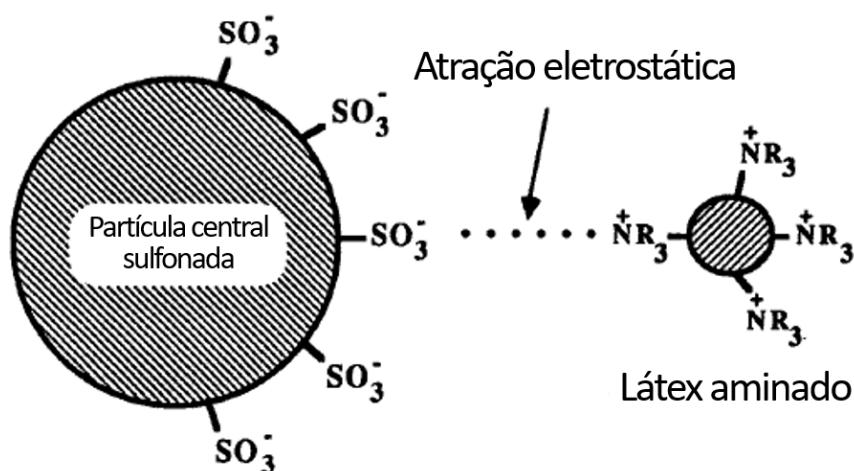
Colunas de troca iônica com grupos que permanecem completamente ionizados em toda a faixa de pH utilizada, como grupos sulfônicos para cátions e

aminas quaternárias para ânions, são trocadores de íons fortes. Alterações na estrutura dos radicais das aminas podem alterar a retenção e a seletividade. Um aumento de tamanho dos grupos alquila das aminas quaternárias, por exemplo, aumenta a retenção de ânions maiores e mais polarizáveis, como nitrato, iodeto e clorato.^[62]

Trocadores de íons fracos contêm grupos com pK_a intermediário (entre 4 e 10), como grupos carboxílicos para cátions e aminas terciárias ou menos substituídas para ânions, de forma que a ionização dos grupos e a capacidade de troca iônica da coluna varia com o pH da fase móvel. Esta característica é particularmente útil para a eluição de analitos que são muito fortemente retidos em trocadores de íons fortes, pois alterações no pH da fase móvel diminuem a ionização dos grupos e diminuem sua capacidade de reter os íons da amostra.^[54,62]

Uma alternativa a materiais funcionalizados superficialmente são os materiais aglomerados, muito utilizados para trocadores de ânions. Esses materiais são feitos com pequenas partículas de polimetacrilato ou cloreto de polivinilbenzil, chamadas de partículas de látex, funcionalizadas com aminas. Essas partículas, de diâmetros de cerca de $0,1 \mu\text{m}$, são aglomeradas por interações eletrostáticas e de van-der-Waals ao redor de um substrato de poliestireno e divinilbenzeno com a superfície sulfonada.^[52] Na Figura 10 está apresentado um esquema de resinas com aglomerados de látex para troca de ânions.

Figura 10: Estrutura de resinas com látex para troca de ânions formadas com ligação eletrostática. As partículas não estão em escala.



Fonte: Traduzida de HADDAD; JACKSON, 1990.^[52]

Esse sistema oferece diversas vantagens, como a estabilidade mecânica fornecida pelo substrato polimérico com diâmetros entre 5 e 25 μm , uma alta eficiência cromatográfica devido à rápida troca iônica nas pequenas partículas de látex, e baixos graus de inchaço e encolhimento pela funcionalização superficial.^[62]

2.2.2 A cromatografia iônica para análise de explosivos

A maioria dos explosivos improvisados com materiais inorgânicos ou emulsões podem ser analisados por cromatografia iônica.^[11] Em relação a outras técnicas de caracterização inorgânica, como difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, a cromatografia iônica apresenta vantagens como não exigir que se recupere uma partícula física do explosivo e permitir a obtenção do perfil geral de cátions e ânions de uma amostra para comparar com outros perfis de combustão.^[35]

Um bom método cromatográfico para análise de resíduos de explosivos deve apresentar tempos de retenção reprodutíveis e a habilidade de separar claramente os íons presentes no resíduo, sem interferentes significativos, o que é facilmente alcançável por cromatografia iônica. A análise quantitativa geralmente não é requerida porque as condições presentes durante a explosão não são constantes, e as quantidades de materiais intactos e queimados são muito variadas. A presença ou ausência dos íons de interesse já é indicativa do explosivo utilizado.^[35,63] Na Tabela 2 estão apresentados os íons encontrados na análise de alguns explosivos inorgânicos.

Tabela 2: Alguns explosivos inorgânicos e principais íons de interesse na análise pós-explosão.

Explosivo	Composição geral	Ânions	Cátions
ANFO	Nitrato de amônio e óleo combustível	Nitrato	Amônio
Pólvora negra	Nitrato de potássio, enxofre e carvão	Nitrato, nitrito, sulfato, tiocianato, tiosulfato	Potássio, sódio
Pólvora cloratada	Clorato/perclorato de potássio, enxofre, alumínio e açúcares	Clorato, perclorato, cloreto, sulfato, tiosulfato, tiocianato	Potássio, sódio
Substitutos de pólvora negra	Nitrato de potássio, perclorato de potássio, ácido ascórbico, carvão	Cloreto, nitrito, nitrato, oxalato, treonato, clorato, perclorato	Potássio, sódio

Fonte: JOHNS *et al*, 2008 ^[10]; AGRAWAL, 2010 ^[21]; NEGRINI NETO, 2020 ^[27].

A análise de ânions costuma gerar um perfil mais específico do que a análise de cátions para identificação do material explosivo, sendo que alguns laboratórios utilizam a cromatografia de ânions apenas.^[35] Contudo, algumas formulações podem ser identificadas pelo perfil de cátions encontrado.^[64] Tiocianato e perclorato são ânions maiores e mais polarizáveis, geralmente apresentando tempos de retenção bastante elevados (superiores a 30 min) e, por esse motivo, são muitas vezes examinados em métodos separados.^[35] Na Tabela 3 estão apresentados alguns trabalhos e suas condições de análise de explosivos por cromatografia iônica.

Tabela 3: Métodos utilizados para análise de explosivos por cromatografia iônica em outros trabalhos.

Amostra	Analitos	Coluna	Eluente	Detecção	Ref.
Pólvora negra e substitutos de pólvora negra	Cloreto, nitrito, nitrato, sulfato, tiocianato, clorato, perclorato	Waters IC-Pak Anion HR	Multicomponente (ácido bórico, hidróxido de lítio, glicerol, acetoneitrila, ácido octanosulfônico)	Condutividade sem supressão	[65]
Pyrodex (substituto de pólvora negra) e pólvora sem fumaça	Benzoato, nitrato, clorato e perclorato	Metrohm Metrosep A Supp 5	Carbonato/bicarbonato em água e etanol 1:1	HRMS	[34]
Substitutos de pólvora negra	Oxalato, nitrato, cloreto, perclorato, clorato, nitrito, bicarbonato	Dionex Ion Pac AS18	Hidróxido de potássio	MS	[66]
ANFO, pólvora negra, clorato e perclorato com açúcar	Nitrato, cloreto, sulfato, clorato, perclorato	Dionex Ion Pac AO10	Hidróxido de potássio	Condutividade com supressão	[10]
	Amônio, sódio, potássio	Dionex Ion Pac SCS 1	Ácido oxálico e acetoneitrila	Condutividade sem supressão	[10]

Fonte: JOHNS *et al*, 2008 ^[10]; GALLIDABINO *et al*, 2019 ^[34]; DOYLE *et al*, 2000 ^[65]; LANG; BOYLE, 2009 ^[66].

2.2.3 Coleta e armazenamento de amostras de resíduos de explosivos

A etapa crucial na análise de explosivos por cromatografia iônica provavelmente é a amostragem.^[47] Para que os resultados da análise sejam confiáveis, os íons provenientes da explosão não podem ser confundidos com íons já presentes no ambiente. Uma das opções é coletar amostras em locais próximos para conhecer fatores ambientais que possam afetar a interpretação dos resultados.^[67]

Além disso, os íons de interesse não podem estar presentes em grandes quantidades nos materiais utilizados para a coleta.^[14,68] Lavagens com água podem ser utilizadas para retirar dos materiais de coleta quaisquer íons decorrentes do seu processo de produção e minimizar a ocorrência de interferentes.^[9,14,68]

Amostras de superfícies próximas ao posicionamento da carga explosiva geralmente são coletadas com o uso de *swabs*, umedecidos com algum solvente ou não.^[3,44,69-70] O uso de solventes pode aumentar a recuperação, embora também possa dissolver outras substâncias do ambiente como tintas e vernizes e carregar interferentes para a análise.^[44,69] Preferencialmente, a coleta deve ser feita em locais com resíduos visíveis dos explosivos.^[3] Quase sempre podem ser localizados resíduos do próprio explosivo não deflagrado ou detonado quando são utilizados dispositivos explosivos artesanais.^[3,44] Emulsões à base de nitrato de amônio costumam apresentar gotículas características nas superfícies em torno da explosão, devido à absorção de umidade pelo altamente higroscópico nitrato de amônio.^[3]

Dependendo da distância do local da explosão ao laboratório de análise e da quantidade de amostras coletadas, não é incomum que o tempo decorrido entre a amostragem e a análise chegue a dois ou três meses.^[9,44] Amostras que não sejam acondicionadas em recipientes lacrados podem sofrer perda de componentes voláteis, principalmente no caso de explosivos orgânicos,^[70-71] que também podem sofrer degradação pela ação da luz.^[72-74] Se não for possível analisar as amostras imediatamente após a coleta, geralmente recomenda-se que sejam armazenadas em baixa temperatura e protegidas da luz.^[72-74]

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e reagentes

Para o preparo de soluções e lavagem de materiais foi utilizada água ultrapura obtida de um sistema ELGA. Os padrões de cátions foram preparados com os sais cloreto de lítio (Sigma-Aldrich), cloreto de sódio (Sigma), cloreto de potássio (Sigma), formiato de amônio (Vetec), cloreto de cálcio dihidratado (Synth), cloreto de magnésio hexahidratado (Fmaia), cloreto de bário dihidratado (NEON) e nitrato de estrôncio (Dinâmica). Os padrões de ânions foram preparados com os sais fosfato de sódio (Vetec), tartarato de sódio e potássio (Dinâmica), oxalato de sódio (Mallinckrodt), fluoreto de sódio (Synth), formiato de amônio (Vetec), citrato de sódio dihidratado (Sigma-Aldrich), acetato de sódio (Sigma-Aldrich), brometo de potássio (Pike) e bromato de potássio (Vetec). Também foram utilizadas soluções padrão de ânions para cromatografia iônica de cloreto, clorato, perclorato, sulfato, nitrato, nitrito, carbonato, tiosulfato e tiocianato (Sigma), todas em concentração de 1000 mg.L⁻¹, para o preparo de padrões de ânions.

Nos processos de filtragem das amostras e dos padrões foram utilizadas seringas estéreis embaladas individualmente (Saldanha Rodrigues LTDA), agulhas hipodérmicas estéreis MedNeedle embaladas individualmente (MedGoldman) e filtros Uniflo (Whatman) de polipropileno com membrana de PTFE (poli-tetra-flúor-etileno) com poros de 0,45 µm e 13 mm de diâmetro. Quando utilizados, reagentes líquidos como metanol (Merck) e acetona (Merck) foram grau cromatografia líquida ou superior.

Todas as vidrarias utilizadas foram segregadas para uso exclusivo na cromatografia iônica. Vidrarias lavadas com detergente neutro diluído foram enxaguadas pelo menos 5 vezes com água ultrapura.

3.2 Equipamentos

As análises cromatográficas foram realizadas em um sistema Dionex ICS-6000 (Thermo Scientific) localizado na Seção Técnica de Física e Química Legal (STFQL) no Instituto de Criminalística da Polícia Civil de Minas Gerais (PCMG). O sistema é

equipado com dois sistemas de bombeamento e análise independentes, sendo um para cátions e um para ânions, que compartilham apenas do mesmo amostrador (Dionex AS-AP) e do mesmo forno para as colunas. Os dois sistemas apresentam a tecnologia de “cromatografia iônica livre de reagentes” (RFIC), sendo equipados com: bombas de alta pressão, geradores de eluente por eletrólise, sistemas de supressão eletrolítica auto-regenerativa (CDRS e ADRS) e detectores condutimétricos. O software utilizado para aquisição e tratamento de dados foi o Chromeleon. Para a pesagem dos reagentes sólidos foi utilizada uma balança analítica modelo AUW220D (Shimadzu). O agitador vórtex utilizado foi um modelo MX-F (GoMixer). Foram utilizadas micropipetas da Topscien de 1 a 10 μL , 10 a 100 μL e de 100 a 1000 μL .

3.3 Preparo das soluções

As soluções-estoque a partir de sais foram preparadas em concentrações de 1000 mg.L^{-1} pesando-se a quantidade apropriada dos sais, solubilizando-os em água ultrapura e completando o volume em balões volumétricos. Soluções intermediárias de misturas de ânions ou de cátions com concentração de 50 mg.L^{-1} de cada analito foram preparadas a partir das soluções-estoque para serem utilizadas como soluções de trabalho. As soluções contendo cátions divalentes foram acidificadas com ácido nítrico 0,1 mol.L^{-1} para evitar a formação de hidróxidos e a consequente alteração da disponibilidade dos cátions em solução. Todas as soluções preparadas a partir de sais foram filtradas antes da injeção, utilizando um filtro de 0,45 μm .

Todas as soluções preparadas foram armazenadas em frascos plásticos de polipropileno e mantidas refrigeradas de 2 a 8°C. Curvas de calibração foram preparadas a cada uso a partir das soluções intermediárias, com faixas de concentração escolhidas em função da sensibilidade da resposta aos analitos. Para estimar a concentração encontrada nas análises de materiais de coleta (item 3.7), de recuperação de íons (item 3.8), de secagem de *swabs* (item 3.9), de estabilidade (3.10), de superfícies (item 3.11) e de pólvoras e resíduos de explosão (itens 3.12 e 3.13) foram utilizadas curvas de calibração com 6 níveis (0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 mg.L^{-1}). Soluções-estoque foram diluídas até 10 mg.L^{-1} e injetadas 5 meses depois da preparação apresentando variação nas áreas inferior a 5%.

3.4 Otimização das condições cromatográficas

Para a análise de cátions foi utilizada coluna Dionex IonPac CS12A (2x250 mm), com coluna de guarda Dionex IonPac CG12A (2x50 mm). Foi utilizado um cartucho de ácido metanossulfônico (MSA) no gerador de eluente. As análises de ânions foram realizadas utilizando uma coluna Dionex IonPac AS19 (2x250 mm), com coluna de guarda Dionex IonPac AG19 (2x50 mm). Foi utilizado um gerador de eluente Dionex EG 500 com um cartucho de hidróxido de potássio. Em ambos os sistemas, foi utilizado um *loop* de volume fixo de 10 μL . As condições cromatográficas foram otimizadas avaliando-se a vazão, a temperatura da coluna e o gradiente de eluição.

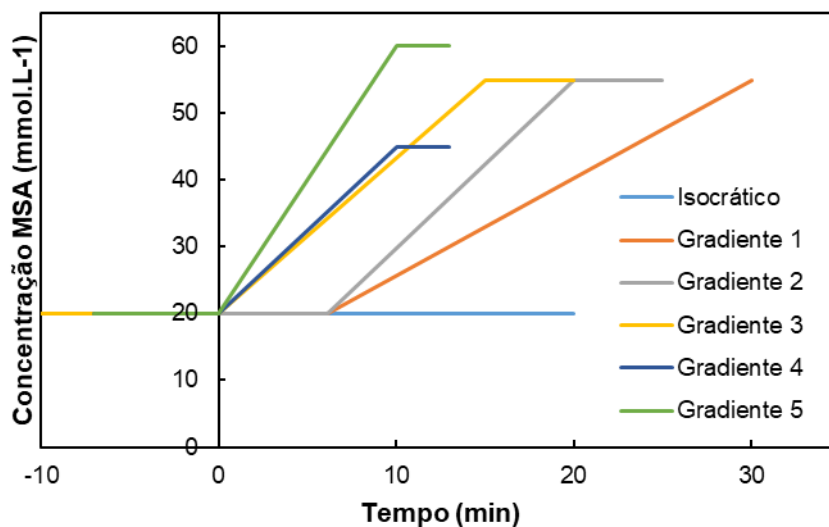
Para ambas as análises, partiu-se de condições iniciais consistindo em uma vazão de $0,250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura da coluna de $30 \text{ }^\circ\text{C}$.^[14,56,75-76] Para a análise de cátions, partiu-se de uma condição inicial de eluição isocrática, com MSA a $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, como utilizada por Mauricio e colaboradores^[14] em um sistema semelhante. Foi avaliada a influência de diferentes gradientes de eluição na separação dos cátions, alterando-se a faixa de concentração do eluente ($20\text{-}60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), a inclinação ou taxa de variação de concentração e o período de eluição isocrática inicial. As condições testadas para análise de cátions estão resumidas na Tabela 4 e na Figura 11.

Tabela 4: Concentrações do eluente testadas para a análise de cátions.

Método	Condições de eluição (MSA)	Tempo de pré-equilíbrio
Isocrático	0-20 min: $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	-
Gradiente 1	0-6,1 min: $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 6,1-30 min: aumento gradativo até $55 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	8 minutos
Gradiente 2	0-6,1 min: $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 6,1-20 min: aumento gradativo até $55 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 20-25 min: $55 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	10 minutos
Gradiente 3	0-15 min: aumento gradativo de $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ a $55 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 15-20 min: $55 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	10 minutos
Gradiente 4	0-10 min: aumento gradativo de $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ a $45 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 10-13 min: $45 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	7 minutos
Gradiente 5	0-10 min: aumento gradativo de $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ a $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 10-13 min: $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	7 minutos

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11: Comparação dos gradientes testados para a análise de cátions. O trecho negativo se refere ao tempo de pré-equilíbrio do método.



Fonte: elaborada pela autora.

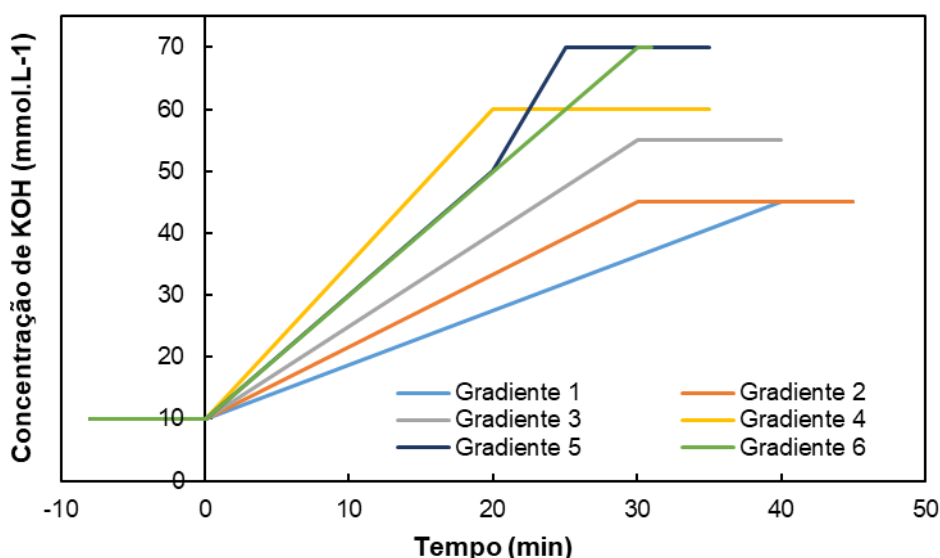
A coluna cromatográfica utilizada para separação de cátions apresenta fase estacionária funcionalizada com ácidos carboxílicos e fosfônicos, que são grupos relativamente fracos e por isso permitem a eluição de cátions monovalentes e divalentes com um tempo relativamente curto de corrida e com eluentes com força iônica relativamente baixa, como o ácido metanossulfônico.^[75] Este modelo de coluna foi produzido com uma proporção entre os grupos carboxílicos e fosfônicos otimizada para melhor separar os cátions divalentes, o que acontece apenas com ácido metanossulfônico e não com ácido sulfúrico como eluente porque o sulfato criaria complexos com os cátions divalentes e alteraria sua retenção.^[12,75] Essa coluna mistura propriedades de troca iônica e de fase reversa e é compatível com acetonitrila e tetraidrofurano, embora não compatível com álcoois devido à formação de ésteres. Nesse sistema o supressor não deve ser utilizado no modo de regeneração eletrolítica quando a fase móvel contém solventes orgânicos e o ácido metanossulfônico não deve ser gerado por geradores eletrolíticos, de modo que não foram feitos testes com fases móveis contendo esses solventes.^[75]

Para a análise de ânions, partiu-se de concentração inicial de 10 mmol.L⁻¹, com gradiente que alcança 45 mmol.L⁻¹ em 40 min, permanecendo nessa condição por mais 5 minutos, como utilizado por Mauricio e colaboradores.^[14] Foram avaliadas outras concentrações finais do gradiente e diferentes inclinações, resumidas na Tabela 5 e na Figura 12. O Gradiente 6 foi avaliado após a obtenção de novos padrões de ânions quando se percebeu que o citrato e o tiocianato estavam coeluinto.

Tabela 5: Concentrações do eluente testadas para a análise de ânions.

Método	Condições de eluição (KOH)	Tempo de pré-equilíbrio
Gradiente 1	0-40 min: aumento gradativo de 10 mmol.L ⁻¹ a 45 mmol.L ⁻¹ 40-45 min: 45 mmol.L ⁻¹	8 minutos
Gradiente 2	0-30 min: aumento gradativo de 10 mmol.L ⁻¹ a 45 mmol.L ⁻¹ 30-45 min: 45 mmol.L ⁻¹	8 minutos
Gradiente 3	0-30 min: aumento gradativo de 10 mmol.L ⁻¹ a 55 mmol.L ⁻¹ 30-40 min: 55 mmol.L ⁻¹	8 minutos
Gradiente 4	0-20 min: aumento gradativo de 10 mmol.L ⁻¹ a 60 mmol.L ⁻¹ 20-35 min: 60 mmol.L ⁻¹	8 minutos
Gradiente 5	0-20 min: aumento gradativo de 10 mmol.L ⁻¹ a 50 mmol.L ⁻¹ 20-25 min: aumento gradativo de 50 mmol.L ⁻¹ a 70 mmol.L ⁻¹ 25-35 min: 70 mmol.L ⁻¹	8 minutos
Gradiente 6	0-30 min: aumento gradativo de 10 mmol.L ⁻¹ a 70 mmol.L ⁻¹ 30-31 min: 70 mmol.L ⁻¹	8 minutos

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 12: Comparação dos gradientes testados para a análise de ânions. O trecho negativo se refere ao tempo de pré-equilíbrio do método.

Fonte: elaborada pela autora.

A coluna de ânions utilizada apresenta resina composta de polímero supermacroporoso (poros de 2000 Å) de polivinilbenzil amônio reticulado com 55% de divinilbenzeno, com partículas de diâmetro de 7,5 µm. Os grupos funcionais de troca iônica são amônios quaternários com álcoois saturados. Essa coluna é compatível com solventes orgânicos como acetonitrila, metanol e 2-propanol, com faixa de pH de trabalho de 0 a 14 e otimizada para uso com eluentes que utilizam hidróxido. Mesmo com uso de gradientes e diferenças de concentração inicial e final próximas de 80 mmol.L⁻¹ de hidróxido, a mudança na linha de base não costuma superar 2 µS.^[76]

De acordo com a resolução de alguns pares críticos, a assimetria de determinados picos e o tempo de retenção do último analito, foram escolhidas as condições de separação do Gradiente 4 (Tabela 4 e Figura 11) para os cátions e as condições de separação do Gradiente 3 (Tabela 5 e Figura 12) para os ânions. Com esses gradientes foram avaliadas as vazões de 0,200 mL.min⁻¹ e 0,300 mL.min⁻¹, além das temperaturas da coluna de 25°C e 35°C. Para cada condição de separação avaliada foram realizadas duas injeções da mistura de padrões na concentração de 10 mg.L⁻¹.

