

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Curso de Graduação em Química com Atribuições
Tecnológicas
Instituto de Química

Gabriela de Souza Rego

Análise e classificação do perfil químico de vestígios de líquidos
inflamáveis em resíduos de incêndio

Rio de Janeiro

2017

Gabriela de Souza Rego

ANÁLISE E CLASSIFICAÇÃO DO PERFIL QUÍMICO DE VESTÍGIOS DE
LÍQUIDOS INFLAMÁVEIS EM RESÍDUOS DE INCÊNDIO

Projeto Final de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientador: Prof. Carlos Alberto da Silva Riehl

Rio de Janeiro

2017

Agradecimentos:

Agradeço primeiramente a Deus que me sustentou durante todo o curso e tem me ajudado e me erguido toda a minha vida. A Ele seja dada toda honra e toda glória para sempre!

À minha mãe que está o tempo todo ao meu lado, me aconselhando, me incentivando, sendo uma verdadeira heroína, sempre acreditando na minha capacidade, sem nunca desistir de mim;

Ao meu pai, sempre muito protetor e disponível para o que eu precisasse, me dando sempre muita atenção;

Aos demais familiares e amigos pelos momentos de alegria, diversão e companheirismo que me proporcionam;

Ao meu professor e orientador Carlos Riehl por toda a orientação, incentivo e apoio durante todo este projeto;

Ao professor Alexsandro Araújo pelas análises realizadas.

Lista de Figuras

Figura 1 – Esquema para análise dos líquidos inflamáveis comerciais puros (acelerantes).----	6
Figura 2 – Experimentos de simulação de incêndio. Da esquerda para a direita: EHC, gasolina e óleo diesel sendo queimados com espuma. -----	7
Figura 3 – Duplicatas justapostas para um mesmo grupo de amostras. Combinação de gasolina com espuma. -----	8
Figura 4 – Duplicatas justapostas para um mesmo grupo de amostras. Combinação de gasolina com espuma – Análise com extração por solvente. -----	9
Figura 5 – Exemplo de um padrão de gasolina apresentado pela norma ASTM E1618. Gasolina 50% evaporada. -----	11
Figura 6 – Gasolina pura injetada por <i>headspace</i> e alguns exemplos de picos identificados, sendo estes (1) – etanol, (2) 2-metil butano e (3) – tolueno. -----	12
Figura 7 – Expansão do cromatograma de íons totais da gasolina – Parte inicial. -----	13
Figura 8 – Expansão do cromatograma de íons totais da gasolina – Parte final. -----	14
Figura 9 – Cromatograma de íons totais da análise de espuma com gasolina. Injeção por <i>heaspace</i> - Coleta direta. -----	17
Figura 10 - Cromatograma de íons totais da análise de espuma com gasolina. Injeção por <i>heaspace</i> – Extração com solvente.-----	18
Figura 11 - Cromatograma de íons totais da análise de MDF com gasolina. Injeção por <i>heaspace</i> - Coleta direta. -----	20
Figura 12 - Cromatograma de íons totais da análise de MDF com gasolina. Injeção por <i>heaspace</i> – Extração com solvente. -----	21
Figura 13 - Cromatograma de íons totais da análise de carpete com gasolina. Injeção por <i>heaspace</i> - Coleta direta.-----	22
Figura 14 - Cromatograma de íons totais da análise de carpete com gasolina. Injeção por <i>heaspace</i> – Extração com solvente. -----	23
Figura 15 – Etanol Hidratado Combustível injetado por <i>headspace</i> . -----	26
Figura 16 – Cromatograma de íons totais do EHC expandido. -----	27
Figura 17 - Cromatograma de íons totais da análise de espuma com EHC. Injeção por <i>heaspace</i> - Coleta direta. -----	28
Figura 18 - Cromatograma de íons totais da análise de espuma com EHC. Injeção por <i>heaspace</i> – Extração com solvente.-----	29
Figura 19 - Cromatograma de íons totais da análise de MDF com EHC. Injeção por <i>heaspace</i> - Coleta direta. -----	30
Figura 20 - Cromatograma de íons totais da análise de MDF com EHC. Injeção por <i>heaspace</i> – Extração com solvente. -----	31

Figura 21 - Cromatograma de íons totais da análise de carpete com EHC. Injeção por <i>headspace</i> - Coleta direta. -----	32
Figura 22 - Cromatograma de íons totais da análise de carpete com EHC. Injeção por <i>headspace</i> – Extração com solvente. -----	33
Figura 23 – Exemplo de um cromatograma de íons totais de destilados pesados de petróleo, apresentado pela ASTM E1618. -----	34
Figura 24 – Óleo diesel injetado por <i>headspace</i> e alguns exemplos de picos de compostos identificados, sendo (1) – etanol, (2) – Metil Ciclo hexano e (3) – Octano. -----	36
Figura 25 – Expansão do cromatograma de íons totais do diesel – Parte inicial. -----	37
Figura 26 – Expansão do cromatograma de íons totais do diesel – Parte final. -----	38
Figura 27 - Cromatograma de íons totais da análise de espuma com diesel. Injeção por <i>headspace</i> - Coleta direta. -----	40
Figura 28 - Cromatograma de íons totais da análise de espuma com diesel. Injeção por <i>headspace</i> – Extração com solvente. -----	41
Figura 29 - Cromatograma de íons totais da análise de MDF com diesel. Injeção por <i>headspace</i> - Coleta direta. -----	42
Figura 30 - Cromatograma de íons totais da análise de MDF com diesel. Injeção por <i>headspace</i> - Extração com solvente-----	43
Figura 31 - Cromatograma de íons totais da análise de carpete com diesel. Injeção por <i>headspace</i> - Coleta direta.-----	45
Figura 32 – Região complexa expandida encontrada no cromatograma da figura 31. -----	46
Figura 33 - Cromatograma de íons totais da análise de carpete com diesel. Injeção por <i>headspace</i> – Extração com solvente.-----	47