Após a otimização das condições cromatográficas foram obtidos novos padrões de íons, que não foram utilizados para a otimização, mas foram incluídos no método final e analisados no restante deste trabalho. Os íons utilizados durante a otimização de condições cromatográficas e os íons apenas incluídos no método final estão indicados na Tabela 6.

Tabela 6: Íons utilizados na otimização cromatográfica e íons incluídos no método final.

Tipo de íons	Íons usados para a otimização	Íons incluídos no método final
Cátions	Lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio, cálcio, bário	Estrôncio
Ânions	Fluoreto, cloreto, nitrito, clorato, nitrato, carbonato, sulfato, tartarato, oxalato, tiosulfato, fosfato, tiocianato, perclorato	Acetato, formiato, bromato, brometo, citrato

Fonte: elaborada pela autora.

3.4.1 Condições cromatográficas otimizadas

Os métodos finais utilizados em todas as análises subsequentes foram os métodos denominados Gradiente 4 para cátions e Gradiente 6 para ânions, sendo o método de ânions escolhido por permitir a separação do citrato e tiocianato. As condições de eluição utilizadas no restante do trabalho estão resumidas na Tabela 7.

Tabela 7: Resumo das condições utilizadas nas análises cromatográficas após otimização (continua).

Parâmetro	Análise de cátions	Análise de ânions
Coluna	Dionex Ion Pac CS12A (2 x 250 mm)	Dionex Ion Pac AS19 (2 x 250 mm)
Coluna de guarda	Dionex Ion Pac CG12A (2 x 50 mm)	Dionex Ion Pac AG19 (2 x 50 mm)
Eluente	MSA – EGC 500	KOH – EGC 500

Tabela 7: Resumo das condições utilizadas nas análises cromatográficas após otimização (conclusão).

Parâmetro	Análise de cátions	Análise de ânions
Tempo de pré-equilíbrio	7 minutos	8 minutos
Concentrações de eluente	0-10 min: aumento gradativo de 20 mmol.L ⁻¹ a 45 mmol.L ⁻¹ 10-13 min: 45 mmol.L ⁻¹	0-30 min: aumento gradativo de 10 mmol.L ⁻¹ a 70 mmol.L ⁻¹ 30-31 min: 70 mmol.L ⁻¹
Tempo total de corrida	20 minutos	39 minutos
Vazão	0,250 mL.min ⁻¹	0,250 mL.min ⁻¹
Temperatura da coluna	30°C	30°C
Volume de injeção	10 µL	10 µL
Temperatura do detector	35°C	35°C
Corrente do supressor	33 mA	44 mA

Fonte: elaborada pela autora.

3.5 Análises estatísticas

Quando utilizada, a análise estatística de comparações entre dois grupos foi realizada empregando o teste F e o teste t em seguida, comparando as concentrações médias de cada grupo. A partir da média e do desvio padrão, foi inicialmente utilizado o teste F para verificar se as variâncias poderiam ser consideradas iguais ou não. Em seguida foi aplicado o teste t para comparar as médias dos dois grupos, tendo como hipótese nula a igualdade das médias. A rotina de testes foi feita em Python e utilizada nos itens de estudo de materiais de coleta (item 3.7), recuperação de íons (item 3.8), secagem de *swabs* (item 3.9) e estabilidade (item 3.10). Para a validação (item 3.6), os testes F e t foram realizados em planilhas eletrônicas do Excel.

3.6 Validação dos métodos

Os métodos de análise de cátions e ânions foram validados de acordo com as diretrizes da Eurachem,^[17] com algumas alterações, utilizando planilhas eletrônicas desenvolvidas por Souza e colaboradores.^[77-78] Os parâmetros avaliados e a maneira como foram estimados estão descritos nos itens a seguir. Devido à intensidade da resposta analítica, as concentrações utilizadas de estrôncio e bário foram maiores do que as dos outros íons (estrôncio 2,5 vezes e bário 5 vezes as outras concentrações utilizadas).

3.6.1 Seletividade

Para avaliar a seletividade, analisou-se a água ultrapura e o extrato do *swab* sem fortificação, obtido realizando-se o processo de extração com *swabs* lavados de acordo com procedimento descrito no item 3.7.

3.6.2 Linearidade

A linearidade foi avaliada construindo-se uma curva analítica em triplicata ($n=3$) com branco e sete níveis de concentração (1,0; 2,5; 4,0; 5,5; 7,0; 8,5 e 10,0 mg.L⁻¹) em matriz, isto é, o extrato dos *swabs*. As faixas de linearidade foram avaliadas de maneira diferenciada para bário (5,0; 12,5; 20,0; 27,5; 35,0; 42,5 e 50,0 mg.L⁻¹) e estrôncio (2,50; 6,25; 10,00; 13,75; 17,50; 21,25 e 25,00 mg.L⁻¹) devido à intensidade da resposta analítica. Transferiu-se para tubos plásticos 1 mL de solução de cátions ou ânions nas concentrações testadas e em seguida acrescentou-se um *swab*, já lavado 4 vezes segundo o procedimento do item 3.7, que foi submetido a agitação em vórtex por 1 minuto. Os extratos foram filtrados para vial cromatográfico e analisados com o método desenvolvido.

A avaliação da linearidade foi feita com o método dos mínimos quadrados ordinários. Foram realizados o teste de resíduo padronizado Jackknife para detecção e remoção de *outliers*, o teste de Ryan-Joiner para verificação da normalidade dos resíduos, o teste de Durbin-Watson para verificação da independência dos resíduos e o teste de Brown-Forsythe para verificação da homogeneidade da variância dos resíduos. A análise de significância da regressão e da presença ou ausência de desvio de linearidade foi feita por meio da análise de variância (ANOVA).

3.6.3 Efeito de matriz

O efeito de matriz foi avaliado construindo-se curvas analíticas simplificadas em matriz (extrato de *swab*) e em água ultrapura. As curvas foram preparadas em quintuplicata ($n=5$) em três níveis (2,0; 5,0 e 8,0 mg.L⁻¹) e avaliadas quanto à sua linearidade pelo mesmo procedimento descrito no item anterior (item 3.6.2). Em seguida empregou-se um teste F para verificar se havia diferença estatisticamente

significativa entre as variâncias dos níveis das curvas matrizadas e não matrizadas e um teste t para comparar as inclinações e interseções das duas curvas.

3.6.4 Precisão

A precisão intradia (repetitividade) e a precisão interdias (ou intermediária) foram avaliadas em três níveis (2,0; 5,0 e 8,0 mg.L⁻¹) em sextuplicata (n=6) em dois dias. As concentrações do primeiro dia foram calculadas pela curva construída para a análise de linearidade, e no segundo dia construiu-se uma nova curva para estimar as concentrações. Os resultados foram calculados pelo coeficiente de variação (CV), dado pela Equação 4, em que *s* é o desvio padrão das concentrações encontradas de cada íon e *C_m* é a concentração média encontrada de cada íon.

$$CV = \frac{s}{C_m} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

3.6.5 Exatidão

A exatidão da recuperação foi calculada a partir de extrações em sextuplicatas (n=6) após adição de íons em três níveis de concentração (2,0; 5,0 e 8,0 mg.L⁻¹). A partir da curva analítica construída no segundo dia, estimou-se as concentrações de cada extração e a recuperação (*R%*) foi calculada por meio da Equação 5, em que *C_m* é a concentração média encontrada e *C* é a concentração teórica.

$$R\% = \frac{C_m}{C} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

3.6.6 Limite de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados realizando-se 10 extrações (n=10) do menor nível da curva analítica (1,0 mg.L⁻¹). Calculou-se LD (Equação 6) e LQ (Equação 7) a partir do desvio padrão das concentrações observadas (*s*) e do número de observações (*n*).^[76]

$$LD = 3 \times \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \text{Equação 6}$$

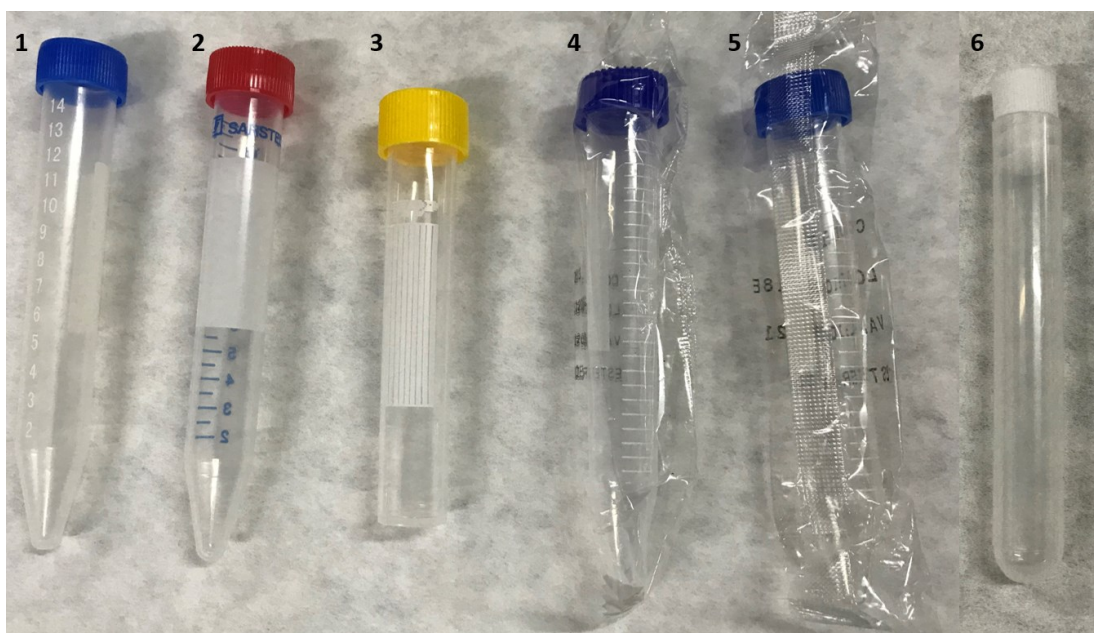
$$LQ = 10 \times \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \text{Equação 7}$$

3.7 Análise de materiais de coleta

A presença de íons inorgânicos em materiais utilizados na etapa de coleta foi avaliada em diferentes tipos de tubos de coleta e em *swabs* e hastes flexíveis, com procedimentos adaptados dos trabalhos de Mauricio e colaboradores,^[14] Szomborg e colaboradores^[68] e Johns e colaboradores.^[10] Foram avaliados 6 diferentes tubos de polipropileno (das marcas Gene, Sarstedt, TRP, Cralplast (2 lotes) e Perfecta) de capacidade de 15 mL apresentados na Figura 13, que foram numerados de 1 a 6.

Aos tubos da marca Gene (Tubo 1) foram acrescentados 2 mL de água ultrapura e os tubos foram tampados e agitados em vórtex por 1 minuto (n=3) ou submetidos ao ultrassom por 10 minutos (n=3). Em seguida, foi transferido 1 mL da água ultrapura presente nos tubos para um vial e procedeu-se à análise cromatográfica. Para os demais tubos (Tubos 2 a 6) foi feita apenas a análise com agitação em vórtex por 1 minuto (n=3).

Figura 13: Diferentes tubos de polipropileno testados. Marcas: Gene (1), Sarstedt (2), TRP (3), Cralplast (4) e (5), e Perfecta (6).



Fonte: elaborada pela autora.

Para a avaliação da presença de íons nos *swabs* empregados na coleta, foram utilizadas 3 marcas diferentes (Global Swab, Cotonetes e Mio). Os *swabs* da marca Global Swab são feitos de Rayon, com haste plástica, e embalados individualmente de forma estéril. As marcas de hastes flexíveis avaliadas, adquiridas em farmácias locais, foram Cotonetes (Johnson e Johnson) e Mio (Flexicotton). Os *swabs* da marca Cotonetes apresentam na sua composição, segundo o fabricante, hastes de polipropileno, algodão, hidroxietilcelulose, benzoato de sódio e ácido cítrico. Os *swabs* da marca Mio são compostos de hastes de propileno, algodão hidrófilo e solução antigerme.

Cada *swab* foi colocado em um tubo cônico de polipropileno com capacidade de 15 mL de tampa azul da marca Gene (Tubo 1). Cerca de 4 cm da haste do *swab* Global Swab foi cortada para que ele coubesse dentro do tubo de polipropileno. No caso das hastes flexíveis, foi cortada a ponta de algodão do lado usado para manusear a haste. A cada tubo cônico foram acrescentados 2 mL de água ultrapura, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, e o tubo foi agitado em vórtex por 1 minuto. Em seguida, 1 mL foi transferido para um microtubo de 2 mL e filtrado com seringa e filtro de 0,45 μm para um vial de cromatografia. Os procedimentos foram realizados em triplicata ($n=3$) para cada tipo de *swab*, e foram realizados em triplicata também com tubos de plástico sem o *swab*, microtubos, seringas e filtros.

Foi avaliado também o efeito da lavagem sequencial dos *swabs* na remoção de íons ali presentes, com procedimento adaptado do trabalho de Mauricio e colaboradores.^[14] Cada *swab* foi colocado em um tubo de polipropileno de 15 mL com 2 mL de água ultrapura e agitado em vórtex por 1 minuto. Em seguida, 1 mL de água foi coletado e filtrado para um vial cromatográfico, e a água restante foi descartada. Este procedimento contou como a primeira lavagem. Por mais três vezes foi feita a adição de 2 mL de água ultrapura, a agitação em vórtex por 1 minuto, a filtração de 1 mL do extrato com seringa e filtro de 0,45 μm e o descarte da água restante, totalizando quatro lavagens. Este procedimento foi realizado em triplicata ($n=3$) para cada marca de *swab*/haste flexível. Um *swab* com meio de transporte Stuart (marca Firstlab) obtido da Seção Técnica de Biologia e Bacteriologia Legal (STBBL) do Instituto de Criminalística foi avaliado apenas uma vez ($n=1$) no processo de lavagem sequencial por não haver maior quantidade disponível para testes.

Este procedimento de quatro lavagens sequenciais dos *swabs* foi utilizado no restante do trabalho.

3.8 Estudo de recuperação de íons por *swabs*

Para o estudo de recuperação de íons a partir de uma superfície foram seguidos procedimentos adaptados dos trabalhos de Szomborg e colaboradores,^[68] Song-im e colaboradores^[69] e DeGreeff e colaboradores.^[79] Em cada cavidade de uma placa de toque de porcelana foram colocados 100 μL de uma solução 50 mg.L^{-1} de ânions (fluoreto, acetato, formiato, bromato, cloreto, nitrito, clorato, brometo, nitrato, carbonato, sulfato, tartarato, oxalato, tiosulfato, fosfato, citrato, tiocianato e perclorato) para a análise de ânions e, em outra placa, 100 μL de uma solução 50 mg.L^{-1} de cátions (lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio e cálcio, e estrôncio 125 mg.L^{-1} e bário 250 mg.L^{-1}). A quantidade depositada correspondia a 5 μg de cada íon, exceto para estrôncio (12,5 μg) e bário (25 μg). As placas foram deixadas em temperatura ambiente em um dessecador até a completa secagem das gotas (de um dia para o outro).

A coleta foi feita em triplicata ($n=3$) com 4 grupos diferentes de *swabs*, todos da marca Global Swab. O primeiro grupo foi de *swabs* lavados 4 vezes com o protocolo usado anteriormente e utilizados ainda úmidos para a coleta. O segundo grupo consistiu em *swabs* lavados 4 vezes que foram secados em dessecador anteriormente à coleta. O terceiro grupo foi de *swabs* novos que foram umedecidos submergindo-os em 2 mL de água ultrapura imediatamente antes da coleta, e o quarto grupo foi composto por *swabs* novos que foram utilizados secos para a coleta. Em todos os casos, a extração do material presente nas fibras dos *swabs* foi feita empregando-se 2 mL de água ultrapura, com agitação em vórtex por 1 min. Para a injeção foi filtrado 1 mL em um vial cromatográfico. Com cada tipo de *swab* avaliado foi feita também a verificação do branco da placa de porcelana por meio da coleta e análise de uma área da placa que não havia sido exposta à solução de íons.

3.9 Estudo de secagem de *swabs*

Para fazer o estudo de estabilidade comparando as condições de armazenamento (item 3.10) foi necessário empregar *swabs* fortificados úmidos e *swabs* fortificados secos. Como o processo de fortificação é feito com solução aquosa, foram testados alguns procedimentos de secagem de *swabs*. Foram avaliadas três

diferentes estratégias de secagem dos *swabs*. Inicialmente, avaliou-se a possibilidade de utilizar sachês comerciais de sílica empregados para desumidificação. O *swab* umidificado foi armazenado em um tubo de polipropileno cônico com diferentes quantidades de sachês de sílica, porém percebeu-se que eles não eram capazes de remover completamente a umidade.

Foram feitos então dois outros testes de secagem, um deles empregando uma pistola de nitrogênio comprimido (Peak) e o outro utilizando um secador de cabelo (modelo SP 3300 íon, marca Britânia). Em triplicata, adicionou-se 25 μL de solução 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ânions e, em outros *swabs*, de cátions. Para os *swabs* úmidos, o *swab* foi diretamente extraído com 625 μL de água ultrapura com agitação no vórtex por 1 minuto, e o extrato foi filtrado para injeção. Para o teste com secador, após a adição dos padrões, o *swab* foi soprado com secador de cabelo na temperatura suave e velocidade média, por 3 minutos, girando o *swab* para direcionar o ar em todos os seus lados. Com a pistola de nitrogênio comprimido o período de secagem foi de 2 minutos, também girando em todas as direções. Os *swabs* que foram secos foram extraídos com 650 μL de água ultrapura com agitação no vórtex por 1 minuto logo após a secagem. Os extratos ($n=3$ para cada avaliação) foram filtrados e injetados para comparação dos 2 diferentes métodos de secagem.

3.10 Estudo de estabilidade dos íons em *swabs*

Um estudo de estabilidade dos íons em *swabs* foi feito baseado nos trabalhos de DeTata e colaboradores,^[70] Song-im e colaboradores,^[72] Daeid e colaboradores,^[73] Sisco e colaboradores^[74] e Taudte e colaboradores.^[80] Este estudo foi realizado para avaliar por quanto tempo seria possível armazenar um *swab* antes da análise laboratorial e em que condições o *swab* deveria ser armazenado. *Swabs* previamente lavados de acordo com o item 3.7 e secos em temperatura ambiente em um dessecador com sílica receberam 100 μL de solução 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cátions ou de ânions e foram armazenados ainda úmidos em tubos de polipropileno cônicos, devidamente tampados, em geladeira (4°C) ou em temperatura ambiente do laboratório (aproximadamente 22°C) para posterior extração e análise, sempre em triplicata ($n=3$). Um segundo grupo de *swabs* foi seco com secador de cabelo durante 3 minutos de acordo com o item 3.9 após a adição dos padrões e armazenado em tubos plásticos

em geladeira ou temperatura ambiente, em triplicata (n=3). *Swabs* que receberam apenas água ultrapura e foram armazenados ainda úmidos ou após secagem com secador de cabelo foram utilizados como brancos.

As extrações dos *swabs* foram realizadas acrescentando-se 2 mL de água ultrapura e agitando-se com auxílio de vórtex por 1 minuto. O extrato foi filtrado e transferido para vial cromatográfico para injeção. As extrações dos *swabs* úmidos foram realizadas nos dias 0, 1, 7, 14, 21, 28, 42, 56 e 84, totalizando 12 semanas. As extrações de *swabs* secos foram feitas nos dias 0, 7, 28, 56 e 84.

3.11 Análise de teor de *background* de íons em caixa eletrônico

Para avaliar a concentração de íons de interesse, baseado no trabalho de Lahoda e colaboradores^[67] e na metodologia de coleta de Johns e colaboradores,^[10] foram coletados brancos das superfícies de um caixa eletrônico do Banco do Brasil, localizado na Diretoria de Informática da PCMG, no pavimento superior do prédio do Instituto de Criminalística. *Swabs* da marca Global Swab foram lavados quatro vezes com água ultrapura, seguindo o procedimento do item 3.7. Os *swabs*, ainda úmidos, foram friccionados sobre diferentes superfícies do caixa eletrônico, cobrindo áreas retangulares aproximadas de 15 cm² e acondicionados em tubos plásticos. A extração foi feita com 2 mL de água ultrapura e a agitação em vórtex por 1 minuto, sendo 1 mL filtrado para vial para injeção. Os locais de coleta estão sinalizados na Figura 14 e foram:

1. Logo abaixo da abertura de saída de dinheiro;
2. À direita da peça azul de saída de dinheiro;
3. À esquerda da peça azul de saída de dinheiro;
4. Na lateral direita do visor e em dois botões do lado direito;
5. Na lateral esquerda do caixa, próximo ao fundo, em altura próxima a 1,5 m.

Figura 14: Indicação das regiões de caixa eletrônico amostradas.

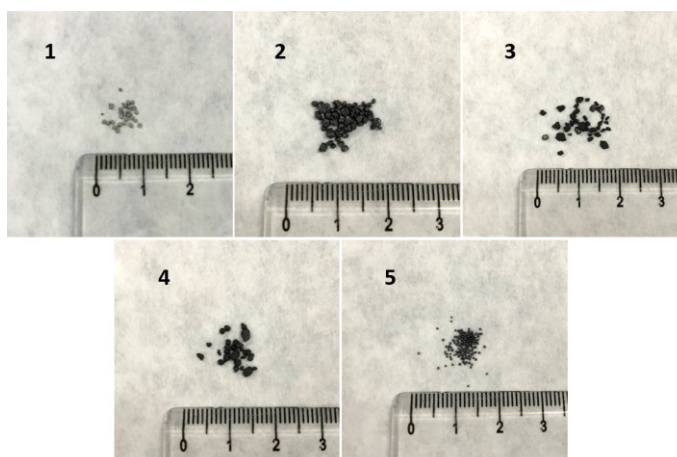


Fonte: elaborada pela autora.

3.12 Análise de pólvoras pré e pós-queima

Cinco amostras de pólvoras (Figura 15) foram recebidas da Seção Técnica de Balística e Identificação de Armas e Munições (STBIAM) do Instituto de Criminalística e numeradas de 1 a 5. A pólvora 1 estava em embalagem identificada como “Pólvora CBC 219”, não sendo fornecidas informações sobre a procedência ou composição das pólvoras 2 a 5.

Figura 15: Amostras de pólvora recebidas da Seção de Balística do Instituto de Criminalística. Régua utilizada para conferir dimensão.



Fonte: elaborada pela autora.

Para análise das pólvoras pré-queima, amostras de 10 mg de cada pólvora foram acrescentadas inicialmente a 1 mL de água ultrapura em microtubos e agitadas em vórtex por 1 minuto. As pólvoras 2, 3 e 4 foram facilmente solubilizadas em água e suas soluções foram filtradas para injeção, sendo diluídas para concentração final de 50 mg.L⁻¹. As pólvoras 1 e 5 não se solubilizaram em água e para estas foram avaliados como solventes acetona, metanol e misturas 1:1 v/v de metanol:água e acetona:água. A melhor solubilização foi obtida com acetona, sendo a extração feita com 1 mL de acetona e agitação em vórtex por 1 minuto. Para estas duas pólvoras, deixou-se evaporar a acetona e a amostra foi ressolubilizada em 1 mL de água ultrapura, filtrada e injetada sem diluição.

Para a análise pós-queima, amostras de 10 mg de cada pólvora foram colocadas em cavidades de uma placa de toque de porcelana previamente lavada com água ultrapura. Com o uso de um maçarico de gás propano e butano, cada pólvora foi queimada individualmente e os resíduos foram coletados com o auxílio de um *swab* da marca Global Swab que fora previamente lavado quatro vezes de acordo com o procedimento de lavagem descrito no item 3.7. Procedeu-se à extração do resíduo no *swab* em um tubo plástico com 2 mL de água ultrapura e agitação no vórtex por 1 minuto. Deste extrato, 1 mL foi filtrado e injetado, sendo diluído quando apropriado.

Foi feita também uma análise pós-queima das pólvoras 2 e 5 sem o uso do *swab*, para avaliar se o procedimento de amostragem estaria ou não introduzindo interferentes. Duas cápsulas de porcelana foram lavadas com aproximadamente 3 mL de água ultrapura e coletou-se 1 mL da água para filtrar e injetar como branco das cápsulas. Pesou-se 5 mg das pólvoras e cada uma foi colocada em uma cápsula e queimada usando um maçarico com gás butano e propano. Após a queima, acrescentou-se 2 mL de água ultrapura às cápsulas e transferiu-se 1 mL para um microtubo que foi agitado por 1 minuto no vórtex. O conteúdo foi filtrado e injetado, sendo diluído quando necessário.