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Tempo de duração da queima de combustíveis. -----	5
Tabela 2 – Esquema de classificação dos líquidos inflamáveis. (ASTM E1618-10) -----	10
Tabela 3 – Compostos alvo da gasolina (ASTM E1618-10). -----	15
Tabela 4 – Compostos identificados na gasolina brasileira. -----	16
Tabela 5 – Compostos principais identificados através dos métodos empregados na análise de espuma com gasolina -----	19
Tabela 6 - Compostos principais identificados através dos métodos empregados na análise da combinação de MDF com gasolina -----	22
Tabela 7 - Compostos Identificados através do método de extração com solvente na análise de carpete com gasolina -----	24
Tabela 8 - Ocorrência dos compostos identificados na gasolina nas combinações gasolina + matriz. -----	25
Tabela 9 – Compostos identificados no EHC brasileiro -----	27
Tabela 10 - Compostos identificados através da extração com solvente na análise de espuma com EHC -----	30
Tabela 11 - Compostos identificados através dos métodos empregados na análise de MDF com EHC -----	32
Tabela 12 - Compostos identificados através das metodologias empregadas na análise de carpete com EHC -----	34
Tabela 13 – Compostos alvo de destilados pesados de petróleo (ASTM E1618-10) -----	35
Tabela 14 – Compostos identificados no óleo diesel brasileiro. -----	39
Tabela 15 - Compostos identificados através das metodologias empregadas na análise de espuma com diesel -----	42
Tabela 16 - Compostos identificados através da metodologia de extração com solvente na análise de MDF com diesel -----	44
Tabela 17 - Compostos identificados através de coleta direta na análise de carpete com diesel-----	46
Tabela 18 – Ocorrência dos compostos identificados no óleo diesel nas combinações diesel + matriz. -----	48

Lista de Abreviaturas

ASTM – American Society for Testing and Materials

EHC – etanol hidratado combustível

CG – Cromatografia gasosa

EM – Espectrômetro de massa

IV – Infravermelho

MDF – Medium-Density Fiberboard

MEFS – Micro extração em fase sólida

Resumo:

Em crimes incendiários, o uso de líquidos inflamáveis como acelerantes é muito comum, pela facilidade ao acesso e fácil transporte. Para comprovar se o incêndio foi de origem criminosa ou não, a análise dos resíduos encontrados no local é fundamental. Portanto, este trabalho teve como objetivo verificar se o padrão químico encontrado na análise de resíduos de incêndio, se adequa aos padrões dos procedimentos adotados pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM), à realidade dos incêndios causados por combustíveis brasileiros. Para tal, uma simulação em escala laboratorial foi realizada para geração de resíduos. Como acelerantes foram usados etanol hidratado combustível, gasolina e óleo diesel. Estes líquidos inflamáveis foram despejados sobre materiais comumente encontrados em residências e escritórios, sendo estes, espuma, carpete e MDF, iniciando-se assim, a ignição. Estes materiais são conhecidos no presente trabalho como matrizes. Ao se encerrar a simulação, os resíduos gerados da queima dos combustíveis com as matrizes foram recolhidos por coleta direta e extração com éter etílico. A técnica empregada para análise destes foi cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Os combustíveis também foram analisados individualmente pela mesma técnica. Baseando-se nos resultados, foi possível obter um perfil químico dos combustíveis queimados individualmente e de cada um com as matrizes empregadas. Ao se comparar os perfis obtidos com os preconizados pela norma, discrepâncias muito significativas puderam ser observadas, com os combustíveis brasileiros apresentando muitas características particulares. Além disso, observou-se também que a matriz utilizada teve grande influência no que diz respeito à retenção dos líquidos inflamáveis. Ao final de todo o processo, a identificação de compostos específicos como marcadores dos líquidos inflamáveis foi realizada com sucesso, estabelecendo-se assim, um perfil químico para os combustíveis brasileiros.