3.13 Detonações controladas

Com o auxílio de policiais do Batalhão de Operações Policiais Especiais (BOPE) da Polícia Militar de Minas Gerais, foram realizadas coletas de duas explosões

realizadas em campo aberto no Centro de Instrução da Polícia Militar em Ribeirão das Neves. A primeira detonação foi feita com uma bisnaga de emulsão de nitrato de amônio com massa aproximada de 540 g, e a segunda com tubo de aço retangular do tipo “metalon” carregado com pólvora, com massa total aproximada de 210 g. Foram utilizadas espoletas de azida de chumbo e estopins, sendo todo o preparo e manuseio do material explosivo feito exclusivamente por policiais treinados do BOPE, que também forneceram as orientações a respeito dos procedimentos de segurança.

Na Figura 16 está apresentada a disposição das placas e do explosivo no local. A montagem experimental foi adaptada dos trabalhos de Borusiewicz e colaboradores,^[47] Hutchinson e colaboradores,^[9] Johns e colaboradores^[10] e Abdul-Karim e colaboradores.^[81] Uma haste de metal e um arame foram utilizados para suspender os explosivos a cerca de 90 cm de distância do chão para simular a altura aproximada do local onde são inseridos os artefatos explosivos em roubos de caixas eletrônicos. Ao redor foram posicionadas placas de cerâmica e metal para simular superfícies de coleta em locais de crime. As placas de cerâmica de 31,88 por 44,88 cm foram posicionadas no chão nas direções dos quatro pontos cardeais e com seu centro a distâncias de 0,5 m, 1,0 m e 1,5 m da posição do explosivo. Placas de metal de 25 por 25 cm foram posicionadas na direção Sudeste em distâncias de 0,5 m e 1,0 m da posição do explosivo.

Figura 16: Foto da montagem utilizada para análise de resíduos pós-explosão. Indicação dos pontos cardeais pelas letras N (Norte), S (Sul), L (Leste) e O (Oeste).



Fonte: elaborada pela autora.

Swabs previamente lavados de acordo com o item 3.7 e secos em dessecador foram umedecidos com duas gotas de água ultrapura com pipeta Pasteur no local e utilizados para amostrar áreas retangulares de cerca de 10 cm² das superfícies. Foram coletados brancos das superfícies de metal e porcelana antes das explosões e, após as explosões, foram coletadas amostras do centro de cada placa de porcelana e de metal. Quando havia resíduos visíveis de explosivos em outras posições das placas, estes resíduos também foram coletados. Todos os *swabs* foram armazenados individualmente em tubos de polipropileno cônicos devidamente tampados e identificados, sendo toda a coleta e acondicionamento feitos pela mesma pessoa. Foram utilizadas placas novas para cada uma das duas explosões.

As extrações foram feitas no laboratório, acrescentando-se 2 mL de água ultrapura a cada *swab* e procedendo-se à agitação em vórtex por 1 minuto. Os extratos foram filtrados e armazenados em geladeira até o momento da diluição e injeção. As análises cromatográficas foram iniciadas no mesmo dia da coleta, sendo realizadas ao longo de alguns dias devido ao tempo de corrida.

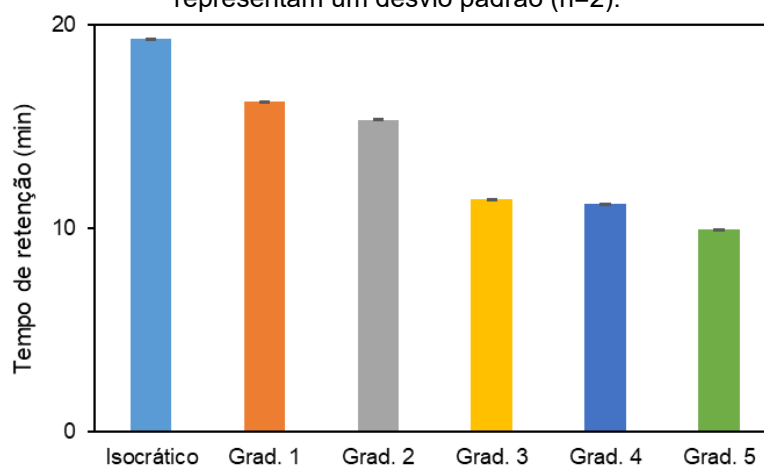
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Otimização das condições cromatográficas

Nos métodos cromatográficos foram incluídos íons de interesse em análise de explosivos e produtos de explosão e outros íons que pudessem apresentar tempos de retenção semelhantes a íons de interesse ou que são comumente encontrados no ambiente.

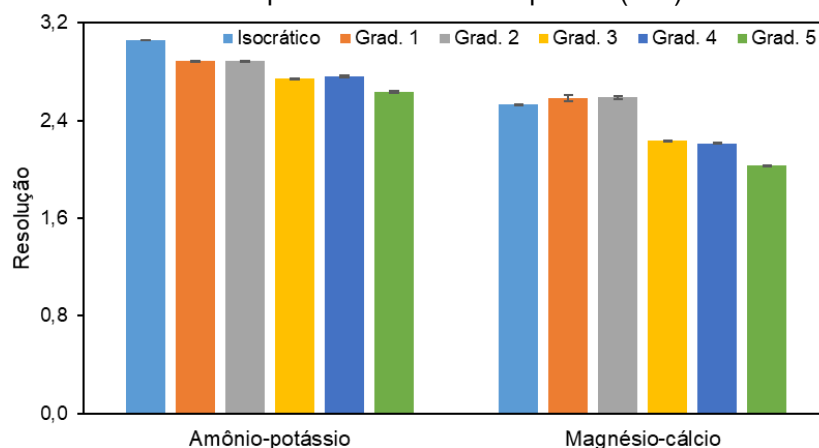
Para a análise de cátions, foram avaliados 5 gradientes diferentes, além de um método isocrático. Para essas análises foram mantidas constantes a temperatura da coluna de 30°C e a vazão de 0,250 mL.min⁻¹. Os critérios utilizados para a escolha do método foram o tempo de retenção do último analito, o bário, a resolução dos pares sódio-amônio e magnésio-cálcio, e as assimetrias do magnésio, do cálcio e do bário. Esses parâmetros para cada um dos métodos estão resumidos nas Figuras 17 a 19.

Figura 17: Tempo de retenção do bário para cada esquema de separação testado. As barras de erro representam um desvio padrão (n=2).



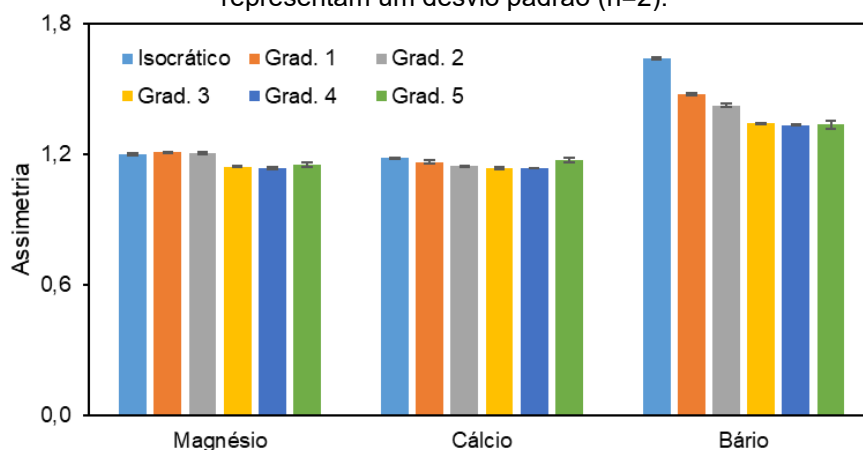
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 18: Resolução dos pares críticos de cátions nos esquemas de separação testados. As barras de erro representam um desvio padrão (n=2).



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 19: Assimetria de cátions críticos nos esquemas de separação testados. As barras de erro representam um desvio padrão (n=2).



Fonte: elaborada pela autora.

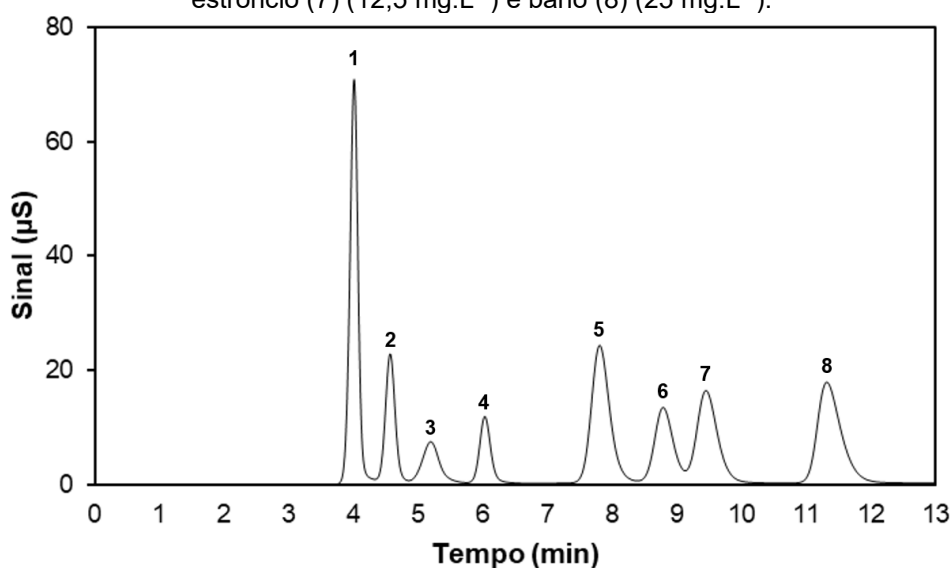
Ressalta-se que o padrão de estrôncio ainda não estava disponível quando esses testes foram realizados e, por esse motivo, a resolução cálcio-estrôncio não foi um critério para escolha do método.

Considerando apenas a soma do tempo total de equilíbrio e corrida, não houve grandes vantagens em utilizar gradientes em relação ao modo isocrático. Ao considerar também o formato dos picos, o uso de gradiente favoreceu a definição do pico do bário, o maior cátion divalente analisado. Com o modo de eluição isocrático em 20 mmol.L⁻¹, observou-se que o bário eluiu com uma cauda significativa, o que também ocorreria provavelmente para o estrôncio. Como o Gradiente 4 apresentou resoluções satisfatórias (Figura 18) e menor consumo de eluente, ele foi escolhido para avaliar diferentes temperaturas de coluna e diferentes vazões.

Embora se saiba que a alteração da temperatura causa alterações na retenção relativa ou na seletividade na cromatografia iônica, é difícil generalizar e prever qual será o efeito final.^[54] Um aumento da temperatura pode diminuir a retenção de cátions monovalentes e aumentar a retenção de cátions divalentes,^[12] mas o que se observou foi que a maior temperatura reduziu o tempo de retenção dos cátions divalentes, embora diminuindo em menos de um minuto o tempo de retenção do bário. Como o forno da coluna é compartilhado, a escolha da temperatura deveria ser justificada pela análise de ânions também e foi fixada em 30°C.

Como esperado, a maior vazão reduziu em mais de dois minutos o tempo de retenção do último analito, porém a assimetria aumentou, especialmente para os três últimos analitos. Por esse motivo foi então mantida a vazão de 0,250 mL.min⁻¹. Com sete minutos de equilíbrio antes da corrida, o tempo total de análise nessas condições foi de 20 minutos. O padrão de estrôncio só foi obtido depois dessas análises, contudo o método escolhido foi capaz de separá-lo de maneira satisfatória, sem necessidade de novas alterações. Na Figura 20 está apresentado um cromatograma típico para as condições cromatográficas otimizadas que foram empregadas no restante do trabalho.

Figura 20: Cromatograma típico da análise de cátions. Coluna: Dionex Ion Pac CS12A. Eluente: ácido metanossulfônico iniciando em 20 mmol.L⁻¹ e aumentando gradativamente até chegar a 45 mmol.L⁻¹ aos 10 minutos, permanecendo em 45 mmol.L⁻¹ até 13 minutos. Vazão: 0,250 mL.min⁻¹. Temperatura da coluna: 30°C. Volume de injeção: 10 µL. Detecção: condutividade com supressão. Analitos: lítio (1), sódio (2), amônio (3), potássio (4), magnésio (5) e cálcio (6) (todos 5 mg.L⁻¹), estrôncio (7) (12,5 mg.L⁻¹) e bário (8) (25 mg.L⁻¹).

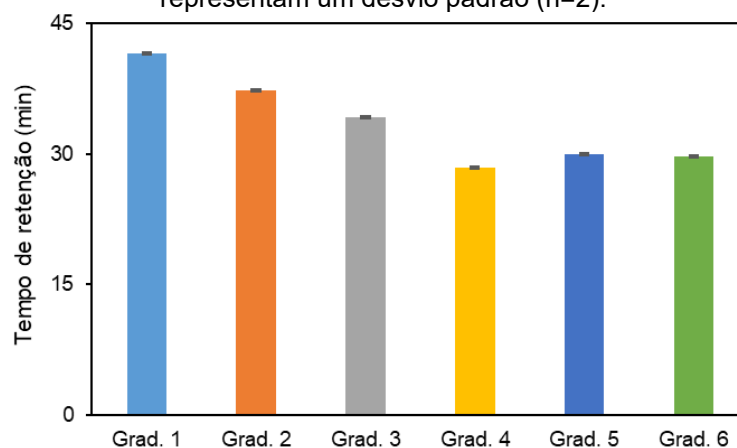


Fonte: elaborada pela autora.

Para a análise de ânions, foram testados 6 gradientes diferentes mantendo a temperatura da coluna de 30°C e a vazão de 0,250 mL.min⁻¹. Para a escolha do método, foram avaliados o tempo de retenção do último analito, o perclorato, a resolução dos pares tartarato-oxalato e tiosulfato-fosfato, além da assimetria do fosfato, tiocianato e perclorato, apresentados nas Figuras 21 a 23.

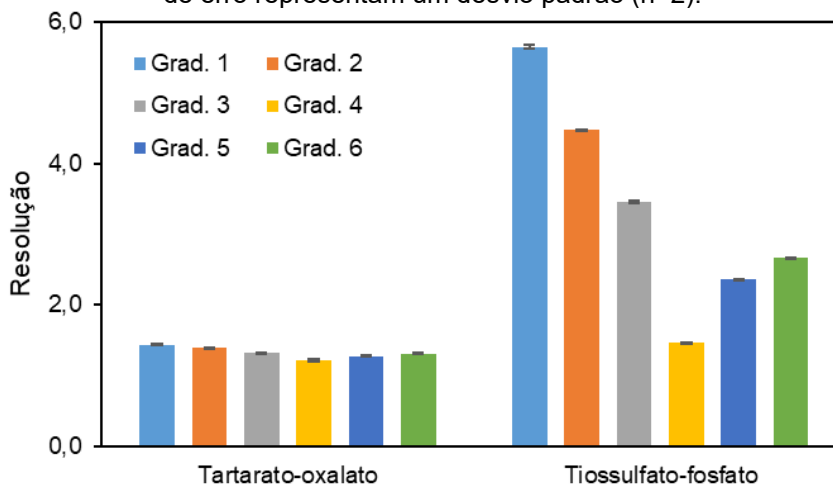
Embora o Gradiente 4 apresentasse o menor tempo de retenção do perclorato e, conseqüentemente, a possibilidade de um menor tempo total de corrida, a resolução do par carbonato-sulfato foi muito próxima de 1, e a resolução do par tiosulfato-fosfato diminuiu bastante. Além disso, a assimetria do perclorato nessas condições foi a maior, e por isso o método Gradiente 3 foi escolhido para avaliar as diferentes temperaturas de coluna e diferentes vazões.

Figura 21: Tempo de retenção do perclorato nos esquemas de separação testados. As barras de erro representam um desvio padrão (n=2).



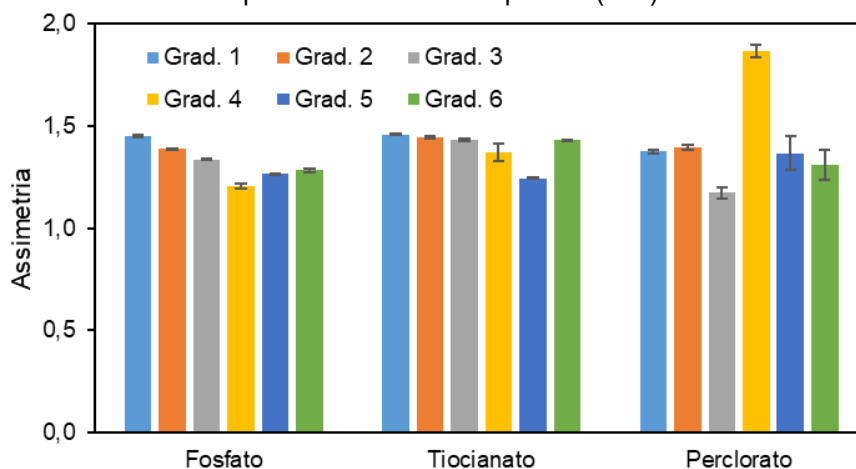
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 22: Resolução dos pares críticos de ânions nos esquemas de separação testados. As barras de erro representam um desvio padrão (n=2).



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 23: Assimetria de ânions críticos nos esquemas de separação testados. As barras de erro representam um desvio padrão (n=2).



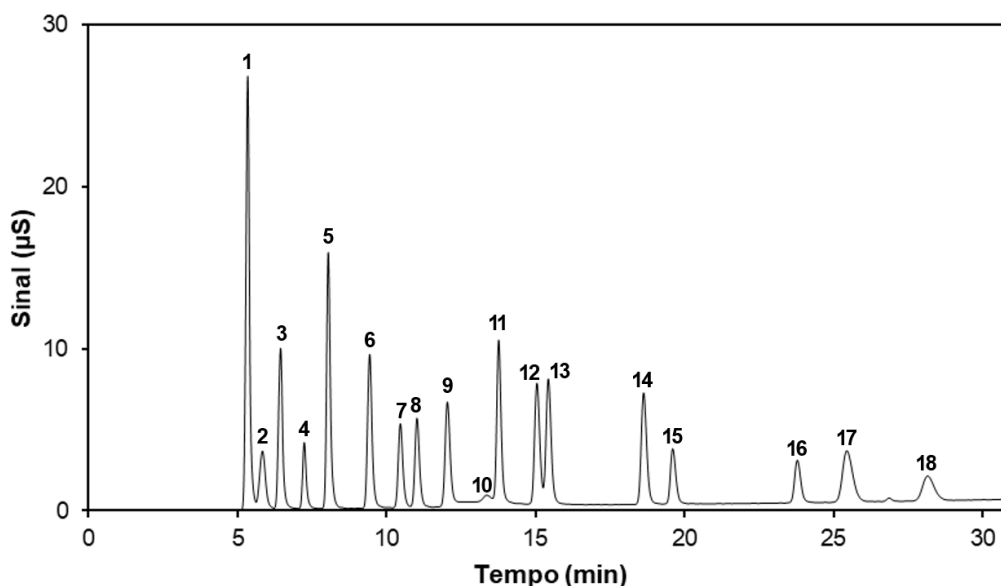
Fonte: elaborada pela autora.

Alterando a temperatura da coluna para 25°C e 35°C, foram observadas pequenas alterações nos tempos de retenção dos analitos. O aumento da temperatura resultou no aumento da retenção de praticamente todos os ânions, embora a diferença no tempo de retenção tenha se limitado a cerca de 2 minutos para os ânions que foram mais afetados. Quanto ao tiocianato e o perclorato, que são os ânions mais fortemente retidos por serem maiores e mais polarizáveis, tanto o aumento como a diminuição da temperatura diminuíram sua retenção, mas a diferença no tempo de retenção foi de menos de um minuto, não havendo mudanças significativas no tempo total da corrida. As resoluções mais afetadas pela temperatura foram do par nitrato-carbonato, que aumenta com o aumento da temperatura, e do par fosfato-tiocianato, que diminui com o aumento da temperatura. A assimetria do perclorato apresentou a maior variação com a mudança da temperatura, tanto com seu aumento como com sua diminuição. Como o forno do compartimento da coluna é compartilhado pelos dois sistemas e a coluna de ânions exige procedimentos alternativos de armazenamento quando utilizada a 35°C por longos períodos, optou-se por utilizar as duas colunas à temperatura de 30°C, já que não foram observadas mudanças muito significativas que justificassem alteração neste parâmetro.

Quando houve disponibilidade de novos padrões de ânions (acetato, formiato, brometo, bromato e citrato), percebeu-se que citrato e tiocianato estavam coeluinto quando se utilizava o método Gradiente 3. Testando novamente os outros métodos, percebeu-se que a ordem de eluição do citrato se alterava de acordo com o método, sendo este o único ânion que apresentou esse comportamento, provavelmente devido

ao seu raio hidratado e sua carga elevada. O método Gradiente 5 permitiu a separação do citrato e do tiocianato, e a partir dele foi criado outro método, denominado Gradiente 6, que atingia a mesma concentração final, porém mais rapidamente e empregando menor quantidade do eluente de hidróxido de potássio. O método Gradiente 6 tinha as seguintes condições cromatográficas: temperatura da coluna 30°C, vazão 0,250 mL.min⁻¹, tempo de equilibração de 8 minutos, gradiente iniciando em 10 mmol.L⁻¹ e atingindo 70 mmol.L⁻¹ aos 30 minutos de corrida, sendo esta concentração final mantida por mais 1 minuto. Com este método foi possível separar também todos os novos ânions disponíveis, sem grandes prejuízos nos parâmetros de assimetria e resolução críticos, e este passou a ser o método utilizado nos testes subsequentes. Na Figura 24 está apresentado o cromatograma típico da análise de ânions com o método utilizado no restante deste trabalho.

Figura 24: Cromatograma típico da análise de ânions. Coluna: Dionex Ion Pac AS19. Eluente: hidróxido de potássio iniciando em 10 mmol.L⁻¹ e aumentando gradativamente até chegar a 70 mmol.L⁻¹ aos 30 minutos, continuando em 70 mmol.L⁻¹ até 31 minutos. Vazão: 0,250 mL.min⁻¹. Temperatura da coluna: 30°C. Volume de injeção: 10 µL. Detecção: condutividade com supressão. Analitos (todos com concentração 5 mg.L⁻¹): fluoreto (1), acetato (2), formiato (3), bromato (4), cloreto (5), nitrito (6), clorato (7), brometo (8), nitrato (9), carbonato (10), sulfato (11), tartarato (12), oxalato (13), tiosulfato (14), fosfato (15), citrato (16), tiocianato (17), perclorato (18).



Fonte: elaborada pela autora.

4.2 Validação dos métodos

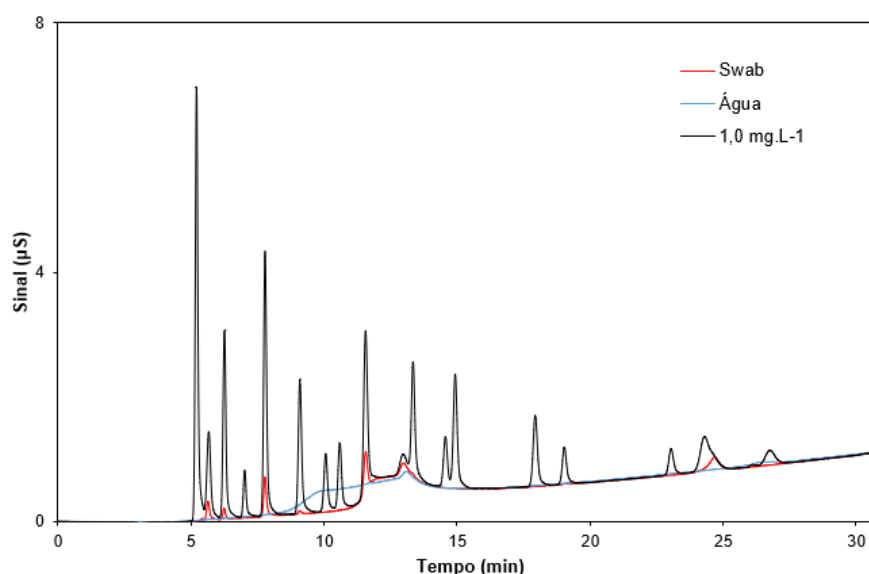
A seguir são apresentados os resultados da validação dos métodos de análise de cátions e ânions seguindo diretrizes da Eurachem^[17] com algumas adaptações. A

validação não foi feita para o carbonato, pois no supressor este íon é convertido a ácido carbônico e fracamente dissociado, apresentando baixa condutividade.^[12] Trabalhos de outros autores^[14,68] que analisaram explosivos por cromatografia iônica utilizaram apenas alguns dos parâmetros aqui avaliados para estimar a confiabilidade dos métodos.