Sumário:

I) Introdução -----	1
II) Objetivo Geral-----	2
III) Revisão Bibliográfica -----	2
IV) Procedimentos Experimentais -----	4
IV.1) Materiais e Reagentes -----	4
IV.2) Simulação dos incêndios em escala laboratorial -----	5
V) Resultados e Discussão -----	7
V.1) Repetitividade das replicatas -----	8
V.2) Análise dos acelerantes -----	9
V.2.1) Gasolina -----	11
V.2.2) Análise da gasolina com as matrizes -----	17
V.2.3) Álcool (EHC) -----	26
V.2.4) Análise do EHC com as matrizes -----	28
V.2.5) Óleo Diesel -----	34
V.2.6) Análise do Óleo Diesel com as matrizes -----	40
V.3) Impurezas -----	49
VI) Conclusão -----	50
VII) Referências Bibliográficas -----	50

I) Introdução:

Ao lado de desastres naturais, os incêndios causam uma das maiores perdas de propriedade e de vida humana ao redor do mundo. Este é um dos crimes mais difíceis de se investigar, porque muitas das evidências são destruídas pelo fogo (SANDERCOCK, 2007). Nos Estados Unidos, um em cada cinco incêndios reportados é de origem suspeita (BERTSCH; ZHANG, 1991) logo, para provar que um incêndio é de origem criminoso, a sua causa deve ser determinada e para isso, uma investigação sistemática deve render evidências suficientes (BARON, 2005).

O incêndio é um crime fácil de se cometer, pois o acesso à líquidos inflamáveis é muito facilitado. Tais líquidos são usados como acelerantes, onde estes podem ser definidos como agentes usados para iniciar ou aumentar a taxa de crescimento ou o espalhamento do fogo. Os acelerantes são agrupados de acordo com seu estado físico, podendo ser estes gasosos, líquidos ou sólidos (BARON, 2005). Qualquer um destes tipos podem ser usados, mas os mais comuns são os destilados de petróleo, sendo uma escolha esmagadora pelo criminoso pela sua grande disponibilidade, natureza discreta e facilidade de transporte. A gasolina é de longe a favorita (BERTSCH; REN, 2000). Acelerantes sólidos são raramente usados (BERTSCH; ZHANG, 1991) e a metodologia de análise empregada é muito diferente dos procedimentos usados para líquidos inflamáveis (BERTSCH; REN, 2000).

Para o criminoso, o acelerante é todo consumido pelo fogo, mas a verdade é que nas poucas evidências deixadas, como carpetes, resíduos dos líquidos inflamáveis podem ser encontrados, já que materiais porosos e absorventes podem reter quantidades substanciais de líquidos inflamáveis (BARON, 2005). Baseando-se nesses fatos, a maioria dos laboratórios focam exclusivamente em acelerantes líquidos (BERTSCH; REN, 2000).

Diferentemente dos produtos americanos, alguns dos líquidos inflamáveis comercialmente disponíveis no Brasil, possuem características particulares quanto às suas composições. O Brasil conta hoje com um teor de biodiesel adicionado ao óleo diesel de cinco por cento, em volume (ANP, 2012). Já para gasolina comercialmente disponível foi fixado a partir da zero hora do dia 1º de maio de 2013, em vinte e cinco por cento o percentual obrigatório de adição de álcool etílico anidro combustível (MAPA, 2013). Gasolinas processadas a partir de diferentes matérias-primas em diferentes partes do mundo tem uma grande variação nos perfis de compostos organosulfurados, como a gasolina da África do Sul que tem muito menos compostos organosulfurados que a dos Estados Unidos (BERTSCH; REN, 2000). Outro produto a ser avaliado é o álcool etílico hidratado, cuja função é ser combustível de veículos automotores, e cuja matéria-prima principal no Brasil é a cana-de-açúcar. Já nos Estados Unidos utiliza-se o milho para obtenção do etanol, porém outros vegetais podem ser

utilizados, por exemplo, a beterraba, mandioca, arroz, frutas e celulose extraída da madeira principalmente dos eucaliptos (ARIAS et al.1999).

II) Objetivo Geral

Devido às diferenças na composição ou na forma de obtenção dos agentes aceleradores de incêndio, o presente trabalho teve como objetivo verificar se o padrão químico encontrado na análise de resíduos de incêndio, se adequa aos padrões dos procedimentos adotados pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM), à realidade dos incêndios causados por combustíveis brasileiros.

III) Revisão Bibliográfica

Existem diversos métodos para a extração de acelerantes em resíduos de incêndio, e isso acontece devido à ampla variedade de propriedades químicas e físicas atribuídas aos diferentes líquidos inflamáveis, não havendo um método que possa ser universalmente aplicado. (ASTM, 2007)

Muitos deles encontram-se dispostos nas normativas da ASTM. Os métodos são: extração por solvente, destilação à vapor, *headspace*, concentração passiva por *headspace* com carvão ativo, concentração dinâmica por *headspace* e micro extração em fase sólida (SPME). Como método de análise tem-se a cromatografia gasosa.

III.1) Extração por solvente (ASTM E1386-10)

A amostra de resíduo de incêndio é extraída com solvente orgânico. O extrato é filtrado e concentrado usando-se nitrogênio seco, ar filtrado ou gás inerte. Essa prática é útil para se preparar extratos de resíduos de incêndio para posterior análise por cromatografia gasosa – espectrometria de massas (CG-EM). Esse procedimento de separação é bastante sensível, capaz de isolar quantidades menores que 1µL de resíduo de líquido inflamável de uma amostra. Esta prática é particularmente útil para extração de superfícies não-porosas, como vidro ou interior de recipientes queimados. É também bem adequado para extração de materiais de amostras bem pequenas.

III.2) Destilação à vapor (ASTM E1385-00)

Esta técnica consiste da destilação da amostra, juntamente com água, onde o destilado é recolhido através de um condensador. É considerada simples e rápida, porém é uma técnica pobre na recuperação de acelerantes de alto ponto de ebulição.

III.3) *Headspace* (ASTM E1388-05)

A amostra, preferivelmente em seu recipiente original, é aquecida a fim de volatilizar qualquer produto de petróleo que esteja presente nos resíduos de incêndio. Após o aquecimento, o *headspace* é amostrado e analisado por cromatografia gasosa, CG/EM ou CG/IV. Essa prática é útil quando produtos voláteis oxigenados, como álcool e solvente de laca são suspeitos.

III.4) Concentração passiva por *headspace* com carvão ativo (ASTM E 1412-07)

O carvão em alguma forma de pacote de absorção é colocado no recipiente da amostra para adsorver os resíduos de líquidos inflamáveis. O recipiente deve ser aquecido ou deixado em temperatura ambiente. O carvão é removido e eluído com um solvente adequado como dissulfeto de carbono, pentano ou éter etílico. Tolueno ou tetracloroetileno podem ser usados, quando os compostos de interesse possuem baixo peso molecular. Posterior análise pode ser realizada em CG/EM ou CG/IV. Esse método é bastante sensível, capaz de isolar quantidades menores do que 0,1 µL de resíduos de líquidos inflamáveis de uma amostra.

III.5) Concentração dinâmica por *headspace* (ASTM E1413-13)

A amostra, preferivelmente em seu recipiente original, é aquecida, forçando os compostos voláteis a vaporizarem. O *headspace* na amostra é então puxado ou empurrado através de um tubo contendo um meio adsorvente (tipicamente carvão ativado ou Tenax), que adsorva os compostos vaporizados. Podem ser utilizados outros adsorventes sólidos e sistemas de coleta, desde que o método tenha sido validado com uma grande variedade de líquidos inflamáveis com uma gama de pontos de inflamação e polaridade.

III.6) Micro extração em fase sólida (MEFS) (ASTM E2154-01)

Uma fibra coberta com fase estacionária de polidimetilsiloxano é exposta ao recipiente de *headspace* com a amostra para se extrair os resíduos dos líquidos inflamáveis. A fibra, que é alojada em uma agulha, é introduzida diretamente no injetor de um cromatógrafo a gás para dessorção térmica dos analitos. Essa prática é idealmente adequada para amostras de triagem pela

presença, concentração relativa e classe potencial de resíduos de líquidos inflamáveis em resíduos de incêndio. Esse procedimento de separação é bastante sensível, capaz de isolar pequenas quantidades de resíduos de líquidos inflamáveis de uma amostra. A recuperação real irá variar dependendo de vários fatores, incluindo temperatura de adsorção, tamanho do recipiente, competição pela amostra matriz, classe do líquido inflamável e sua relativa concentração.

III.7) Método de análise: Cromatografia Gasosa (ASTM E1618-10)

A amostra é analisada por cromatografia gasosa (CG) que é interligada ao espectrômetro de massa (EM) e à um sistema de dados (SD) capaz de arquivar e manipular dados cromatográficos e dos espectrômetro. A análise de dados pós-corrída gera perfis de íons característicos de compostos químicos comumente encontrados em líquidos inflamáveis. Além disso, componentes químicos específicos (compostos alvo) talvez sejam identificados pelo espectro de massa e tempo de retenção. A determinação semi-quantitativa de compostos alvo que são identificados por espectros de massa e tempo de retenção pode ser utilizada para desenvolver cromatogramas de compostos alvo.

IV) Procedimento Experimental

IV.1) Materiais e Reagentes

Para o desenvolvimento dos experimentos e o preparo das amostras foram utilizados os seguintes materiais e reagentes:

- Três diferentes tipos de líquidos inflamáveis, etanol hidratado combustível (EHC), gasolina e óleo diesel foram utilizados como acelerantes. Estes foram adquiridos em um posto de gasolina de comércio local;
- Três diferentes tipos de matrizes, normalmente utilizadas em interiores de casa, carpete, MDF (*Medium-Density Fiberboard*) e espuma foram utilizados nos experimentos;
- Latas metálicas cilíndricas de 900 mL com tampa de dupla pressão de 120 mm de altura e 105 mm de diâmetro, isentas de verniz, foram usadas como recipiente para execução da queima;
- Água destilada foi usada para extinção do fogo e para resfriamento das latas;
- Éter etílico P.A. (Quimex) foi usado como solvente para extração.

IV.2) Simulação de incêndios em escala laboratorial

Para simular amostras pós-queima, amostras de resíduos de incêndio foram geradas em escala laboratorial pela adição de diferentes matrizes.

As amostras de líquidos inflamáveis (Etanol Hidratado Combustível (EHC), gasolina e óleo diesel) foram queimadas combinando-se uma porção de 100 mL de cada um deles com um substrato (Carpete, Espuma e MDF). Em seguida, cada acelerante foi queimado individualmente. Para as experiências envolvendo o carpete, foram utilizados dois pedaços de (10 x 5) cm. Para a espuma e o MDF, empregou-se uma única fração de amostra com (3,8 x 15) cm e 5,5 cm³, respectivamente.