4.2.1 Seletividade

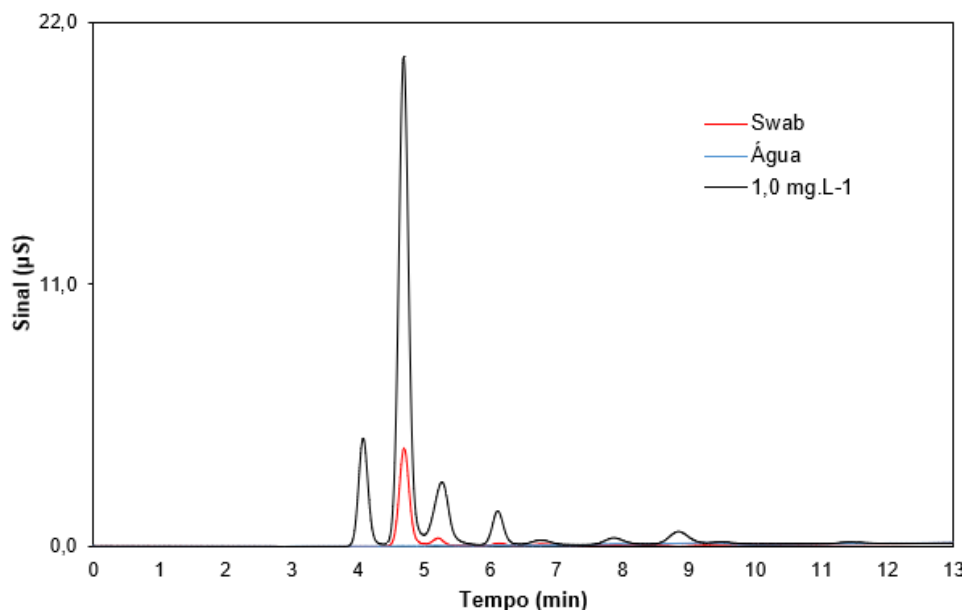
A seletividade foi avaliada a partir da água ultrapura e do extrato do *swab* sem fortificação, obtido após lavagem de acordo com o item 3.7. Nas Figuras 25 e 26 estão apresentados os cromatogramas sobrepostos das injeções de *swab* sem fortificação, da água ultrapura e do primeiro ponto da faixa de linearidade avaliada. Observa-se que para a análise de ânions (Figura 25), a água apresentou apenas um sinal significativo no tempo de retenção próximo ao carbonato, devido à adsorção de gás carbônico na água, e o extrato de *swab* apresentou sinais dos íons que permanecem em quantidades residuais após a lavagem. Para a análise de cátions (Figura 26), nenhum sinal significativo foi observado na água, de modo que se pode considerar que a água ultrapura do laboratório não apresenta concentrações de íons em níveis capazes de interferir no método desenvolvido. O cátion que apresentou sinal mais significativo no extrato do *swab* foi o sódio.

Figura 25: Sobreposição de cromatogramas da análise de ânions de um extrato de *swab* sem fortificação, de água ultrapura e do menor ponto da faixa de linearidade avaliada ($1,0 \text{ mg.L}^{-1}$).



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 26: Sobreposição de cromatogramas da análise de cátions de um extrato de *swab* sem fortificação, de água ultrapura e do menor ponto da faixa de linearidade avaliada ($1,0 \text{ mg.L}^{-1}$).



Fonte: elaborada pela autora.

4.2.2 Linearidade

A partir da curva analítica construída em triplicata ($n=3$) com branco e sete níveis de concentração em matriz, a avaliação da linearidade foi feita com o método dos mínimos quadrados ordinários após a remoção de valores anômalos (*outliers*) (teste de Jacknife), verificação da normalidade (teste de Ryan-Joiner), independência (Durbin-Watson) e homoscedasticidade (teste de Brown-Forsythe) dos resíduos. A análise de significância da regressão e da presença ou ausência de desvio de linearidade foi feita por meio da análise de variância (ANOVA).^[78]

O íon amônio também apresenta comportamento diferenciado, característico de bases fracas. O hidróxido de amônio formado no supressor se dissocia apenas parcialmente, resultando em resposta não-linear quando a concentração do amônio aumenta. Um ajuste quadrático da relação concentração-resposta gerado pelo software de análise de dados Chromeleon foi utilizado para estimar as concentrações durante todo o trabalho, não tendo sido realizada a análise de linearidade.

Outliers foram removidos respeitando um limite de 22% dos pontos e nunca retirando mais de uma observação de cada faixa de concentração.^[77] Os analitos que passaram em todos os testes estatísticos (apresentaram resíduos que seguem a distribuição normal, são homocedásticos e não-correlacionados) e não apresentaram

nenhum desvio de linearidade (Tabela 8) foram bário, cálcio, estrôncio, magnésio, nitrato e potássio.

A violação estatística mais recorrente (acetato, formiato, fosfato, lítio, perclorato, sódio, sulfato, tiocianato e tiosulfato) foi o desvio de linearidade (Tabela 8). Algumas possíveis causas para essa observação seriam: uma faixa de concentração muito extensa para os analitos avaliados, interações entre alguns analitos nas concentrações mais elevadas, adsorção de alguns analitos na superfície do vial e saturação da resposta do sistema de detecção. Como a validação foi feita com soluções que apresentavam todos os cátions ou todos os ânions em conjunto, é possível que saturação da concentração por efeito do íon comum, incompatibilidade de cátions, erros no preparo e adsorção irreversível de ânions tenham ocorrido.

Considerando que para a análise de explosivos geralmente já é suficiente identificar a presença ou ausência dos íons de interesse,^[35,63] mesmo para os analitos que não apresentaram resíduos de acordo com essas premissas os outros parâmetros de validação (efeito de matriz, precisão intra e interdias, exatidão, limite de detecção e quantificação) foram estimados.

Tabela 8: Resultados da análise de linearidade de cada analito. Analitos em destaque passaram em todos os testes estatísticos.

Análito	Normalidade dos resíduos	Independência dos resíduos ($\alpha = 0,025$)	Homoedasticidade dos resíduos	Significância da regressão	Desvio de linearidade
Acetato	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Bário	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
Bromato	Não	Sim	Sim	Sim	Sim
Brometo	Não	Sim	Sim	Sim	Sim
Cálcio	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
Citrato	Não	Sim	Sim	Sim	Não
Clorato	Não	Sim	Sim	Sim	Sim
Cloreto	Não	Sim	Sim	Sim	Sim
Estrôncio	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
Fluoreto	Sim	Inconclusivo	Sim	Sim	Sim
Formiato	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Fosfato	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Lítio	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Magnésio	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
Nitrato	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
Nitrito	Não	Inconclusivo	Sim	Sim	Sim
Oxalato	Sim	Autocorrelação negativa	Sim	Sim	Sim
Perclorato	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Potássio	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
Sódio	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Sulfato	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Tartarato	Sim	Inconclusivo	Sim	Sim	Sim
Tiocianato	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Tiosulfato	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim

Fonte: elaborada pela autora.

4.2.3 Efeito de matriz

A partir de curvas analíticas simplificadas (3 níveis, quintuplicata) construídas em matriz e em água ultrapura, o efeito de matriz foi avaliado com um teste F e em seguida um teste t para comparar os coeficientes lineares e angulares das duas curvas. Foi observado efeito de matriz estatisticamente significativo no coeficiente linear de 7 analitos estudados (Figura 27), não havendo efeito de matriz significativo no coeficiente angular. Os principais íons que apresentaram efeito de matriz devido ao uso do *swab* são aqueles que se encontram presentes nos *swabs* antes do procedimento de lavagem (item 3.7): sódio, acetato, formiato, cloreto e nitrato. O efeito de matriz é mais pronunciado para o sódio devido à sua maior presença residual mesmo após os procedimentos de lavagem adotados, enquanto os outros íons foram majoritariamente removidos pela lavagem.

Embora trabalhos de outros autores tenham avaliado a presença de interferentes nos materiais de coleta e seus efeitos na análise de explosivos,^[10,14,68,69] não foram encontrados estudos que analisassem diretamente o efeito de matriz introduzido pelo uso de *swabs* como feito neste trabalho.

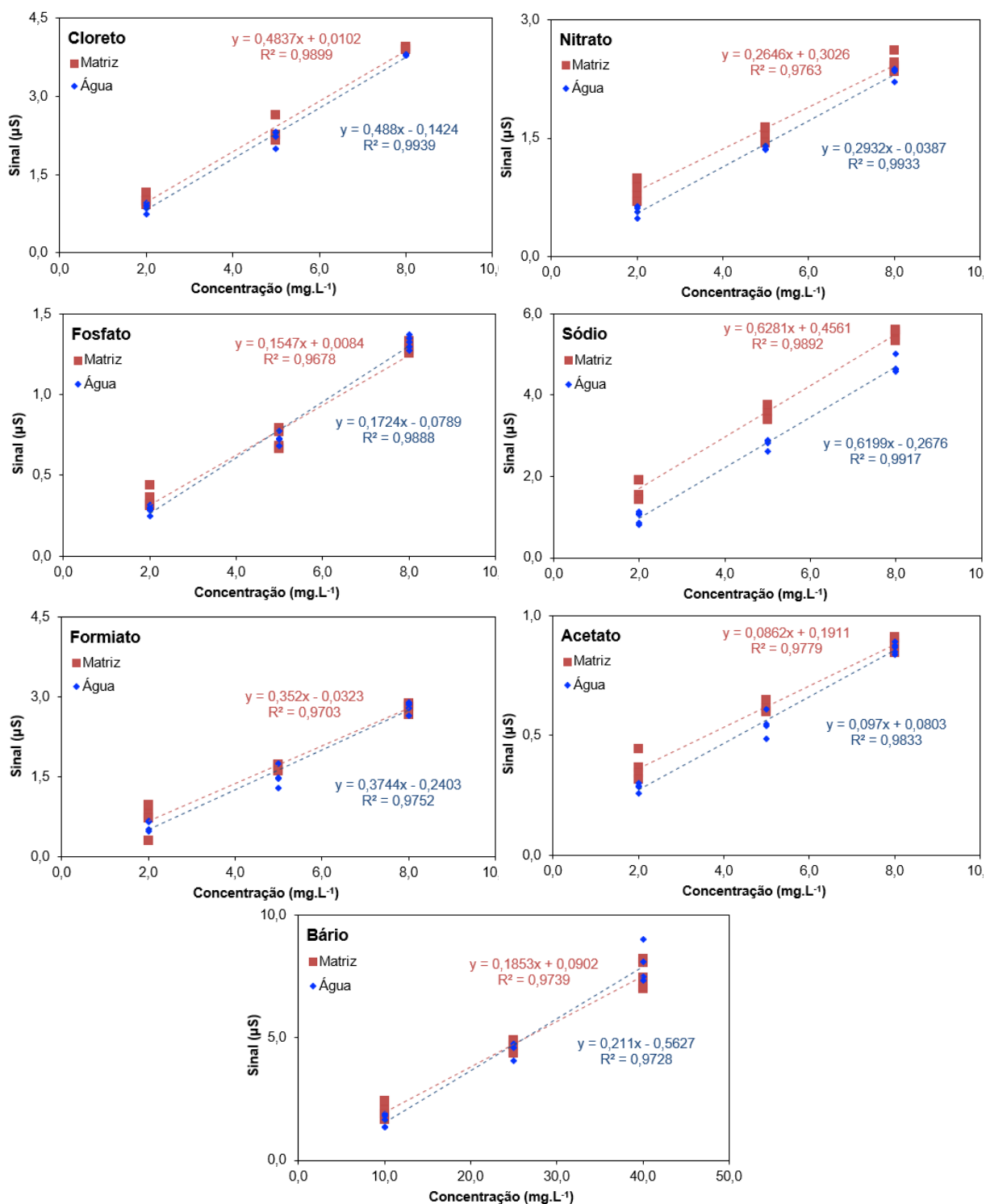
4.2.4 Precisão

A partir de sextuplicatas de três níveis em dois dias foram avaliadas a precisão intradia e a precisão interdias (Tabela 9), sendo este parâmetro apenas estimado para os analitos que não passaram em todos os testes estatísticos de análise de linearidade. Os maiores coeficientes de variação (CV) foram observados para o sódio devido à quantidade inicialmente presente deste íon nos *swabs*, que varia entre *swabs* diferentes da mesma marca e não é completamente removida pelo procedimento de lavagem. Além disso, a variação observada foi maior em baixas concentrações e entre dias, indicando a necessidade do uso de curvas de calibração diária.

A precisão foi um parâmetro avaliado em poucos trabalhos de outros autores que analisam explosivos inorgânicos por cromatografia iônica. Johns e colaboradores^[10] analisaram 18 ânions e 12 cátions e encontraram um desvio padrão relativo máximo próximo a 2% da área para concentração de 5 mg.L⁻¹ e 10 replicatas (n=10). Szomborg e colaboradores^[68] analisaram 10 ânions e 6 cátions e calcularam

a precisão como o desvio padrão relativo da altura do pico para 10 replicatas de concentração próxima ao centro da curva, obtendo também valores próximos a 2%. Nestes trabalhos apenas a precisão intradia em água é avaliada.

Figura 27: Sobreposição de curvas dos analitos em matriz (extrato de swab) e em água ultrapura para os íons que apresentaram efeito de matriz.



Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 9: Figuras de mérito da validação para cada analito.

Analito	Equação da reta ^a	r ²	Precisão (CV%)						Recuperação (%)			LD mg.L ⁻¹	LQ mg.L ⁻¹			
			2,0 mg.L ⁻¹		5,0 mg.L ⁻¹		8,0 mg.L ⁻¹		2,0		5,0			8,0		
			Intradia	Interdia	Intradia	Interdia	Intradia	Interdia	Intradia	Interdia	mg.L ⁻¹			mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹
Bário ^b	0,1367 x - 1,6154	0,9802	1,9	6,0	9,6	8,9	3,8	12,9	126,9	101,2	1,236	4,120				
Cálcio	0,4931 x - 0,5346	0,9574	7,6	19,8	10,6	12,2	4,7	10,7	87,5	102,1	0,152	0,508				
Estrôncio ^c	0,2506 x - 1,3780	0,9869	2,4	8,9	8,2	7,5	3,2	11,7	122,6	101,4	0,638	2,128				
Magnésio	0,9899 x - 1,9960	0,9950	3,6	8,9	6,6	5,9	2,1	10,5	119,5	100,2	0,021	0,072				
Nitrato	0,2836 x + 0,1434	0,9940	9,9	78,7	8,2	14,0	4,3	6,7	98,9	107,5	0,289	0,963				
Potássio	0,3236 x - 0,0402	0,9972	5,2	10,3	1,3	2,9	0,5	10,1	102,2	105,1	0,084	0,282				
Estimativas para analitos que não passaram em todos os testes estatísticos:																
Acetato	0,0869 x + 0,1662	0,9832	6,7	23,7	2,5	5,7	1,7	4,0	97,3	110,7	104,1	0,534	1,781			
Amônio	-0,01x ² + 0,40x + 0,27	0,9911	8,6	15,1	2,7	3,4	2,1	12,1	108,7	101,4	100,2	0,204	0,681			
Bromato	0,1257 x - 0,0521	0,9959	0,4	17,6	0,7	1,2	0,6	3,7	107,1	101,9	100,8	0,019	0,065			
Brometo	0,2354 x - 0,0914	0,9961	3,1	18,0	1,2	1,8	0,6	3,4	108,6	102,4	0,015	0,052				
Citrato	0,1115 x - 0,0367	0,9949	1,1	25,6	0,8	6,7	0,6	5,9	108,2	103,8	101,9	0,089	0,298			
Clorato	0,2017 x - 0,0927	0,9957	0,8	17,2	0,6	1,4	0,4	3,5	107,5	101,6	100,7	0,014	0,048			
Cloreto	0,5027 x - 0,0347	0,9959	3,3	22,5	1,9	2,4	1,0	3,3	105,7	101,3	100,8	0,120	0,401			
Fluoreto	0,8484 x - 0,0180	0,9963	0,5	19,7	0,7	1,1	0,6	3,6	107,7	104,4	101,1	0,061	0,204			
Formiato	0,3572 x + 0,0344	0,9967	2,7	3,8	1,1	9,0	1,1	3,4	105,9	104,0	101,2	0,325	1,082			
Fosfato	0,1621 x - 0,0593	0,9940	3,7	18,7	1,1	1,9	0,7	5,9	105,0	100,8	101,0	0,125	0,415			
Lítio	1,2656 x - 0,7305	0,9947	6,3	7,1	1,9	1,9	0,7	11,6	99,7	102,3	101,4	0,090	0,300			
Nitrato	0,3477 x - 0,0522	0,9964	1,3	18,2	1,1	1,4	0,6	3,2	106,1	103,2	101,1	0,029	0,096			
Oxalato	0,3523 x + 0,0833	0,9967	1,9	20,8	0,9	5,3	0,8	4,5	103,4	104,1	101,2	0,111	0,371			
Perclorato	0,1389 x - 0,0786	0,9943	0,6	13,8	0,8	3,6	0,3	3,8	107,2	98,7	99,8	0,024	0,081			
Sódio	0,9763 x + 3,9628	0,8652	19,5	45,1	20,5	21,6	11,8	20,4	168,7	137,3	97,3	0,579	1,932			
Sulfato	0,3679 x + 0,1987	0,9950	3,3	26,6	1,1	3,7	1,0	4,3	106,2	102,0	101,0	0,276	0,921			
Tartarato	0,1755 x + 0,0207	0,9958	1,8	23,3	0,7	2,9	0,9	5,1	106,3	103,9	101,7	0,101	0,335			
Tiocianato	0,2670 x - 0,1234	0,9902	6,5	16,2	3,6	2,9	2,1	4,4	107,2	100,5	102,0	0,030	0,099			
Tiosulfato	0,3122 x - 0,1121	0,9955	3,0	19,3	0,7	2,8	0,7	4,3	106,0	101,2	100,4	0,082	0,274			

^aFaixa de linearidade de 1,0 a 10,0 mg.L⁻¹, exceto para bário (5,0 a 50,0 mg.L⁻¹) e estrôncio (2,5 a 25,0 mg.L⁻¹).

^bAs concentrações de bário para precisão e recuperação foram 10,0; 25,0 e 40,0 mg.L⁻¹.

^cAs concentrações de estrôncio para precisão e recuperação foram 5,0; 12,5 e 20,0 mg.L⁻¹.

Fonte: elaborada pela autora.

4.2.5 Exatidão

A partir de extrações em sextuplicatas de três níveis de concentração (2,0; 5,0 e 8,0 mg.L⁻¹) calculou-se a exatidão em termos de recuperação (Tabela 9), sendo esta apenas estimada para os analitos que não apresentaram comportamento completamente linear. Para a maioria dos íons foram obtidas recuperações relativamente próximas a 100% em todos os três níveis. As grandes recuperações obtidas para o sódio se devem à presença deste íon nos *swabs* antes da lavagem, que não é completamente removido. Trabalhos de outros autores não analisaram a exatidão dos métodos de cromatografia iônica para análise de explosivos.^[10,68]

4.2.6 Limite de detecção e quantificação

Apesar dos teores de resíduos de explosivos serem frequentemente elevados (dezenas de ppm) é importante avaliar os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método, especialmente nos casos em que a coleta não conseguiu obter amostras mais próximas do centro da explosão ou para a avaliação de mãos e roupas de suspeitos que possam ter manipulado materiais explosivos. A partir de 10 extrações do menor nível da curva analítica (1,0 mg.L⁻¹) foram calculados o LD e o LQ para cada analito (Tabela 9). Para analitos que não passaram em todos os testes estatísticos, os valores de LD e LQ são estimativas. Os valores encontrados estão próximos aos observados por outros autores,^[10,14,68] sendo relativamente maiores para bário e estrôncio devido à menor intensidade relativa do sinal analítico.

4.3 Análise de materiais de coleta

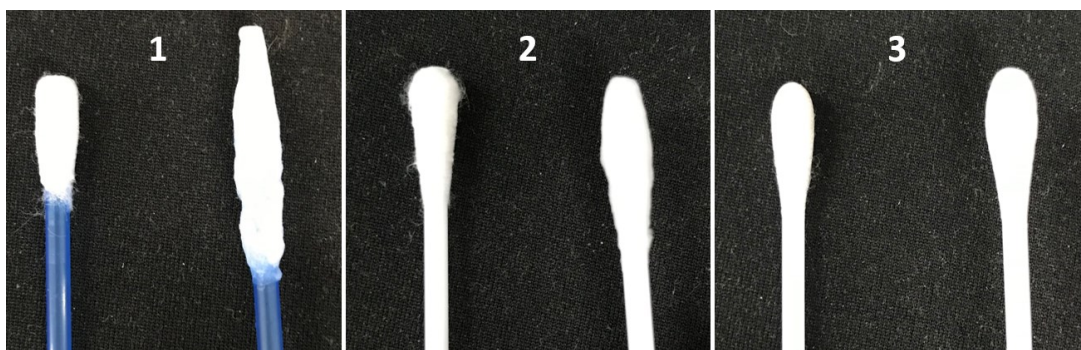
Cromatogramas de análise dos brancos da água que passou pela seringa e pelo filtro utilizados não apresentaram sinais apreciáveis. A primeira análise foi feita com os tubos plásticos de polipropileno com capacidade de 15 mL do tipo Falcon. Os únicos íons que foram encontrados em concentrações superiores a 0,1 mg.L⁻¹ (o primeiro ponto da curva de calibração) foram nitrato e carbonato, sendo as concentrações de nitrato próximas a 0,5 mg.L⁻¹ e as concentrações de carbonato próximas a 1,0 mg.L⁻¹. Estas concentrações de nitrato nos tubos plásticos não

inviabilizam o seu uso, pois a presença deste íon só é considerada significativa para detecção de explosivos quando em concentrações consideravelmente maiores, da ordem de vários miligramas por litro, que sejam superiores às possíveis ocorrências ambientais deste íon.^[23,67]

Não houve diferença estatisticamente significativa com 95% de confiança entre a média (n=3) da concentração de nitrato encontrada para cada marca de tubo plástico, não havendo diferença também entre o processo de agitação em vórtex ou utilização do ultrassom. Dessa forma, foram escolhidos para os testes subsequentes os Tubos 1, da marca Gene, que estavam disponíveis em grande quantidade na STFQL, sendo a agitação feita sempre em vórtex. Os tubos foram utilizados sem nenhum procedimento de lavagem anterior.

Quanto aos *swabs* e hastes flexíveis, na Figura 28 estão apresentadas as imagens dos aspectos iniciais e finais (após as quatro lavagens) de cada um. Foi possível observar, após as lavagens, uma mudança significativa no aspecto do algodão da haste Cotonetes (foto 1), com perda parcial da sua compactação, alongamento do algodão e forma “achatada” na extremidade, no local onde o algodão entrou em contato com a ponta do tubo cônico. Uma mudança mais discreta no algodão ocorreu nas hastes de Mio (foto 2), também sendo possível notar um leve achatamento na extremidade. Os *swabs* da marca Global Swab (foto 3) praticamente não apresentaram alteração física, ficando apenas com um aspecto “inchado” por ainda estarem úmidos.

Figura 28: Comparação do aspecto inicial (esquerda) e final (direita – após 4 lavagens) dos três tipos de hastes flexíveis e *swab* testados. Marcas: Cotonete (1), Mio (2) e Global Swab (3).