Os experimentos foram conduzidos em um ambiente bem ventilado. Estes foram realizados em latas metálicas cilíndricas de 900 mL, isentas de verniz. Cada experimento foi realizado em duplicata. Na Figura 1 (página 7) é exibida uma representação do experimento.

Porções de água destilada foram aspergidas sobre estes, algum tempo após a ignição de acordo com a Tabela 1 (página 5). Alguns destes apagaram sozinhos após consumo do acelerante, enquanto outros foram extintos com água destilada. As latas foram fechadas e seguiram para o laboratório.

Tabela 1: Tempo de duração de queima dos combustíveis

Combustível	Lata 1	Lata 2
EHC + espuma	40 minutos	40 minutos
EHC + MDF	33 minutos	33 minutos
EHC + carpete	33 minutos	35 minutos
Gasolina + espuma	40 minutos	40 minutos
Gasolina + MDF	38 minutos	38 minutos
Gasolina + carpete	30 minutos	30 minutos
Óleo diesel + espuma	40 minutos	40 minutos
Óleo diesel + MDF	38 minutos	38 minutos
Óleo diesel + carpete	52 minutos	55 minutos
EHC	30 minutos	40 minutos
Gasolina	25 minutos	30 minutos
Óleo Diesel	45 minutos	48 minutos

Aguardou-se o arrefecimento das latas e, posteriormente, cada uma delas foi submetida a dois processos: uma parte da amostra (resíduos sólidos) foi transferida diretamente para um frasco de *hessspace* de 20 mL e em seguida, o frasco foi lacrado, para posterior análise por CG/EM, segundo a norma E1388 (ASTM, 2005). A segunda parte da amostra foi conduzida a um processo de extração com éter etílico, seguindo a norma E1386 (ASTM, 2011).

O procedimento de extração consistiu na adição de 50 mL de éter etílico ao resíduo remanescente na lata. O solvente e os detritos foram misturados e permaneceram em contato por um tempo de extração de aproximadamente 2 minutos. Em seguida, uma alíquota de 5 mL foi coletada e transferida para um vial de headspace. Finalmente, a amostra foi concentrada por evaporação sob um fluxo de ar comprimido. O frasco foi selado. Em nenhum dos casos foi necessário procedimento de filtração da amostra.

As análises foram realizadas por meio de um cromatógrafo a gás Bruker Scion 456-GC acoplado a um detector seletivo de massa Scion TQMS Bruker (GC-MS), cujo método foi por varredura de 30-500 Da. Os compostos foram analisados em coluna capilar VF-5ms (5% fenil e 95% polisiloxano), com comprimento de 30 m, um diâmetro de 0,25 mm, uma espessura do filme 0,25 μm e hélio como gás de arraste (1mL/min). O detector seletivo de massa foi operado com ionização por impacto de elétrons, com energia de ionização de 70 eV. O modo de injeção foi *split*, com uma razão de 1:10. A temperatura da seringa e a temperatura do agitador foram ambas 70°C. A velocidade angular do agitador foi em 500 rpm. O tempo de incubação da amostra foi de 20 minutos em ciclos de agitação alternando em 2 segundos ligado e 4 segundos desligado.

A programação de temperatura do forno foi de 50°C por 4 minutos, com uma taxa de aquecimento de 15°C/min até 300°C, totalizando 25 minutos de análise. As temperaturas do manifold, da fonte de íons e a temperatura da linha de transferência (*transfer line*) foram de 40°C, 230°C e 250°C, respectivamente.

A aquisição dos dados cromatográficos foi realizada no *software* MS Data Review, Versão 8.0 (Copyright, 2012, Bruker). Para a identificação dos componentes das amostras utilizou-se da biblioteca NIST 8.0. (NUNES, 2015).