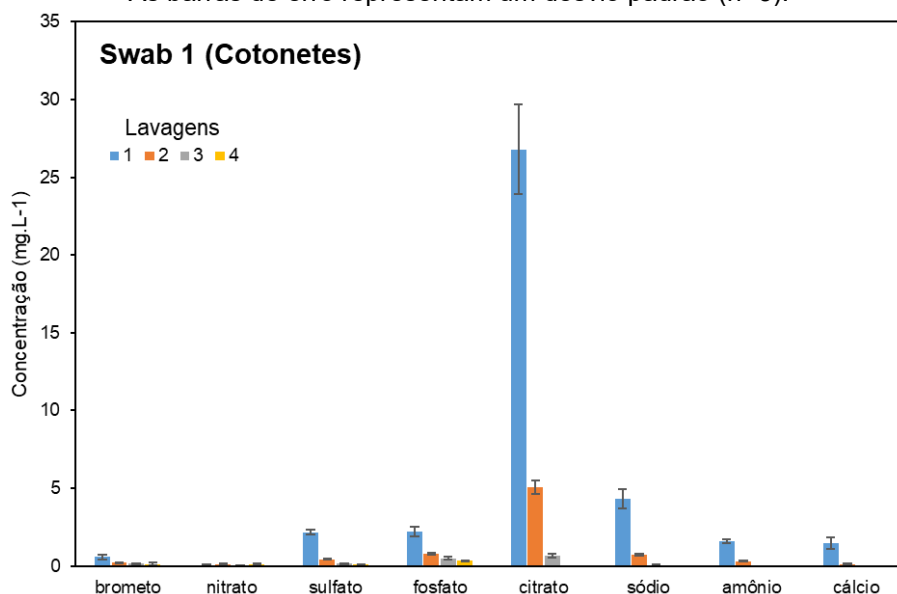
Fonte: elaborada pela autora.

Os extratos dos *swabs* e hastes flexíveis apresentaram inicialmente vários íons, sendo as concentrações dos principais íons observados em cada tipo de material

apresentadas nas Figuras 29 a 31. Para cada material, alguns íons foram encontrados em concentrações muito superiores aos demais, assim como observado por Mauricio e colaboradores^[14] e Szomborg e colaboradores.^[68] Os íons presentes nos materiais foram distintos de marca para marca, estando relacionados aos seus processos de produção, e foram majoritariamente removidos pelo processo de lavagem.

As hastes flexíveis Cotonetes (Figura 29), que segundo o fabricante possuem em sua composição benzoato de sódio e ácido cítrico, apresentaram no extrato da primeira lavagem concentração média estimada de citrato superior a 25 mg.L^{-1} e concentração média de sódio superior a 4 mg.L^{-1} , além de concentrações próximas a 2 mg.L^{-1} de amônio, sulfato e fosfato. Destes íons, os mais significativos para explosivos são amônio e sulfato: o amônio está presente principalmente em explosivos a base de nitrato de amônio e o sulfato é resultante do uso de enxofre como combustível, como na pólvora negra.^[21] Sódio não costuma ser muito relevante para a análise de explosivos por ser frequentemente encontrado no ambiente^[10] e porque a maioria dos oxidantes utilizados geralmente estão presentes como sais de potássio ou amônio.^[67] Citrato pode ser utilizado em pequenas quantidades para diminuir a velocidade de queima de composições pirotécnicas ou como plastificante em explosivos com nitrocelulose (principalmente como acetil-trietil-citrato).^[21] Fosfato pode ser encontrado como componente de dispositivos explosivos improvisados apenas raramente.^[10]

Figura 29: Concentrações de íons nos extratos de lavagens das hastes flexíveis da marca Cotonetes. As barras de erro representam um desvio padrão (n=3).

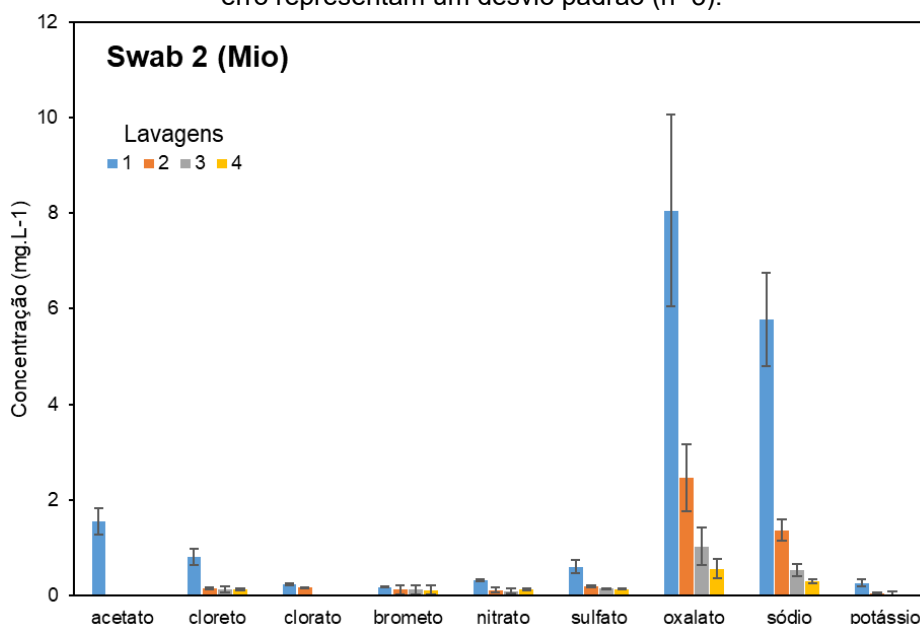


Fonte: elaborada pela autora.

A primeira lavagem foi capaz de reduzir significativamente as concentrações da maioria dos íons, persistindo ainda principalmente citrato, sódio e fosfato. Após as quatro lavagens, o fosfato foi o único íon ainda quantificado, com concentração média de $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$. As concentrações de todos os outros íons foram tão reduzidas que não puderam ser quantificadas dentro da faixa da curva analítica, sendo consideradas desprezíveis.

As hastes flexíveis Mio são produzidas com o uso de uma solução antigerme não especificada. Os extratos da primeira lavagem apresentaram concentração média de oxalato superior a 8 mg.L^{-1} e concentração média de sódio de $5,8 \text{ mg.L}^{-1}$, além de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de acetato (Figura 30). Após as quatro lavagens, ainda persistiram pequenas quantidades de oxalato e sódio, sendo a concentração média final de oxalato de $0,55 \text{ mg.L}^{-1}$ e a de sódio de $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$. Oxalato é o mais abundante produto de degradação do ácido ascórbico, um dos ácidos orgânicos mais utilizados como substituto para o enxofre em pólvoras.^[66] Além disso, oxalato e acetato podem estar presentes como produtos de degradação de PETN.^[82]

Figura 30: Concentrações de íons nos extratos de lavagens das hastes flexíveis Mio. As barras de erro representam um desvio padrão ($n=3$).

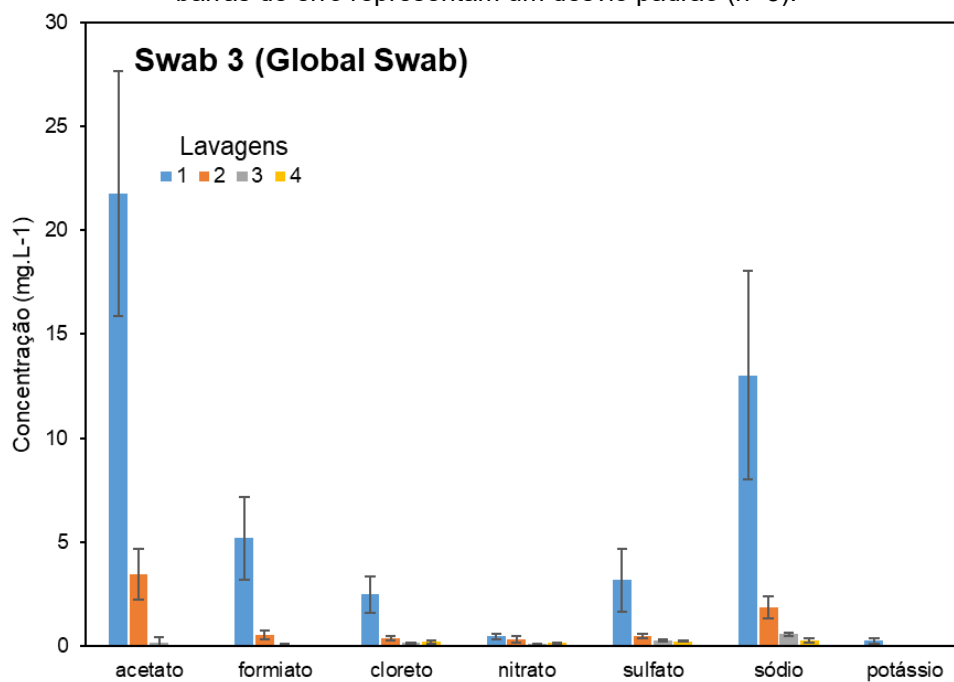


Fonte: elaborada pela autora.

Quanto aos *swabs* de Rayon da marca Global Swab (Figura 31), não havia informações nas embalagens sobre possíveis produtos utilizados na sua produção que pudessem ser detectados por cromatografia iônica. Os extratos da primeira

lavagem apresentaram concentração média de acetato superior a 20 mg.L⁻¹ e de sódio superior a 13 mg.L⁻¹, além de concentrações de cloreto e sulfato de 2,5 e 3,1 mg.L⁻¹, respectivamente. Após as quatro lavagens, todos estes íons foram encontrados em concentrações inferiores a 0,25 mg.L⁻¹.

Figura 31: Concentrações de íons nos extratos de lavagens de *swabs* da marca Global Swab. As barras de erro representam um desvio padrão (n=3).



Fonte: elaborada pela autora.

O *swab* com meio de transporte Stuart (n=1) apresentou inicialmente pequena concentração de sulfato e 4,8 mg.L⁻¹ de sódio, sendo estes dois íons também indetectáveis após as quatro lavagens. Por ter apresentado inicialmente menor concentração de íons, poderia ser um bom candidato ao uso para análise de explosivos inorgânicos, mas é cerca de cinco vezes mais caro do que o *swab* de Rayon avaliado e usualmente se destina a aplicações microbiológicas, em que o meio de transporte é necessário.

Mauricio e colaboradores^[14] também observaram que a lavagem com água remove a maioria dos íons inicialmente presentes nos *swabs*. Dos quinze materiais de coleta avaliados naquele trabalho, apenas um continuou apresentando potássio na concentração de 0,5 mg.L⁻¹ após as lavagens e apenas três materiais não foram considerados apropriados por perderem a forma no processo de lavagem.

Após as lavagens, das quatro marcas de *swabs* estudadas apenas *swabs* da marca Mio apresentaram concentrações residuais de íons que poderiam estar

presentes em amostras de resíduos de explosões, pois oxalato pode ser um produto de degradação de PETN. Embora não exista um limite padrão considerado como *cut off* para a detecção de explosivos por cromatografia iônica,^[14] a concentração de espécies provenientes de explosivos no extrato líquido de *swabs* costuma ser da ordem de dezenas de partes por milhão (ppm).^[68] Dessa forma, as concentrações residuais encontradas em todas as outras marcas de *swabs* após as lavagens não são elevadas o suficiente para se confundirem com resíduos de explosões, sendo mais próximas das concentrações de íons que estão naturalmente presentes no ambiente.^[67]

Embora as concentrações de resíduos de explosivos sejam inicialmente elevadas, eventos que ocorrem após a explosão como incêndios e o consequente uso de água para apagá-los podem diminuir a disponibilidade de íons para coleta.^[9] Nestes casos é recomendado coletar de locais acima do nível do chão, mas mesmo assim os íons que ainda foram encontrados após as lavagens (principalmente oxalato, no *swab* da marca Mio) poderiam acusar falsos positivos.

Como as hastes flexíveis Cotonetes e Mio apresentaram maior alteração na sua forma e aspecto com as lavagens sucessivas, além de apresentarem hastes de menor comprimento e com algodão nas duas extremidades, optou-se por não utilizar estas marcas. Os resultados após as lavagens indicam, porém, que pode ser possível utilizar esses materiais em situações em que não houver disponibilidade de *swabs* de Rayon comerciais. Hastes flexíveis Cotonetes são fáceis de serem encontradas por todo o Brasil, enquanto hastes flexíveis Mio são comercializadas em redes de farmácias e supermercados de Minas Gerais.

É possível que os quatro materiais pudessem ser utilizados até mesmo sem lavagens, porque os principais íons de interesse em explosivos (nitrato, sulfato, potássio, amônio, clorato, perclorato) não estavam presentes em grandes quantidades ($> 10 \text{ mg.L}^{-1}$) nem mesmo no primeiro extrato. Utilizando sempre como branco um extrato de um material de coleta sem lavar, seria possível comparar as concentrações do material com as das amostras para avaliar o que realmente é proveniente da amostra ou não. Optou-se, porém, por continuar com o processo de lavagem para eliminar o maior número possível de interferentes e possibilitar uma avaliação mais criteriosa do procedimento de amostragem e coleta.

O *swab* de Rayon foi escolhido para as análises subsequentes. Este material não apresentou concentrações relevantes de íons de interesse após as lavagens,

manteve a forma e o aspecto, possui um cabo mais longo e sem algodão na outra extremidade, é barato e estava disponível em grandes quantidades na STFQL.

4.4 Estudo de recuperação de íons por *swabs*

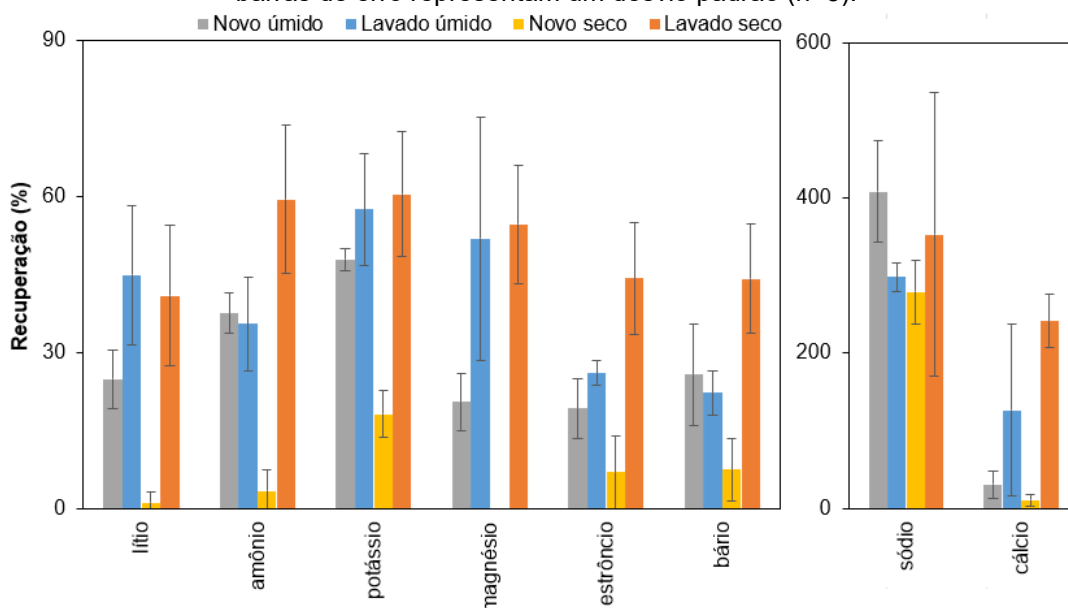
A recuperação de íons de uma superfície de porcelana foi avaliada para quatro grupos de *swabs*: *swabs* novos utilizados secos, *swabs* novos utilizados úmidos, *swabs* que foram lavados utilizados secos, e *swabs* que foram lavados utilizados úmidos. O objetivo era verificar quais conseguiriam coletar as amostras adequadamente, avaliando o efeito da lavagem e do uso de água na coleta. O procedimento de lavagem de *swabs* realizado foi o descrito no item 3.7. Extratos de *swabs* novos apresentaram acetato, formiato, cloreto, sulfato e sódio (item 3.7), e brancos coletados da placa de porcelana em locais onde não foram depositadas as soluções de íons não apresentaram quantidades apreciáveis de nenhum íon.

Mesmo com todos os cuidados para que toda a área que entrou em contato com a solução fosse amostrada, é desafiador avaliar de maneira conclusiva a eficiência de um procedimento de coleta. Variáveis como pressão aplicada e tempo de contato podem influenciar a amostragem,^[70] sendo difícil garantir que serão empregadas sempre da mesma maneira em coletas manuais. O comportamento de interação do analito com a superfície e com o material de amostragem é influenciado por várias forças de interação, incluindo forças eletrostáticas e de van der Waals,^[79] o que pode ser particularmente significativo no uso de soluções com grande concentração de diversos sais. Provavelmente por causa destes fatores foram observados desvios padrões altos para alguns grupos de *swabs* (Figuras 32 a 35).

As recuperações de cátions por cada grupo de *swabs* estão representadas na Figura 32. Foram obtidas altas porcentagens de recuperação de sódio para todos os grupos de *swabs* testados. Este fato não é surpreendente para *swabs* novos, pois *swabs* desta marca apresentaram grandes quantidades de sódio antes das lavagens. Curiosamente, porém, extratos de *swabs* lavados que foram utilizados como brancos (isto é, foram analisados sem terem sido utilizados para coletar íons da superfície) apresentaram concentrações de sódio que seriam correspondentes a uma recuperação de apenas cerca de 50%. Extratos de *swabs* utilizados para amostrar partes da placa de porcelana que não receberam a solução de íons também não

apresentaram quantidades apreciáveis de sódio. É possível que, apesar de terem sido realizadas várias lavagens da placa com água ultrapura antes dos testes, resíduos de sódio provenientes de detergentes tenham permanecido nas cavidades da placa de toque. A recuperação de cálcio também foi superior a 100% para *swabs* que foram lavados, embora este cátion não estivesse presente em quantidades apreciáveis no branco de extratos destes *swabs*.

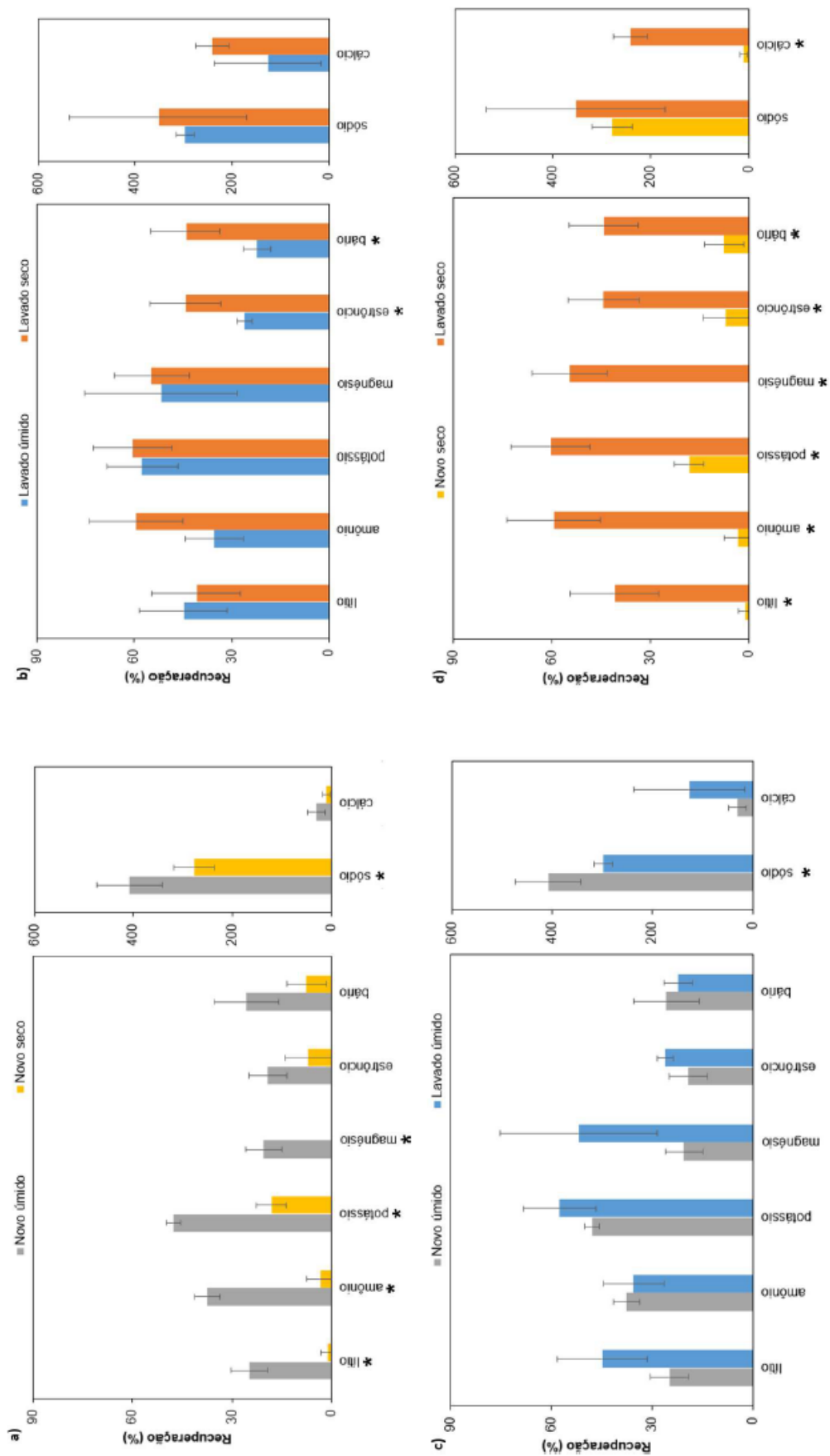
Figura 32: Recuperação de cátions por diferentes grupos de *swabs* em superfície de porcelana. As barras de erro representam um desvio padrão (n=3).



Fonte: elaborada pela autora.

Para todos os outros cátions, destacam-se as baixas recuperações obtidas por *swabs* novos utilizados secos. O uso de água como solvente na coleta de resíduos inorgânicos geralmente é preferido em relação a solventes orgânicos ou ao uso de *swabs* secos,^[9-10,68] o que realmente favoreceu a recuperação de cátions por *swabs* novos (Figura 33a). DeGreeff e colaboradores^[79] observaram um aumento na capacidade de coleta de explosivos orgânicos de alguns materiais quando estes eram reutilizados, pois a reutilização tornava a superfície dos materiais de coleta mais áspera e aumentava sua área superficial. Para *swabs* utilizados secos (Figura 33d), é possível que o processo de lavagem tenha tido efeito semelhante, aumentando sua capacidade de coleta, embora este efeito não tenha sido observado com *swabs* úmidos (Figura 33c) ou na coleta de ânions. Com *swabs* lavados não foi observada diferença na recuperação para a maioria dos cátions (Figura 33b). Assim, as melhores escolhas para a recuperação de cátions são *swabs* lavados.

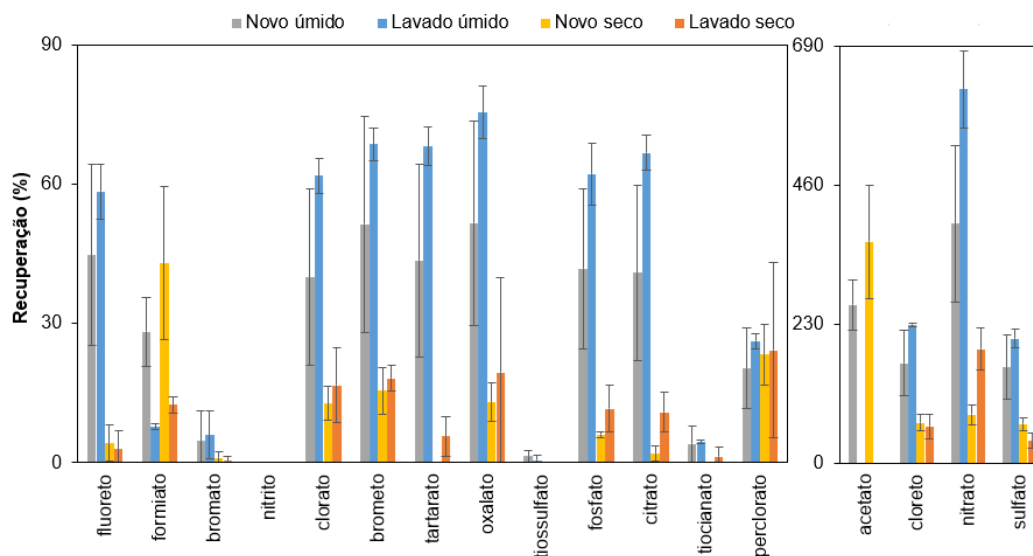
Figura 33: Comparação da recuperação de cátions por swabs (a) novos, (b) lavados, (c) úmidos e (d) secos. As barras de erro representam um desvio padrão (n=3) e o asterisco indica diferença estatisticamente significativa com 95% de confiança (valor p<0,05).