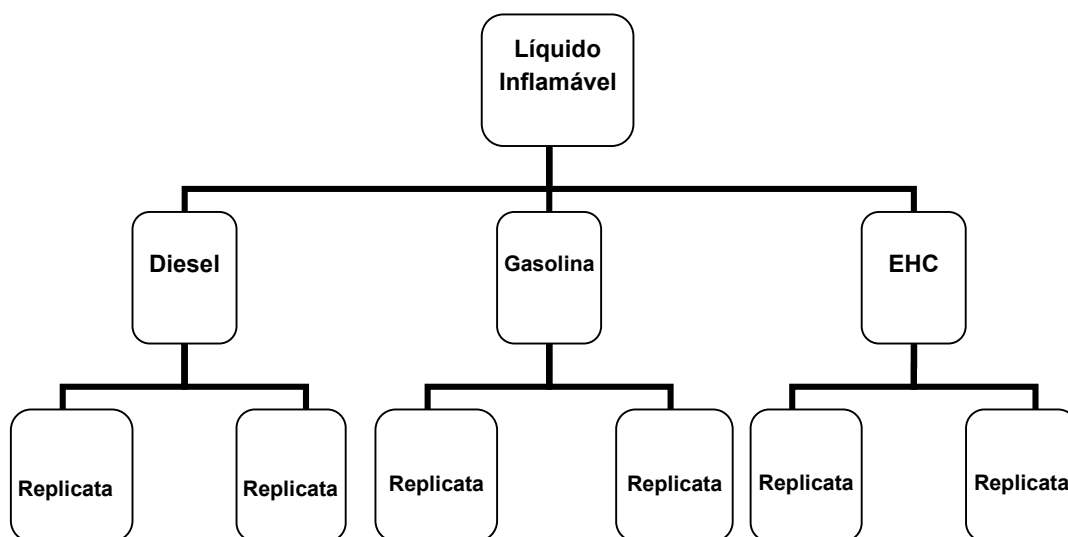


Figura 1: Esquema para análise dos líquidos inflamáveis comerciais puros (acelerantes).

V) Resultados e Discussão

Ao todo, 24 experimentos foram conduzidos, aplicando-se dois métodos de coleta de resíduos: coleta direta e extração com solvente. De todas as matrizes, a espuma foi a que mais se deteriorou deixando poucos resíduos nas latas. O MDF foi o que ficou menos deteriorado pelo fogo, sendo o mais difícil de se extrair os resíduos, já que uma peça inteira foi queimada, sem se ter acesso ao interior do material. Raspas do exterior do material foram coletadas. Quanto aos combustíveis, EHC e gasolina foram de fácil ignição, diferentemente do óleo diesel, no qual várias tentativas de ignição foram realizadas, o que se deve possivelmente, ao seu alto ponto de ebulição e sua baixa volatilidade. Este teve de ser reacendido várias vezes até se completar o experimento. A Figura 2 ilustra um dos experimentos realizados.



Figura 2: Experimentos de simulação de incêndio. Da esquerda para a direita: EHC, gasolina e óleo diesel sendo queimados com espuma.

Observou-se também que a chama dos experimentos conduzidos com EHC apresentou-se praticamente imperceptível a olho nu, enquanto que os com gasolina e diesel apresentaram uma cor amarela mais escura. Tal fato se deve ao EHC possuir uma cadeia curta, apresentando combustão completa. Como a gasolina e o diesel são constituídos por substâncias com cadeias longas, a combustão acaba sendo incompleta, dando origem a chamas amareladas.

V.1) Repetitividade das duplicatas

Ao se obter os resultados foi possível analisar cada grupo de duplicatas e realizar uma comparação entre elas. Observou-se que o método apresentou uma ótima repetitividade e não houve nenhuma discrepância significativa para a maioria dos grupos, tanto para as análises de coleta direta como para aquelas em que se utilizou extração por solvente. Nas Figuras 3 e 4, seguem, como exemplos, os cromatogramas de íons totais de duas das duplicatas.