Fonte: elaborada pela autora.

Para a maioria dos ânions, as maiores recuperações foram obtidas por *swabs* úmidos, sejam eles novos ou lavados previamente (Figura 34). Como *swabs* da marca Global Swab apresentavam inicialmente acetato e formiato e não houve boa recuperação destes íons por *swabs* lavados, é provável que acetato e formiato tenham sofrido degradação na placa de porcelana e que a “recuperação” obtida por *swabs* novos seja na verdade proveniente dos processos de produção dos *swabs*. A recuperação de bromato, tiosulfato e tiocianato foi muito baixa para todos os grupos de *swabs*, indicando que estes íons possivelmente tenham sofrido degradação antes da coleta ou se convertido em gases (O_2 , CO_2 , N_2 , etc.) que evaporaram.^[68] O nitrito não foi recuperado por nenhum *swab*, sendo possível que tenha se oxidado a nitrato, embora essa possibilidade não tenha sido comprovada em outros ensaios.

Figura 34: Recuperação de ânions por diferentes grupos de *swabs* em superfície de porcelana. As barras de erro representam um desvio padrão (n=3).



Fonte: elaborada pela autora.

O melhor desempenho na recuperação de ânions foi obtido com *swabs* que foram lavados e são utilizados úmidos no momento da coleta. A superioridade deste grupo de *swabs* foi confirmada estatisticamente apenas em comparação com *swabs* lavados secos (Figura 35b), mas parte da recuperação alcançada por *swabs* novos provavelmente provém dos ânions inicialmente presentes nos *swabs*. Song-im e colaboradores^[69] não realizaram procedimentos de lavagem dos materiais de coleta, mas também obtiveram maiores eficiências de coleta dos ânions testados (nitrato e clorato) com *swabs* umedecidos com água do que com *swabs* secos. Assim, optou-

se por continuar utilizando *swabs* lavados para remover interferentes, e por utilizar *swabs* umedecidos com água na coleta de amostras.

4.5 Estudo de secagem de *swabs*

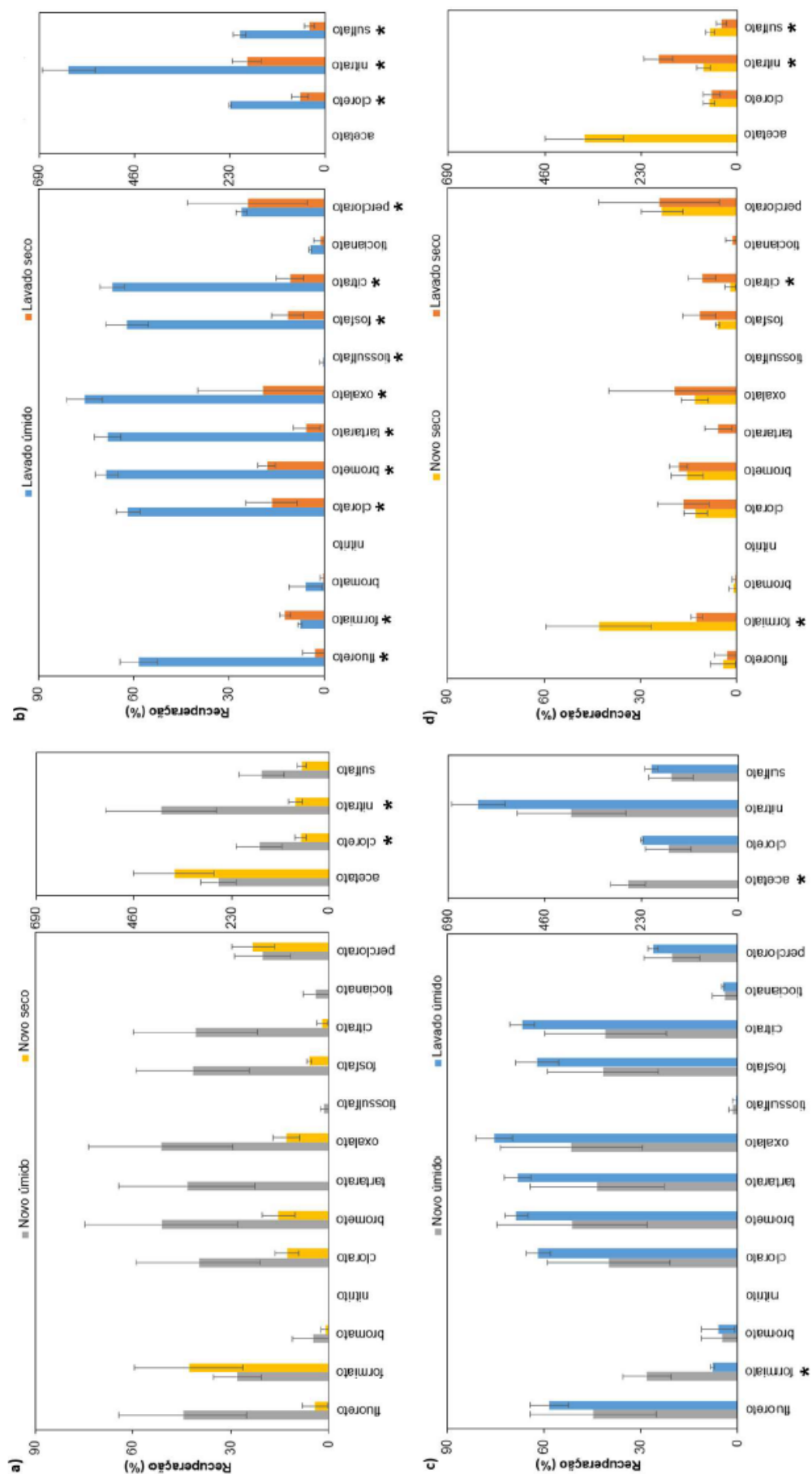
Comparando-se os extratos de *swabs* úmidos com os extratos de *swabs* que foram secos com secador de cabelo, o único íon em que se observou diferença estatisticamente significativa com 95% de confiança foi o nitrato, com um valor p de 0,0328. Para todos os outros íons não foi observada diferença estatisticamente significativa na concentração nos extratos.

Já na comparação entre extratos de *swabs* úmidos com extratos de *swabs* que foram secos com pistola de nitrogênio comprimido, foram observadas diferenças estatisticamente significativas com 95% de confiança nas concentrações de fluoreto, acetato, formiato, bromato, nitrito, clorato, brometo, tiosulfato e fosfato. As concentrações observadas nos *swabs* extraídos ainda úmidos foram maiores que as concentrações nos extratos de *swabs* secos com pistola de nitrogênio comprimido. Isso provavelmente se deve ao fato de que, mesmo tentando manter o fluxo de nitrogênio constante e não forte demais, a pistola não permite este tipo de controle e é provável que em alguns momentos a intensidade do jato de nitrogênio tenha sido suficientemente grande para retirar do *swab* um pouco da solução em vez de apenas secar a água. Assim, optou-se por utilizar secagem com secador de cabelo e não com pistola de nitrogênio comprimido quando fosse necessário secar *swabs*.

4.6 Estudo de estabilidade de íons em *swabs*

Swabs foram fortificados com soluções de íons e armazenados em quatro situações diferentes: úmidos e em geladeira (aproximadamente 4°C), úmidos e em temperatura ambiente (aproximadamente 22°C), secos e em geladeira, e secos e em temperatura ambiente. As análises foram feitas em triplicata (n=3) para cada grupo ao longo de 12 semanas. Para a maioria dos íons não foram observadas diferenças estatisticamente significativas a 95% de confiança nas concentrações entre as diferentes opções de armazenamento durante o período avaliado.

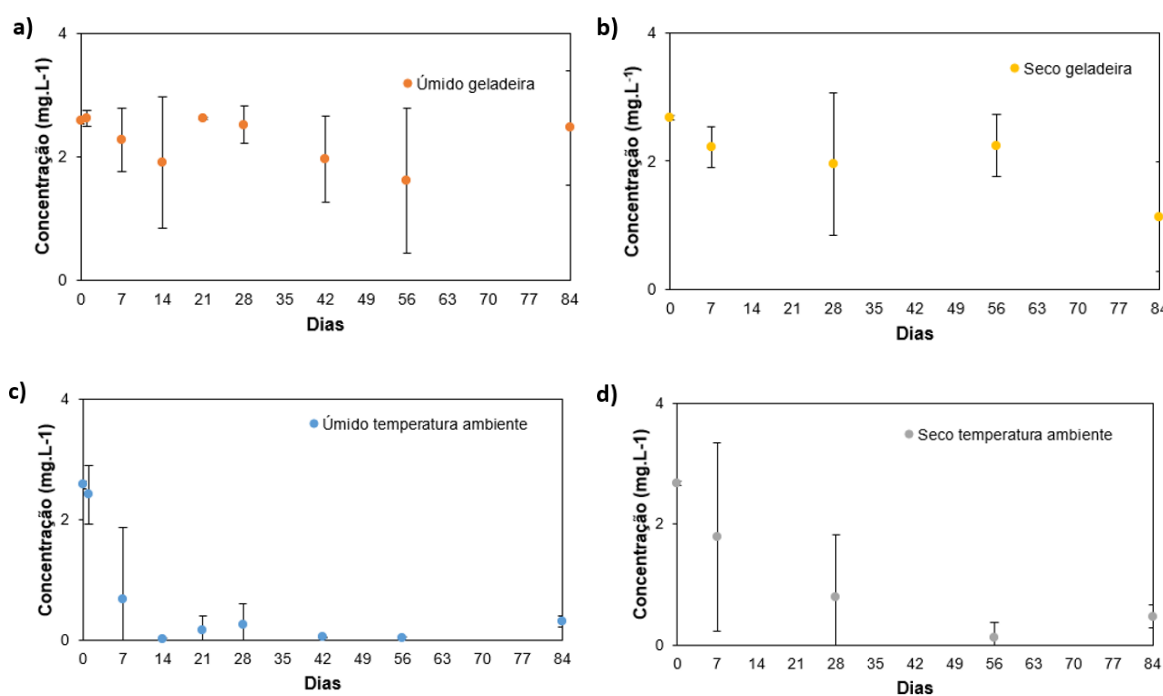
Figura 35: Comparação da recuperação de ânions por swabs (a) novos, (b) lavados, (c) úmidos e (d) secos. As barras de erro representam um desvio padrão ($n=3$) e o asterisco indica diferença estatisticamente significativa com 95% de confiança (valor $p<0,05$).



Fonte: elaborada pela autora.

Os únicos analitos que apresentaram redução significativa de concentração quando armazenados em temperatura ambiente, principalmente com *swabs* úmidos, foram pequenos ânions orgânicos: acetato, formiato, tartarato e oxalato. Essa degradação foi observada já a partir do dia 7. Formiato e acetato estão inicialmente presentes nos *swabs* utilizados (item 3.7), não sendo integralmente removidos pelo procedimento de lavagem. Na Figura 36 estão apresentadas as concentrações de formiato observadas para cada condição de armazenamento ao longo das 12 semanas para ilustrar o comportamento dos íons que sofreram degradação. Foram observados grandes desvios-padrões para a maioria dos ânions, principalmente os que costumam estar presentes inicialmente nos *swabs*.

Figura 36: Comparação da concentração de formiato em *swabs* armazenados ao longo de 12 semanas (a) úmidos e em geladeira, (b) secos e em geladeira, (c) úmidos e em temperatura ambiente e (d) secos e em temperatura ambiente. As barras de erro representam um desvio padrão (n=3).



Fonte: elaborada pela autora.

Dentre os íons que apresentaram perda de estabilidade, os mais relevantes para análise de explosivos são oxalato e acetato, que podem ser produtos de degradação de PETN.^[82] Oxalato também é um produto de degradação do ácido ascórbico, muito utilizado como substituto para o enxofre em pólvoras.^[66] Assim, para preservá-los, indica-se que as análises sejam feitas na primeira semana depois da coleta e que as amostras sejam armazenadas em geladeira. Não houve diferença

significativa entre o armazenamento em *swabs* secos ou úmidos, de forma que a decisão pelo uso ou não de água para a coleta deve estar menos atrelada à preocupação com a estabilidade e mais ligada à facilidade de amostragem de íons da superfície.

A maioria dos estudos de estabilidade de amostras de explosivos em materiais de coleta foi feita com explosivos orgânicos,^[70,72-74,80] que costumam ser muito voláteis. A recomendação geral destes trabalhos é armazená-los em temperaturas baixas, em geladeira ou freezer. Song-im e colaboradores^[72] analisaram também clorato de sódio e nitrato de amônio, não observando perdas significativas destes compostos em um período de 30 dias em extratos de *swabs*, em lenços com álcool e em superfícies de vidro, a diferentes temperaturas (20°C, 10°C e – 21°C), assim como observado neste trabalho para a grande maioria dos analitos.

4.7 Análise de teor de *background* de íons em caixa eletrônico

Para a análise de superfícies de caixa eletrônico, os cinco extratos de *swab* foram injetados sem nenhuma diluição e as concentrações encontradas estão dispostas na Tabela 10. A análise de cátions desses brancos revelou a presença principalmente de sódio, potássio e cálcio. Quanto à análise dos ânions, foi observada a presença de cloreto, nitrato, sulfato, oxalato e fosfato. As amostras 1 a 3 foram coletadas da proximidade da saída de dinheiro, a amostra 4 foi coletada na lateral do visor e a amostra 5 foi coletada na lateral do caixa, próxima ao fundo.

Tabela 10: Concentrações de íons (mg.L⁻¹) nos extratos de amostras coletadas de superfícies de caixa eletrônico.

Íons	Extrato 1	Extrato 2	Extrato 3	Extrato 4	Extrato 5
Sódio	5,8	1,7	1,5	2,7	5,1
Potássio	0,6	-	0,2	0,3	0,4
Cálcio	-	0,2	1,3	1,1	1,9
Cloreto	7,1	0,3	0,6	2,0	3,8
Nitrato	1,2	2,1	3,2	3,6	5,3
Sulfato	0,6	1,0	1,5	1,1	1,1
Oxalato	-	-	-	0,1	0,5
Fosfato	0,2	0,3	-	-	0,1

Fonte: elaborada pela autora.

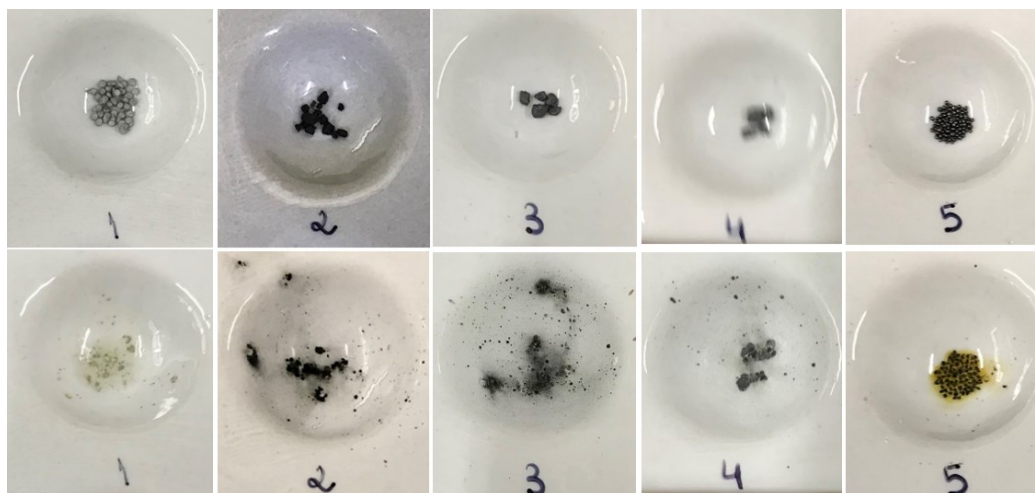
As concentrações de *background* de potássio, nitrato e sulfato encontradas no caixa eletrônico analisado poderiam prejudicar análises de traços de explosivos em locais em que houve incêndio e atuação de bombeiros, por exemplo, pelo fato de que, nessas situações, os resíduos de explosivos poderiam estar presentes em quantidades reduzidas.^[9] Na maioria das situações espera-se que a concentração dos íons dos explosivos seja muito superior às observadas na Tabela 10.^[68]

Lahoda e colaboradores^[67] encontraram concentrações maiores quando fizeram uma pesquisa de níveis ambientais de compostos relacionados a explosivos em 28 cidades dos Estados Unidos, embora tenham salientado que as coletas foram feitas por diferentes pessoas, o que pode interferir nas quantidades recuperadas. De 286 locais analisados, 10 eram caixas eletrônicas. Os íons encontrados nos caixas foram amônio, potássio, sódio, cálcio, cloreto, nitrito, nitrato e sulfato, sendo o cloreto o íon mais comum (encontrado em 7 caixas eletrônicas). Estes íons foram encontrados em quantidades médias próximas a 30 mg.L⁻¹, sendo apenas o sódio encontrado em quantidade maior, com média de 81 mg.L⁻¹. Íons de interesse para análise de explosivos como nitrito, clorato, perclorato, cianato e tiocianato foram encontrados em apenas cerca de 3% das 286 amostras, indicando que esses íons podem ser bons indicativos de explosivos.

4.8 Análise de pólvoras pré e pós-queima

Cinco pólvoras, numeradas de 1 a 5, foram analisadas por cromatografia iônica em dois momentos distintos: pré-queima, sendo apenas solubilizadas e injetadas, e pós-queima, sendo incineradas com maçarico de gás propano e butano e amostradas com uso de *swab* lavado conforme item 3.7. O aspecto inicial das pólvoras na placa de porcelana e o aspecto após a queima estão apresentados na Figura 37.

Figura 37: Aspectos das pólvoras pré-queima (acima) e pós-queima (abaixo).



Fonte: elaborada pela autora.

As análises pré-queima foram feitas solubilizando as pólvoras dentro de microtubos e as concentrações encontradas estão indicadas na Tabela 11. As pólvoras 2, 3 e 4 apresentavam grânulos escuros e irregulares e foram facilmente solubilizadas em água ultrapura, sendo injetadas em concentração de 50 mg.L^{-1} da pólvora. As análises cromatográficas indicaram presença majoritária de nitrato e potássio, indicando provavelmente se tratar de pólvoras negras tradicionais com composição base de nitrato de potássio.

A pólvora 1 era a única com composição declarada pelo fabricante conhecida, tendo sido retirada de embalagem identificada como “Pólvora CBC 219”. A composição indicada pelo fabricante era de nitrocelulose, etil centralite e sulfato de potássio, o que caracteriza essa pólvora como uma pólvora de base simples (apenas nitrocelulose). As morfologias da pólvora 1 e da pólvora 5 também eram distintas das pólvoras 2, 3 e 4, apresentando grânulos com formatos mais bem definidos. Assim, é provável que a pólvora 5 também apresentasse componentes orgânicos característicos de pólvoras sem fumaça. As pólvoras 1 e 5 foram solubilizadas em acetona por praticamente não se solubilizarem em água, sendo injetadas sem diluição em uma concentração esperada de 1000 mg.L^{-1} que, na prática, foi bem inferior devido à baixa solubilização. Os componentes orgânicos dessas pólvoras não foram caracterizados por outras técnicas.

Tabela 11: Concentrações (mg.L⁻¹) de íons nos extratos aquosos de pólvoras (pré-queima).

Íon	Pólvora 1	Pólvora 2	Pólvora 3	Pólvora 4	Pólvora 5
Nitrato	1,0	19,4	26,0	20,4	17,4
Sulfato	1,4	0,8	0,3	1,2	-
Potássio	1,3	12,0	15,4	12,8	8,1

Fonte: elaborada pela autora.

Na análise pós-queima, as pólvoras 1 e 5 continuaram não sendo facilmente solubilizadas e os extratos dos *swabs* foram injetados sem diluição. Os resíduos das pólvoras 2, 3 e 4 foram visivelmente coletados pelo *swab* umedecido com água, sendo diluídos 20 vezes para injeção. Embora não completamente representativas quantitativamente devido ao processo de amostragem e à perda de produtos gasosos, as concentrações de íons encontrados nos extratos pós-queima estão corrigidas pela diluição e apresentadas na Tabela 12. As pólvoras 2, 3 e 4, que foram facilmente solubilizadas em água, apresentaram antes da queima principalmente nitrato e potássio. Após a queima, a quantidade detectada de nitrato e nitrito é bem menor, mas continuam apresentando potássio em grandes quantidades. A alta concentração de sulfato e tiosulfato observada nos extratos pós-queima, que não fora observada antes da queima, provavelmente vem da oxidação do enxofre, que é um dos três principais componentes da formulação tradicional de pólvora negra. Extratos de resíduos de pólvora negra também podem apresentar como íons característicos sulfeto, tiocianato e cianato.^[63]

Tabela 12: Concentrações estimadas (mg.L⁻¹) de íons nos extratos aquosos de pólvoras pós-queima (corrigidos pela diluição, quando aplicável).

Íon	Pólvora 1	Pólvora 2	Pólvora 3	Pólvora 4	Pólvora 5
Nitrato	7,5	9,6	7,5	20,0	4,2
Sulfato	1,4	376,0	166,6	632,4	0,4
Potássio	1,0	409,2	268,4	1008,0	1,9
Formiato	20,2	-	-	-	3,2
Nitrito	4,1	2,8	7,2	8,0	0,5
Oxalato	1,7	-	-	-	0,2
Sódio	4,7	8,4	7,8	10,4	2,7
Tiosulfato	-	125,2	84,0	138,6	-
Cloreto	-	3,9	2,2	4,6	-

Fonte: elaborada pela autora.

É interessante observar que as pólvoras 1 e 5 apresentam um perfil pós-queima distinto das pólvoras 2, 3 e 4. O perfil das pólvoras 1 e 5 aponta para pólvoras sem

fumaça. O oxalato, embora presente em pequenas quantidades, pode ser um indicativo da substituição do enxofre pelo ácido ascórbico, que pode produzir ácido treônico e ácido oxálico na sua degradação.^[66] As pequenas quantidades de sulfato encontradas e a ausência de tiosulfato confirmam o uso de outros compostos em vez do enxofre. Na Tabela 13 estão resumidos os resultados das análises de pólvoras.

Tabela 13: Resumo de análise de pólvoras pré e pós-queima por cromatografia iônica.

Pólvora	Solvente utilizado	Principais íons detectados por cromatografia iônica		Tipo de pólvora identificado
		Pré-queima	Pós-queima	
1	Acetona, depois água	Sulfato, nitrato e potássio	Nitrato, formiato, nitrito, oxalato, sulfato e potássio	Pólvora sem fumaça
2	Água	Nitrato e potássio	Sulfato, tiosulfato, nitrato e potássio	Pólvora negra
3	Água	Nitrato e potássio	Nitrato, nitrito, sulfato, tiosulfato e potássio	Pólvora negra
4	Água	Nitrato, sulfato e potássio	Nitrato, nitrito, sulfato, tiosulfato e potássio	Pólvora negra
5	Acetona, depois água	Nitrato e potássio	Nitrato, formiato e potássio	Pólvora sem fumaça

Fonte: elaborada pela autora.

Foram feitas também queimas de pólvoras dentro de cápsulas de porcelana, coletando os resíduos diretamente com água. Essa forma de coleta não apresenta possíveis interferentes provenientes do *swab* e poderia ser mais quantitativa se todo o resíduo fosse solubilizado em água.^[68] Antes da queima foi feita coleta diretamente das cápsulas com água para se analisar como um branco. A amostra de pólvora 5 após a queima apresentou quantidades total de íons inferiores ou iguais às concentrações do branco, não sendo possível determinar quais íons eram provenientes da amostra. Os únicos íons que se encontraram na pólvora pós-queima e não foram encontrados no branco foram formiato ($1,1 \text{ mg.L}^{-1}$) e oxalato ($0,1 \text{ mg.L}^{-1}$), porém em concentrações muito pequenas. A amostra de pólvora 2 após a queima apresentou principalmente os mesmos íons que quando coletada com *swab*, com altas concentrações de sulfato, tiosulfato e potássio, não sendo assim observada introdução de íons pelo processo de amostragem.