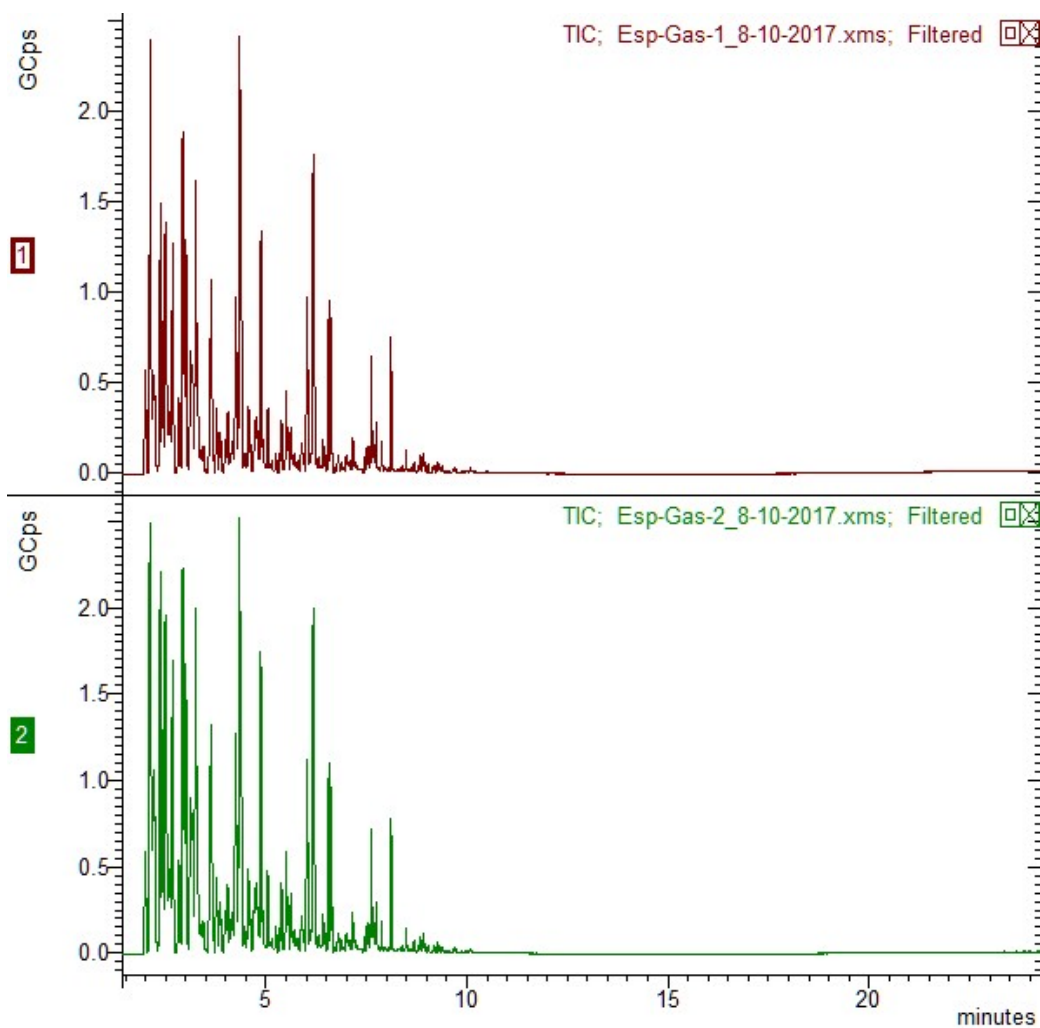


Figura 3: Duplicatas justapostas para um mesmo grupo de amostras. Combinação de gasolina com espuma.

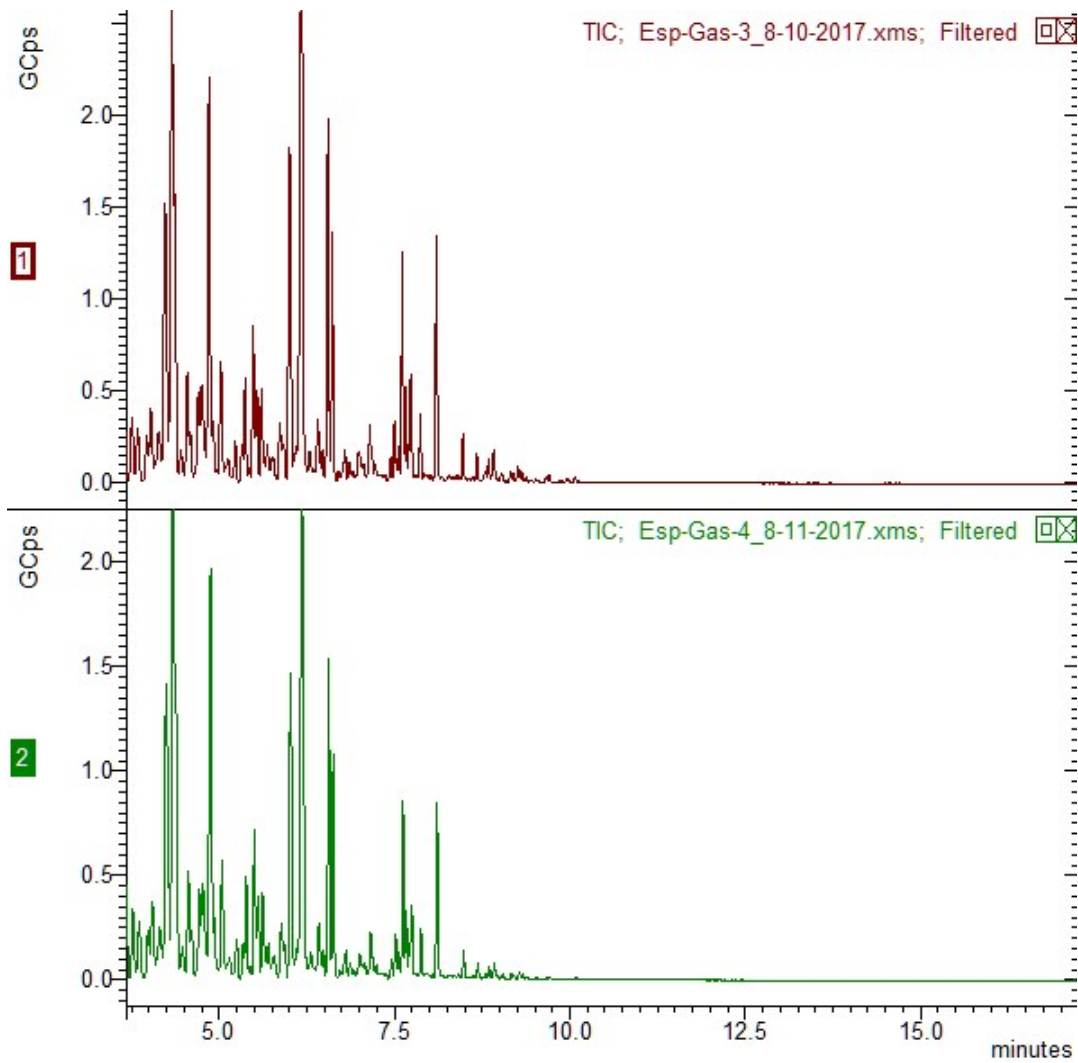


Figura 4: Duplicatas justapostas para um mesmo grupo de amostras. Combinação de gasolina com espuma – Análise com extração por solvente

Tal fato mostra a boa reprodutibilidade e aplicabilidade de ambos os métodos, sob as mesmas condições.