4.9 Explosões controladas

Amostras coletadas da terra do local e das superfícies de cerâmica e metal antes das explosões apresentaram quantidades reduzidas dos íons de interesse. As maiores concentrações encontradas foram de sódio ($4,3 \text{ mg.L}^{-1}$), cálcio ($2,2 \text{ mg.L}^{-1}$), nitrato ($1,7 \text{ mg.L}^{-1}$) e tiocianato ($2,3 \text{ mg.L}^{-1}$). Um *swab* não utilizado para a coleta também foi analisado, não apresentando concentrações de íons superiores a estas.

A primeira explosão foi feita com a bisnaga de emulsão de nitrato de amônio. Por ser um alto explosivo, o nitrato de amônio sofre detonação, podendo atingir velocidade de propagação da onda de detonação de 6000 m.s^{-1} .^[40,83] Quadros do vídeo que registrou o momento da detonação estão apresentados na Figura 38, sendo possível visualizar a grande perturbação da terra devido à onda de choque.

Figura 38: Instantâneos do vídeo que registrou a detonação da emulsão de nitrato de amônio.



Fonte: elaborada pela autora.

A explosão quebrou as placas de cerâmica posicionadas mais próximas do explosivo e girou 180 graus o lado da placa de metal que estava exposto a explosão e posicionado a 0,5 m do artefato. O aspecto do local depois da explosão da bisnaga de emulsão de nitrato de amônio está apresentado na Figura 39, sendo as placas de metal posicionadas na direção Sudeste.

Figura 39: Foto do aspecto final da montagem utilizada para explosão de bisnaga de nitrato de amônio. Indicação dos pontos cardeais pelas letras N (Norte), S (Sul), L (Leste) e O (Oeste).

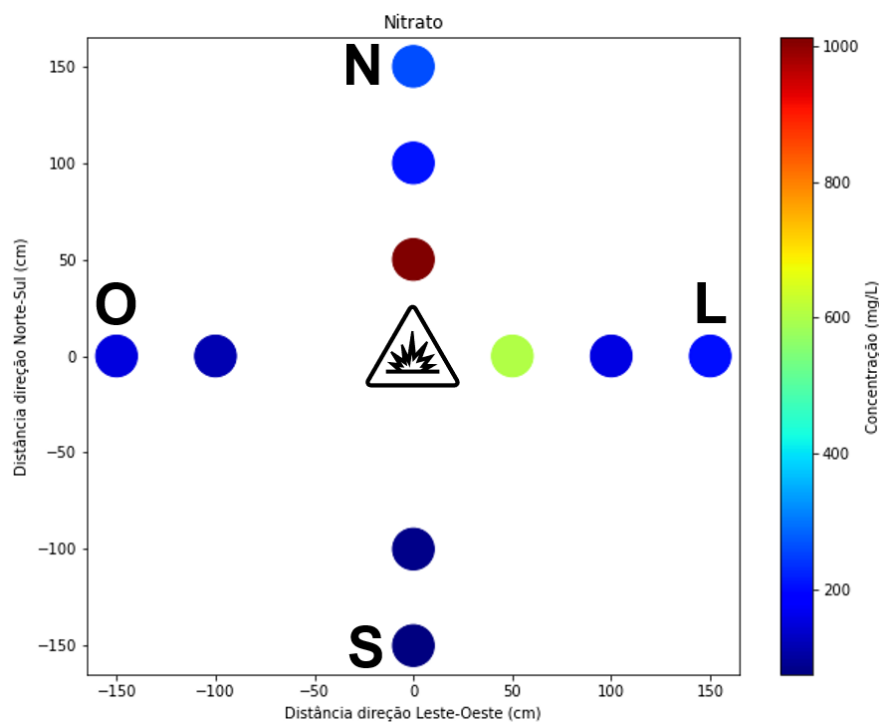


Fonte: elaborada pela autora.

A coleta foi feita priorizando o centro das placas de cerâmica e fragmentos de cerâmica que apresentavam resíduos visíveis do explosivo. Não foram coletadas amostras nos centros das placas de cerâmica nas posições Oeste 0,5 m e Sul 0,5 m devido ao alto grau de fragmentação dessas placas e grande quantidade de terra. Além da coleta no local, as placas foram levadas para o laboratório para melhor documentar e coletar amostras visíveis.

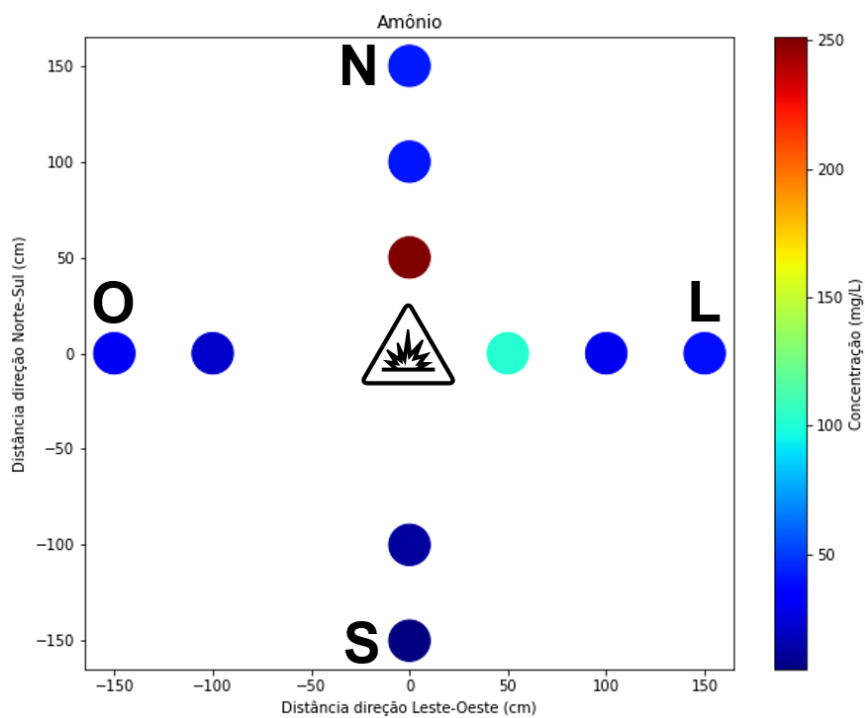
Em todas as amostras coletadas nos centros das placas de cerâmica após a explosão da emulsão foram identificados em maior concentração nitrato e amônio. Apesar da grande velocidade de reação do nitrato de amônio, a cinética de detonação depende de parâmetros como diâmetro da carga, tamanho de partícula, umidade e porosidade^[84] e é comum que sejam encontrados resíduos de materiais explosivos que não foram consumidos.^[40,83] Nas Figuras 40 e 41 estão apresentadas as concentrações de nitrato e amônio corrigidas pela diluição encontradas nos extratos das amostras de acordo com a posição das placas em que foram coletadas. As direções positivas correspondem ao Norte e ao Leste.

Figura 40: Concentrações de nitrato encontradas nas amostras coletadas do centro das placas após a explosão de nitrato de amônio. Indicação dos pontos cardeais pelas letras N (Norte), S (Sul), L (Leste) e O (Oeste).



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 41: Concentrações de amônio encontradas nas amostras coletadas do centro das placas após a explosão de nitrato de amônio. Indicação dos pontos cardeais pelas letras N (Norte), S (Sul), L (Leste) e O (Oeste).



Fonte: elaborada pela autora.

As maiores concentrações nas placas de cerâmica foram encontradas na placa posicionada a 0,5 m ao Leste (603,8 mg.L⁻¹ de nitrato e 103,1 mg.L⁻¹ de amônio) e na placa posicionada a 0,5 m ao Norte (1012,8 mg.L⁻¹ de nitrato e 251,2 mg.L⁻¹ de amônio). Amostras coletadas na direção Sul apresentaram as menores concentrações, mas mesmo a 1,5 m de distância foram detectados 74,2 mg.L⁻¹ de nitrato e 5,2 mg.L⁻¹ de amônio.

A dispersão de resíduos de explosivos é um fenômeno complexo e dependente de vários fatores, como a eficiência da detonação, o formato da carga explosiva, o tamanho e massa dos fragmentos e dos resíduos, a posição do detonador, o arranjo do entorno ao explosivo (móveis, tipo de caixa eletrônico, sala, etc) entre outros.^[47,83] Intuitivamente, um aumento da distância do centro da explosão resultaria em menores quantidades de resíduos detectadas. Esta é a chamada lei do inverso do quadrado, em que a quantidade de material encontrado é inversamente proporcional ao quadrado da distância ao centro da explosão.^[81,83] Experimentalmente, porém, esse fenômeno nem sempre é observado.^[47,81,83,85]

As concentrações observadas em amostras coletadas a 1,5 m foram um pouco maiores do que as coletadas a 1,0 m em todas as direções, exceto a direção Sul. Este fato provavelmente se deve a questões de amostragem, principalmente considerando que o experimento foi realizado uma única vez. Como já discutido sobre a recuperação de íons, a eficiência da transferência de resíduos da superfície para o material amostrador depende de variáveis como pressão aplicada e tempo de contato além da área amostrada,^[70] sendo difícil garantir que coletas manuais serão sempre reproduzíveis. Além disso, é comum que as partículas de explosivo que não reagem tenham forma ou tamanho heterogêneos, o que dificulta uma amostragem representativa.^[35,47,85-87] O vento também pode influenciar a direção da dispersão de resíduos, como determinado por experimentos com a terra coberta por neve.^[86,88]

Além de nitrato e amônio, também foram encontradas altas concentrações de sódio em algumas amostras coletadas após a explosão de nitrato de amônio, como uma amostra coletada de um resíduo visível que apresentou 257,9 mg.L⁻¹ de sódio, além de 3973,0 mg.L⁻¹ de nitrato e 1250,0 mg.L⁻¹ de amônio. Sódio pode ser adicionado a explosivos de nitrato de amônio na forma de cloreto de sódio ou nitrato de sódio. Cloreto de sódio pode ser adicionado para diminuir a temperatura de explosão de emulsões de nitrato de amônio,^[18] enquanto nitrato de sódio pode ser utilizado no preparo de emulsões supersaturadas de nitrato de amônio^[89] e aumentar

sua estabilidade.^[90] Johns e colaboradores^[10] também encontraram quantidades significativas de sódio em uma amostra de ANFO comercial, sugerindo a adição de cloreto de sódio na formulação.

As amostras coletadas do centro das placas de metal apresentaram concentrações muito superiores às coletadas do centro de placas de cerâmica para o nitrato de amônio, não sendo este fenômeno observado para a pólvora. Estes resultados, porém, não devem ser extrapolados para indicar a coleta sempre priorizando superfícies metálicas, embora estejam em concordância com estudos que indicam diferentes recuperações para diferentes tipos de superfícies.^[68,69,79]

A amostra coletada do centro da placa de metal posicionada a 0,5 m do explosivo apresentou 5000,0 mg.L⁻¹ de nitrato e 1095,0 mg.L⁻¹ de amônio, sendo estas as maiores concentrações encontradas. É possível visualizar na foto os resíduos do explosivo, na forma de gotículas brancas (Figura 42). A amostra coletada nestes pontos visíveis de resíduos do explosivo apresentou 1919,0 mg.L⁻¹ de nitrato e 357,8 mg.L⁻¹ de amônio. Uma amostra coletada na haste de metal que dava suporte ao explosivo apresentou concentração de 738,9 mg.L⁻¹ de nitrato e de 153,3 mg.L⁻¹ de amônio.

Figura 42: Foto da placa de metal posicionada a 0,5 m da emulsão de nitrato de amônio.



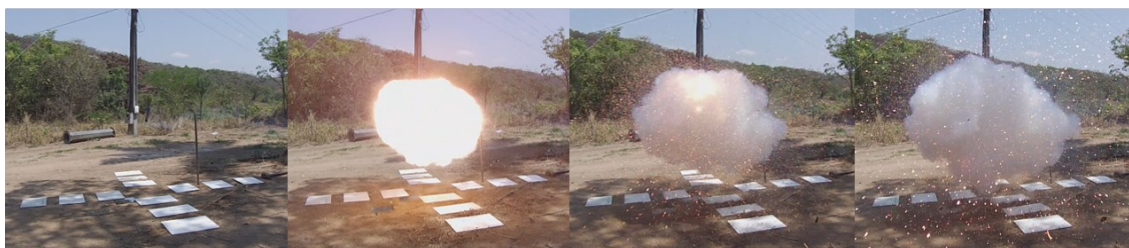
Fonte: elaborada pela autora.

A determinação quantitativa de íons presentes no resíduo geralmente não é essencial na análise pós-explosão, já que a porcentagem de consumo do material inicial depende de muitos fatores.^[35,63] O importante é que a concentração detectada seja alta o suficiente para se diferenciar da ocorrência ambiental. No caso do nitrato, por exemplo, concentrações de ordens de grandeza menores do que algumas partes por milhão (mg.L⁻¹) não são significativas para explosivos.^[23]

Johns e colaboradores^[10] encontraram concentrações de nitrato próximas a 80 mg.L⁻¹ e de amônio próximas a 20 mg.L⁻¹ fazendo a extração dos *swabs* em 8 mL de água ultrapura e já consideraram estes valores relevantes para a detecção de explosivos à base de nitrato de amônio. Lahoda e colaboradores^[67] coletaram 286 amostras de diferentes superfícies e encontraram amônio em apenas 3% delas, sendo a maioria das medições inferior a 30 µg, e nitrato em 17% das amostras, com nível máximo de 110 µg. Sendo assim, as concentrações encontradas neste trabalho confirmam que o método de amostragem e análise utilizado foi capaz de detectar resíduos do explosivo de emulsão de nitrato de amônio utilizado.

Após a explosão da emulsão de nitrato de amônio e antes da explosão do artefato de “metalon”, todas as placas de cerâmica e de metal foram substituídas por novas. Diferentemente do nitrato de amônio, a pólvora é um baixo explosivo e sofre deflagração. Quando confinada, como dentro do “metalon”, os gases quentes produzidos depois da ignição causam um aumento extremo de pressão, resultando na explosão.^[91] A probabilidade de ocorrência de materiais que não sofreram reação na explosão é maior para materiais que deflagram, pois a propagação da explosão no material é mais lenta e a decomposição nas superfícies que são expostas ao longo do processo não costuma ser completamente eficiente.^[83] Quadros do vídeo que registrou o momento da explosão estão apresentados na Figura 43, sendo possível visualizar a bola de fogo e a projeção de materiais.

Figura 43: Instantâneos do vídeo que registrou a explosão do dispositivo de pólvora em “metalon”.



Fonte: elaborada pela autora.

Foi observado que as ondas de choque foram muito menos intensas para esse explosivo e que não foram suficientemente fortes para quebrar as placas de cerâmica nem virou as de metal, como tinha acontecido com a emulsão de nitrato de amônio. O aspecto do local depois da explosão de artefato de “metalon” está apresentado na Figura 44, não tendo sido observadas diferenças muito significativas do aspecto inicial.

Figura 44: Foto do aspecto final da montagem utilizada para explosão de artefato do tipo “metalon”. Indicação dos pontos cardeais pelas letras N (Norte), S (Sul), L (Leste) e O (Oeste).



Fonte: elaborada pela autora.

As amostras coletadas no centro das placas, mesmo onde não havia resíduos visíveis, apresentaram principalmente os íons perclorato e potássio, confirmando o uso de pólvora cloratada. As concentrações observadas nessa coleta foram menores do que as encontradas nas amostras de nitrato de amônio, mas ainda em concentrações sugestivas do uso de explosivos. Nas Figuras 45 e 46 estão apresentadas as concentrações de perclorato e potássio corrigidas pela diluição encontradas nos extratos das amostras de acordo com a posição das placas em que foram coletadas. As direções positivas correspondem ao Norte e ao Leste.

Figura 45: Concentrações de perclorato encontradas nas amostras coletadas do centro das placas após a explosão de “metalon”. Indicação dos pontos cardeais pelas letras N (Norte), S (Sul), L (Leste) e O (Oeste).

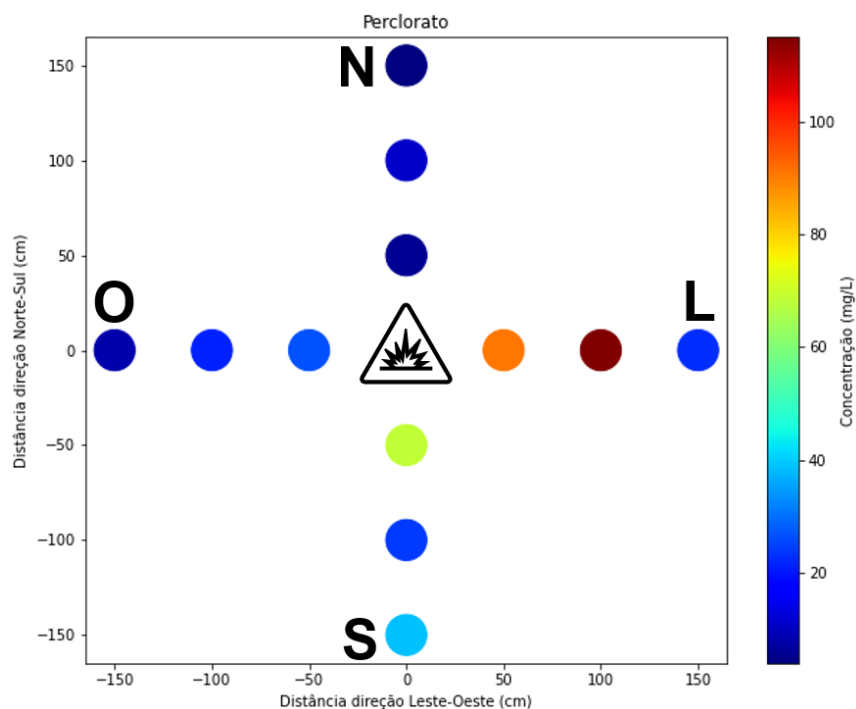
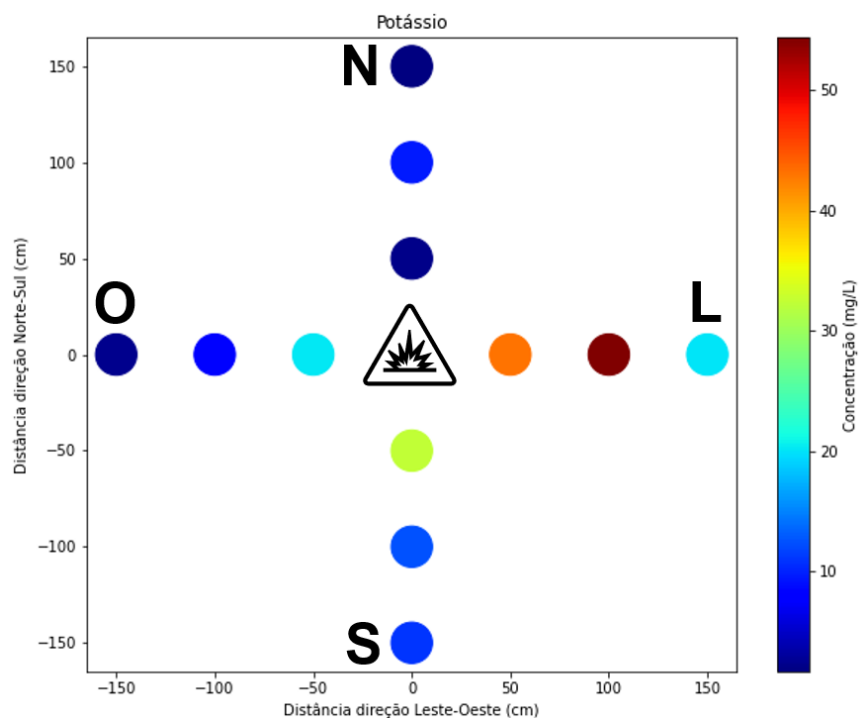


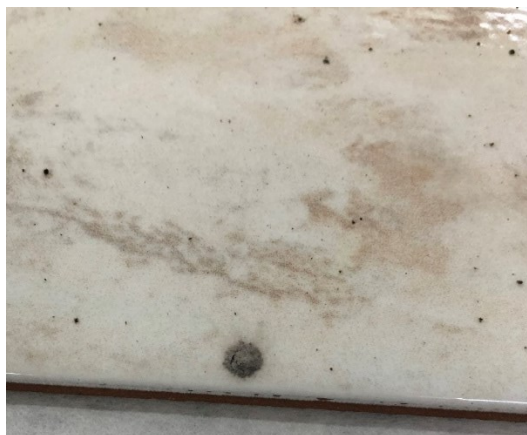
Figura 46: Concentrações de potássio encontradas nas amostras coletadas do centro das placas após a explosão de “metalon”. Indicação dos pontos cardeais pelas letras N (Norte), S (Sul), L (Leste) e O (Oeste).



As maiores concentrações no centro das placas de cerâmica foram encontradas na placa posicionada a 1,0 m a Leste do centro da detonação (54,36 mg.L⁻¹ de potássio e 115,1 mg.L⁻¹ de perclorato). Apenas na direção oeste foi observada uma tendência de diminuição da concentração detectada com o aumento da distância, o que pode se dever ao processo de amostragem e à distribuição não homogênea de resíduos. Os centros das placas foram amostrados havendo resíduos visíveis ou não, de forma que amostras que apresentaram concentrações maiores podem ter sido coletadas de locais com mais resíduos.^[47] Este comportamento heterogêneo de deposição de resíduos já foi observado em outros trabalhos.^[85,86,88,92]

Amostras coletadas de resíduos visíveis apresentaram concentrações de potássio e perclorato bastante superiores às amostras coletadas do centro das placas, sugerindo que locais com resíduos visíveis devem ser priorizadas na amostragem. Na placa de cerâmica posicionada ao Sul a 0,5 m do centro da explosão estavam visíveis diversos pontos escuros de resíduos e, em uma das bordas, um ponto cinza em alto relevo. Neste ponto, a amostra coletada apresentou 782,8 mg.L⁻¹ de perclorato e 362,8 mg.L⁻¹ de potássio. Na Figura 47 está apresentada uma foto do resíduo cinza de onde foi coletada a amostra.

Figura 47: Foto de resíduos da explosão de “metalon” em placa de cerâmica.



Fonte: elaborada pela autora.

Embora em concentrações inferiores a 10 mg.L⁻¹, em quase todas as amostras coletadas após a explosão de pólvora foi detectado estrôncio. Sais de estrôncio podem ser adicionados a artefatos para produzir o efeito de cor vermelha.^[18] Não foi detectado amônio em nenhuma das amostras coletadas após a explosão de pólvora, embora em algumas tenha sido detectado nitrato, com concentração máxima de 17,9

mg.L⁻¹. Em algumas amostras de resíduos visíveis também foram detectados sulfato e tiosulfato, com concentrações máximas de 38,2 mg.L⁻¹ e 34,0 mg.L⁻¹, respectivamente. A presença desses dois íons é indicativa do uso de enxofre como combustível,^[21,27,63,93] sugerindo que um pouco de pólvora negra pode ter sido adicionado à pólvora cloratada para preparo do dispositivo explosivo. Nestas amostras as concentrações de perclorato e potássio foram inferiores às observadas nas amostras que não apresentaram sulfato e tiosulfato.

Johns e colaboradores^[10] analisaram resíduos de explosivos de perclorato e açúcar e encontraram concentrações de perclorato próximas a 20 mg.L⁻¹ e de potássio próximas a 30 mg.L⁻¹. Estes valores já foram considerados indicativos de detecção de explosivos, sendo a extração dos *swabs* feita em 8 mL de água ultrapura. Lahoda e colaboradores,^[67] em sua análise de 286 amostras de diferentes superfícies, encontraram perclorato em apenas 1% delas, sendo a maioria das medições inferior a 15 µg. Potássio foi um íon mais comum, encontrado em 44% das amostras e em quantidade média de apenas 25 µg. Dessa forma, até mesmo as concentrações encontradas nas amostras coletadas do centro de placas de porcelana são indicativas do uso de pólvora com perclorato.

O método de amostragem e análise proposto foi capaz de identificar resíduos de explosões de nitrato de amônio e de pólvora cloratada e de permitir a diferenciação entre estes dois materiais explosivos.

5 CONCLUSÃO

Amostras de pólvoras e resíduos de explosões de pólvora cloratada em dispositivo do tipo “metalon” e de nitrato de amônio foram analisadas por cromatografia iônica neste trabalho, possibilitando a identificação dos principais íons destes explosivos. Os métodos de cromatografia iônica desenvolvidos foram capazes de separar satisfatoriamente 8 cátions e 18 ânions, permitindo a diferenciação de íons relevantes para análise de explosivos de íons de origem ambiental.

Durante o desenvolvimento do método de coleta observou-se que os processos de produção dos *swabs* deixam íons residuais que podem agir como possíveis interferentes, mas constatou-se também que lavagens com água ultrapura são capazes de remover a maioria destes íons. Além disso, observou-se que o uso de água no momento da coleta aumentou a recuperação de íons, principalmente ânions. Desta forma, conclui-se que é importante, no momento da coleta, empregar a marca de *swab* adequada, lavado pelo menos quatro vezes com água ultrapura e utilizado úmido, para obter maiores recuperações de íons da superfície e minimizar a presença de interferentes.

Analisando-se a estabilidade de íons em *swabs*, observou-se degradação de formiato, acetato, oxalato e tartarato nas análises feitas no dia 7 e em diante, principalmente quando os *swabs* foram armazenados em temperatura ambiente. Verificou-se que armazenar os *swabs* em geladeira (aproximadamente 4°C) preveniu a degradação de todos os íons analisados por um período de 12 semanas. Conclui-se, assim, que *swabs* coletados de locais de possíveis explosões devem ser analisados preferencialmente na primeira semana e, sempre que possível, devem ser armazenados em temperatura reduzida.

A análise de amostras coletadas após duas explosões permitiu identificar os principais íons provenientes dos explosivos utilizados e diferenciá-los. Foram encontrados nitrato e amônio após detonação de emulsão de nitrato de amônio, e perclorato e potássio após explosão de dispositivo contendo pólvora cloratada. Embora a explosão controlada tenha sido realizada apenas uma vez para cada material analisado, observou-se que a concentração de íons encontrada diminuiu quando a distância ao ponto central da explosão aumentou. Desta forma, sugere-se que a coleta seja feita o mais próximo possível do centro da explosão e em possíveis resíduos visíveis para maximizar a recuperação de íons do material explosivo.

Para futuras coletas em locais de crime, sugere-se que *swabs* lavados e secos sejam acondicionados individualmente em tubos plásticos cônicos e que sejam levados ao local juntamente com uma pipeta Pasteur e um tubo plástico contendo água ultrapura. No momento da coleta, duas gotas de água são suficientes para umedecer o *swab* e amostrar as superfícies, como foi demonstrado neste trabalho nas coletas de resíduos de explosões controladas.

Como perspectivas futuras, um ajuste das concentrações dos analitos e o uso de padrões certificados podem auxiliar na validação futura dos analitos que apresentaram desvio de linearidade e fornecer maior confiança no poder quantitativo dos métodos cromatográficos desenvolvidos. A análise de um maior número de superfícies de caixas eletrônicas também pode fornecer uma amostra mais representativa das concentrações usuais de *background* dos íons provenientes de explosivos, para maior segurança na identificação de concentrações indicativas do uso de explosivos.

REFERÊNCIAS

1. GUIMARÃES, T. H. **Crimes contra o Patrimônio: Um estudo sobre os condicionantes socioeconômicos das práticas de infrações penais em Minas Gerais**. 2018. 51 p. Monografia (Graduação em Ciências Econômicas) - Instituto de Ciências Sociais Aplicadas, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, Mariana, 2018.
2. SANTOS, L. R. **Sensação de segurança, índices de criminalidade e mercado de segurança privada: relações e apontamentos**. 2016. 43 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Segurança Pública) - Centro de Estudos em Criminologia e Segurança Pública, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2016.
3. WENDT, S. C.; HARSTELN, R. E. O uso de explosivos em assaltos a instituições bancárias. *In*: TOCCHETTO, Domingos (org.). **Incêndios e explosivos: uma introdução à engenharia forense**. 2. ed. Campinas: Millennium, 2020. p. 151-168.
4. FÓRUM BRASILEIRO DE SEGURANÇA PÚBLICA. **Anuário Brasileiro de Segurança Pública 2019**, ano 13, 2019, 218 páginas. ISSN 1983-7364. Disponível em: https://www.forumseguranca.org.br/wp-content/uploads/2019/10/Anuario-2019-FINAL_21.10.19.pdf. Acesso em: 20 maio 2022.
5. FÓRUM BRASILEIRO DE SEGURANÇA PÚBLICA. **Anuário Brasileiro de Segurança Pública 2022**, ano 16, 2022, 516 páginas. ISSN 1983-7364. Disponível em: <https://forumseguranca.org.br/wp-content/uploads/2022/06/anuario-2022.pdf?v=5>. Acesso em: 20 maio 2022.
6. BRASIL. Ministério da Defesa. Portaria 147/COLOG de 21 de novembro de 2019. Dispõe sobre procedimentos administrativos para o exercício de atividades com explosivos e seus acessórios e produtos que contêm nitrato de amônio. **Diário Oficial da União**: seção 1. Brasília, DF, ano 157, n. 226, p. 26, 22 nov. 2022.
7. MAURICIO, F. G. M. *et al.* Identification of ANFO: Use of luminescent taggants in post-blast residues. **Forensic Science International**, v. 275, p. 8-13, 2017.
8. 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, 2016.
9. HUTCHINSON, J. P. *et al.* Identification of Improvised Inorganic Explosive Devices by Analysis of Postblast Residues Using Ion Chromatography and Capillary Electrophoresis. **Encyclopedia of Analytical Chemistry: applications, theory and instrumentation**, p. 1-14, 2020.

10. JOHNS, C. *et al.* Identification of homemade inorganic explosives by ion chromatographic analysis of post-blast residues. **Journal of Chromatography A**, v. 1182, n.2, p 205-214, 2008.
11. DICINOSKI, G. W.; SHELLIE, R. A.; HADDAD, P. R. Forensic identification of inorganic explosives by ion chromatography. **Analytical Letters**, v. 39, n. 4, p. 639-657, 2006.
12. WEISS, J. **Handbook of Ion Chromatography**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VHC, 2004. 2 v. 902 p.
13. EVANS-NGUYEN, K. An Introduction to Instrumentation Used in Fire Debris and Explosive Analysis. *In*: EVANS-NGUYEN, K.; HUTCHES, K. (ed.). **Forensic Analysis of Fire Debris and Explosives**. Switzerland: Springer Nature, p. 1-43, 2019.
14. MAURICIO, F. G. M. *et al.* Evaluation of interferers in sampling materials used in explosive residue analysis by ion chromatography. **Forensic Science International**, v. 307, p. 109908, 2020.
15. BRASIL. Decreto-Lei 2.848, de 07 de dezembro de 1940. Código Penal. **Diário Oficial da União**, Rio de Janeiro, 31 dez.1940.
16. BELL, S. Forensic Chemistry. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 297-319, 2009.
17. MAGNUSSON, B.; ÖRNEMARK, U. (eds.). **Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics**. 2. ed. Eurachem, 2014. 62 p. Disponível em: https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN.pdf. Acesso em: 19 maio 2022.
18. MEYER, R.; KÖHLER, J.; HOMBURG, A. **Explosives**. 7. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2015.
19. ARAGÃO, R. F. Explosivos e explosões químicas e mecânicas. *In*: TOCCHETTO, D. (org.). **Incêndios e explosivos: uma introdução à engenharia forense**. 2. ed. Campinas: Millennium, 2020. p. 93-129.
20. AKHAVAN, J. **The Chemistry of Explosives**. 3 ed. London: The Royal Society of Chemistry, 2011.
21. AGRAWAL, J. P. **High Energy Materials**. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
22. McCORD, B.; BOTTEGAL, M.; MATHIS, J. Mass spectrometry for the analysis of low explosives. *In*: **Detection of Biological Agents for the Prevention of Bioterrorism**. Berlin: Springer, Dordrecht, 2011.

23. BARRON, L.; GILCHRIST, E. Ion chromatography-mass spectrometry: A review of recent technologies and applications in forensic and environmental explosives analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 806, p. 27-54, 2014.
24. HUTSON, H. E.; McGEE, E. Introduction to the Forensic Analysis of Intact Explosives. *In*: EVANS-NGUYEN, K.; HUTCHES, K. (ed.). **Forensic Analysis of Fire Debris and Explosives**. Switzerland: Springer Nature, p. 193-225, 2019.
25. QUINTELA, D. M. V. **Spectroscopic approaches for forensic problems – Identification of pre-blast explosive residues and energetic materials by Raman spectroscopy**. 165 p. Dissertação (Mestrado em Química Forense) - Universidade de Coimbra, Coimbra, 2017.
26. HERAMB, R. M.; McCORD, B. R. The Manufacture of Smokeless Powders and their Forensic Analysis: A Brief Review. **Forensic Science Communications**, v.4, n.2, p. 1-4, 2002.
27. NEGRINI NETO, O. Análises Periciais envolvendo Explosivos. *In*: TOCCHETTO, D. (org.). **Incêndios e explosivos: uma introdução à engenharia forense**. 2. ed. Campinas: Millennium, 2020. p. 131-149.
28. ARRETO-RODRIGUES, M.; SILVA, F. T.; PAIVA, T. C. B. Caracterização física, química e ecotoxicológica de efluente da indústria de fabricação de explosivos. **Química Nova**, v. 30, p. 1623-1627, 2007.
29. BRASIL. Decreto-Lei nº 4.238, de 8 de abril de 1942. Dispõe sobre a fabricação, o comércio e o uso de artigos pirotécnicos e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Rio de Janeiro, 8 abr. 1942.
30. CÂMARA DOS DEPUTADOS (BRASIL). Comissão de meio ambiente e desenvolvimento sustentável. **Projeto de Lei nº 3.381, de 2015**. Dispõe sobre a comercialização de sinalizador náutico em todo o território nacional. Substitutivo Global do Deputado Coronel Chrisóstomo. Disponível em https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra?codteor=2024826&filename=SBT+1+CMADS+%3D%3E+PL+3381/2015. Acesso em: 19 maio 2022.
31. CÂMARA DOS DEPUTADOS (BRASIL). Comissão de desenvolvimento econômico, indústria, comércio e serviços. **Projeto de Lei nº 6.881, de 2017**. Proíbe o uso de fogos de artifício com estampido. Autores: Deputados Ricardo Izar, Weliton Prado e Célio Studart. Relator: Deputado Glaustin da Fokus. Disponível em: https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra?codteor=2012300&filename=SBT+1+CDEICS+%3D%3E+PL+6881/2017. Acesso em: 19 maio 2022.
32. SINDICATO das Indústrias de Explosivos no Estado de Minas Gerais (SINDIEMG) e Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais (FIEMG). **Panorama sobre a indústria de artigos pirotécnicos no Brasil e no mundo**.

Cartilha educativa. 2018. Disponível em:
<https://sindiemg.com.br/ddssp011022033-sindiemg/>. Acesso em: 19 maio 2022.

33. FEITOZA, T. M.; ALVES JUNIOR, J. Uma análise sobre o uso criminoso de explosivos no Brasil de 2013 a 2017: o estado do Amazonas em perspectiva. **Revista Brasileira de Operações Antibombas**, p. 5-25, 2020.
34. GALLIDABINO, M. D. *et al.* Targeted and non-targeted forensic profiling of black powder substitutes and gunshot residue using gradient ion chromatography – high resolution mass spectrometry (IC-HRMS). **Analytica Chimica Acta**, v.1072, p. 1-14, 2019.
35. KLAPEC, D. J.; CZARNOPYS, G.; PANNUTO, J. Interpol review of detection and characterization of explosives and explosive residues 2016-2019. **Forensic Science International: Synergy**, v.2, p. 670-700, 2020.
36. FORBES, T. P.; KRAUSS, S. T.; GILLEN G. Trace detection and chemical analysis of homemade fuel-oxidizer mixture explosives: emerging challenges and perspectives. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 131, p. 116023, 2020.
37. POLÍCIA MILITAR DE MINAS GERAIS. Banana de dinamite ainda ficou em um caixa eletrônico depois da explosão em Arcos. Fotografia, color. In: Bandidos atacam três agências bancárias em Minas Gerais. **Estado de Minas**. 23 mar. 2016 Disponível em: https://www.em.com.br/app/noticia/gerais/2016/03/23/interna_gerais,746507/bandidos-atacam-tres-agencias-bancarias-em-minas-gerais.shtml. Acesso em: 02 jun. 2022.
38. CARTUCHO de emulsão explosiva. Fotografia. color. In: INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Sinapi – catálogo de insumos**. Disponível em: http://www.sinapi.ibge.gov.br/Catalogo_Insumos/Imprimir_Catalogo/?cod_ibge=8861. Acesso em: 31 maio 2022.
39. POLÍCIA CIVIL DE PERNAMBUCO. Explosivos encontrados com Yury. Fotografia. color. In: Homem é preso com explosivos que seriam usados para explodir presídio e banco. **Folha de Pernambuco**, 06 set. 2022. Disponível em: <https://www.folhape.com.br/noticias/homem-e-preso-com-explosivos-que-seriam-usados-para-explodir-presidio/80404/>. Acesso em: 31 maio 2022.
40. DOYLE, S. Improvised explosives. In: SIEGEL, J. A.; SAUKKO, J; HOUCK, M. M. (ed.). **Encyclopedia of Forensic Sciences**. 2. ed., p. 98-103, 2013.
41. ELLERN, H. **Military and civilian pyrotechnics**. Nova York: Chemical Publishing Company Inc, 1968. 455 p.
42. WISNIAK, J. The history of saltpeter production with a bit of pyrotechnics and Lavoisier. **The Chemical Educator**, v. 5, p. 205-209, 2000.
43. TARANTO, V. *et al.* The analysis of nitrate explosive vapour samples using lab-on-a-chip instrumentation. **Journal of Chromatography A**, v. 1602, p. 467-473, 2019.

44. BLACK, C. *et al.* Identification of post-blast explosive residues using direct-analysis-in-real-time and mass spectrometry (DART-MS). **Forensic Chemistry**, v. 16, p. 100185, 2019.
45. ZAPATA, F.; GARCÍA-RUIZ, C. Analysis of different material subjected to open-air explosions in search of explosive traces by Raman microscopy. **Forensic Science International**, v. 275, p. 57–64, 2017.
46. CHAJISTAMATIOU, A. S.; BAKEAS, E. B. Identification of thiocyanates by Gas Chromatography – Mass Spectrometry in explosive residues used as a possible marker to indicate black powder usage. **Talanta**, v. 195, p. 456–462, 2019.
47. BORUSIEWICZ, R.; ZADORA, G.; ZIEBA-PALUS, J. Chemical analysis of post explosion samples obtained as a result of model field experiments. **Talanta**, v. 116, p. 630-636, 2013.
48. SARAZIN, C. *et al.* On the use of capillary electrophoresis for the determination of inorganic anions and cations, and carbohydrates in residues collected after a simulated suicide bombing attack. **Talanta**, v. 103, p. 301-305, 2013.
49. LÓPEZ-LÓPEZ, M.; FERRANDO, J. L.; GARCÍA-RUIZ, C. Comparative analysis of smokeless gunpowders by Fourier transform infrared and Raman spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 717, p. 92-99, 2012.
50. SARAPURA, P. *et al.* Application of total X-Ray fluorescence to gunshot residue determination. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 153, p. 108841, 2019.
51. POHL, C. Ion Chromatography. *In*: AHUJA, S.; DONG, M. W (ed.). **Handbook of Pharmaceutical Analysis by HPLC**. Amsterdam: Elsevier, 2005.
52. HADDAD, P. R.; JACKSON, P. E. (ed.) **Ion chromatography: principles and applications**. Amsterdam: Elsevier, 1990. 757 p. (Journal of Chromatography Library, v.46).
53. HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 8. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2012.
54. SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J.; DOLAN, J. W. **Introduction to modern liquid chromatography**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons; Hoboken, 2010.
55. LIU, Y. *et al.* Recent developments in electrolytic devices for ion chromatography. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, v. 60, p. 205-232, 2004.
56. POHL, C.; AVDALOVIC, N.; SRINIVASAN, K. (ed.) **Ion chromatography: instrumentation, techniques and applications**. Cambridge: Academic Press, 2021. 331 p.

57. SMALL, H.; STEVENS, T. S.; BAUMAN, W. C. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. **Analytical Chemistry**, v. 47, p. 1801-1809, 1975.
58. FRITZ, J. S. Early milestones in the development of ion-exchange chromatography: a personal account. **Journal of Chromatography A**, v. 1039 p. 3-12, 2005.
59. THERMO FISHER SCIENTIFIC INC. **Product Manual for the DRS 600 Suppressors**. Revision 14, Oct 2019. Disponível em: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/manuals/man-031956-dionex-suppressors-man031956-en.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2020.
60. THERMO FISHER SCIENTIFIC INC. **Product Manual for Dionex Eluent Generator Cartridges (Dionex EGC)**. Revision 8. Thermo Scientific, may 2020. 94 p. Disponível em: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/manuals/Man-065018-Eluent-Generator-Cartridge-MAN065018-EN.pdf>. Acesso em 06 jun. 2020.
61. THERMO FISHER SCIENTIFIC INC. **Product Manual for Continuously Regenerated Trap Column (CR-TC, CR-TC 500, CR-TC 600, CR-TC (Capillary))**. Revision 04. Thermo Scientific, July 2020. Disponível em: <https://www.thermofisher.com/document-connect/document-connect.html?url=https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets%2FCMD%2Fmanuals%2FMan-079684-Continuously-Regenerated-Trap-CR-TC-Man079684-EN.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2020.
62. FRITZ, J. S.; GJERDE, D. T. **Ion Chromatography**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. 263 p.
63. HARGADON, McCord. Explosive residue analysis by capillary electrophoresis and ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 602, n. 1-2, p. 241-247, 1992.
64. HALL, McCord. The analysis of mono- and divalent cations present in explosive residues using ion chromatography with conductivity detection. **Journal of Forensic Sciences**, v. 38, p. 928-934, 1993.
65. DOYLE, J. M. *et al.* A multicomponent mobile phase for ion chromatography applied to the separation of anions from the residue of low explosives. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 10, p. 2302-2307, 2000.
66. LANG, G. L.; BOYLE, K. M. The analysis of black powder substitutes containing ascorbic acid by ion chromatography/mass spectrometry. **Journal of Forensic Sciences**, v. 54, n. 6, p. 1315-1322, 2009.
67. LAHODA *et al.* A survey of background levels of explosives and related compounds in the environment. **Journal of Forensic Sciences**, v. 53, p. 802-806, 2008.

68. SZOMBORG, K. *et al.* Residues from low-order energetic materials: The comparative performance of a range of sampling approaches prior to analysis by ion chromatography. **Forensic Science International**, v. 233, p. 55-62, 2013.
69. SONG-IM, N.; Benson, S.; Lennard, C. Evaluation of different sampling media for their potential use as a combined swab for the collection of both organic and inorganic explosive residues. **Forensic Science International**, v. 222, n. 1-3, p. 102-110, 2012.
70. DETATA, D. A.; COLLINS, P. A.; McKINLEY, A. J. A comparison of common swabbing materials for the recovery of organic and inorganic explosive residues. **Journal of Forensic Sciences**, v. 58, n. 3, p. 757-763, 2013.
71. CALHOUN, C.; MOTHERSHEAD, R. F. Explosive analysis: introduction to post-blast analysis. *In*: EVANS-NGUYEN, K.; HUTCHES, K. (ed.). **Forensic Analysis of Fire Debris and Explosives**. Switzerland: Springer Nature, 2019. p. 227-255.
72. SONG-IM, N.; BENSON, S.; LENNARD, C. Stability of explosive residues in methanol/water extracts, on alcohol wipes and on a glass surface. **Forensic Science International**, v. 226, p. 244-253, 2013.
73. DAEID, N. N.; HOLLY, A. Y.; BEARDAH, M. S. Investigating TNT loss between sample collection and analysis. **Science & Justice**, v. 57, n. 2, p. 95-100, 2017.
74. SISCO, E. *et al.* Quantifying the stability of trace explosives under different environmental conditions using electrospray ionization mass spectrometry. **Talanta**, v. 165, p. 10-17, 2017.
75. THERMO FISHER SCIENTIFIC INC. **Product Manual for IonPac CS12A and IonPac CG12A Columns**. 75 p. Dionex Corporation, 2010. Disponível em: <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/manuals/4340-Man-031132-09-IonPac-CS12A-May10.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2020.
76. THERMO FISHER SCIENTIFIC INC. **IonPac AS19 Product Manual**. 39 p. Thermo Fisher, 2013. Disponível em: <https://www.thermofisher.com/document-connect/document-connect.html?url=https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets%2FCMD%2Fmanuals%2FMan-065003-IonPac-AS19-Columns-Man065003-EN.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2020.
77. SOUZA, S. V. C. **Procedimento para validação intralaboratorial de métodos de ensaio: delineamento e aplicabilidade em análises de alimentos**. 2007. 296 p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
78. SOUZA, S. V. C.; JUNQUEIRA, R. G. A procedure to assess linearity by ordinary least squares method. **Analytica Chimica Acta**, v. 552, n. 1-2, p. 25-35, 2005.

79. DeGREEFF, L. E. *et al.* Effect of re-use of surface sampling traps on surface structure and collection efficiency for trace explosive residues. **Forensic Science International**, v. 297, p. 254-264, 2019.
80. TAUDTE, R. V.; ROUX, C.; BEAVIS, A. Stability of smokeless powder compounds on collection devices. **Forensic Science International**, v. 270, p. 55-60, 2017.
81. ABDUL-KARIM, N. *et al.* The spatial distribution patterns of condensed phase post-blast explosive residues formed during detonation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 316, p. 204-213, 2016.
82. KLASSEN, S. E. *et al.* Ion chromatography of energetic materials at Sandia National Laboratories. **Thermochemica Acta**, v. 384, n. 1-2, p. 329-341, 2002.
83. ABDUL-KARIM, N. *et al.* Post-blast explosive residue – a review of formation and dispersion theories and experimental research. **Royal Society of Chemistry Advances**, v.4, n. 97, p. 54354-54371, 2014.
84. NAZARIAN, A.; PRESSER, C. Forensic methodology for the thermochemical characterization of ANNM and ANFO homemade explosives. **Thermochemica Acta**, v. 608, p. 65-75, 2015.
85. KOLLA, P.; SPRUNKEL, A. Identification of Dynamite Explosives in Post Explosion Residues. **Journal of Forensic Sciences**, v. 40, p. 406-411, 1995.
86. JENKINS, T. F. *et al.* Use of snow-covered ranges to estimate explosives residues from high-order detonations of army munitions. **Thermochemica Acta**, v. 384, n. 1-2, p. 173-185, 2002.
87. TAYLOR, S. *et al.* Characteristics of Composition B particles from blow-in-place detonations. **Chemosphere**, v. 65, n. 8, p. 1405-1413, 2006.
88. TAYLOR, S. *et al.* TNT particle size distributions from detonated 155-mm howitzer rounds. **Chemosphere**, v. 55, n. 3, p. 357-367, 2004.
89. BLUHM, H. F. **Ammonium nitrate emulsion blasting agent and method of preparing same**. Depositante: Harold F. Bluhm. Patente 3447978 (Estados Unidos). Depósito: 27 jan. 1984. Concessão: 3 jun. 1969.
90. YU, P. *et al.* The effect of inert salts on explosive emulsion thermal degradation. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 4, n. 3, p. 360-367, 2021.
91. MARSHALL, M.; OXLEY, J. C. Explosives: the threats and the materials. *In*: MARSHALL, M.; OXLEY, J. C. (ed.). **Aspects of Explosives Detection**. Amsterdam: Elsevier, 2009. p. 11-26.
92. THOMPSON, R. Q. *et al.* Aqueous recovery from cotton swabs of organic explosive residue followed by solid phase extraction. **Journal of Forensic Sciences**, v. 44, n. 4, p. 795-804, 1999.

93. CUMMINS, J. *et al.* Separation and identification of anions using porous graphitic carbon and electrospray ionization mass spectrometry: Application to inorganic explosives and their post blast residues. **Analytical Methods**, v. 3, n. 7, p. 1682-1687, 2011.