V.2) Análise dos acelerantes

De acordo com a norma E1618 da ASTM, os líquidos inflamáveis apresentam um esquema de classificação. Na Tabela 2 são listados alguns produtos comerciais, onde se é conhecida a presença de líquidos inflamáveis.

Tabela 2: Esquema de classificação dos líquidos inflamáveis. (ASTM E1618-10)

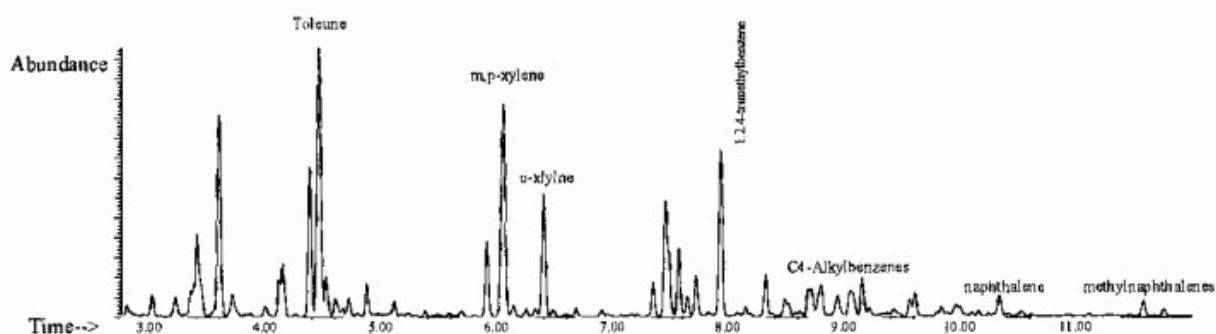
Classe	Leve (C ₄ -C ₉)	Médio (C ₈ -C ₁₃)	Pesado (C ₈ -C ₂₀)
Todos os tipos de gasolina	Gasolina está tipicamente na faixa de C ₄ -C ₁₂		
Destilados de Petróleo (Incluindo de-aromatizados)	Éter de Petróleo Alguns fluídos leves de cigarro Alguns combustíveis de acampamento	Alguns Iniciadores de carvão Algumas tintas Alguns solventes de limpeza à seco	Querosene Diesel Combustível Alguns Combustíveis de aviação Alguns Iniciadores de Carvão
Produtos Isoparafínicos	Gás de Aviação Alguns Solventes Especiais	Alguns Iniciadores de carvão Algumas tintas Alguns Toners	Alguns Solventes Especiais Comerciais
Produtos aromáticos	Alguns removedores de tintas e vernizes Alguns limpadores de peças automotivas Xilenos, Produtos à base de tolueno	Alguns limpadores de peças automotivas Solventes de limpezas especiais Alguns veículos inseticidas Aditivos de Combustível	Alguns veículos inseticidas Solventes de limpeza Industrial
Produtos Naftênicos-Isoparafínicos	Solventes/Produtos à base de ciclohexanos	Alguns Iniciadores de carvão Alguns veículos inseticidas Alguns óleos de lâmpada	Alguns veículos inseticidas Alguns óleos de lâmpada Solventes Industriais
Alcanos Normais	Solventes Pentano Hexano Heptano	Alguns Óleos de Vela Alguns Toners	Alguns Óleos de Vela Formulários autocopiativos Alguns Toners
Solventes Oxigenados	Álcool Cetonas Algumas Tintas de Laca Aditivos de Combustíveis Solventes de Preparação de Superfície	Alguns Solventes de Laca Alguns Solventes Industriais Limpadores de metal/Removedores de gloss	-
Outros/Variados	Produtos de Componentes Individuais Alguns Produtos Misturados Alguns Esmaltes Redutores	Produtos de Turpentina Alguns Produtos Misturados Alguns Produtos Especiais	Alguns Produtos Misturados Alguns Produtos Especiais

A análise de cada combustível foi realizada por similaridade espectroscópica, a fim de se definir a categoria dos combustíveis brasileiros, cuja análise apresenta-se a seguir.

V.2.1) Gasolina

De acordo com a norma E1618 da ASTM, existe um critério para a identificação de compostos encontrados nos diferentes tipos de gasolinas em geral. Alcanos que variam por marca, classe e lote, aromáticos presentes em padrão petrolífero, anéis aromáticos condensados e indanos costumam estar presentes. Cicloalcanos não estão presentes em quantidades significativas. A Tabela 3 (pág.15) cita alguns compostos alvo que espera-se encontrar na análise da gasolina.

Ao se comparar o resultado obtido na figura 6 com o padrão americano (Figura 5) notam-se nítidas discrepâncias. Nas Figuras 6, 7 e 8 é possível observar o cromatograma de íons totais em uma visão geral e expandida da gasolina pura. Analisando-se o cromatograma foi possível identificar alguns compostos que estão apresentados na Tabela 4 (pág. 16).



**Figura 5: Exemplo de um padrão de gasolina apresentado pela norma ASTM E1618.
Gasolina 50% evaporada.**

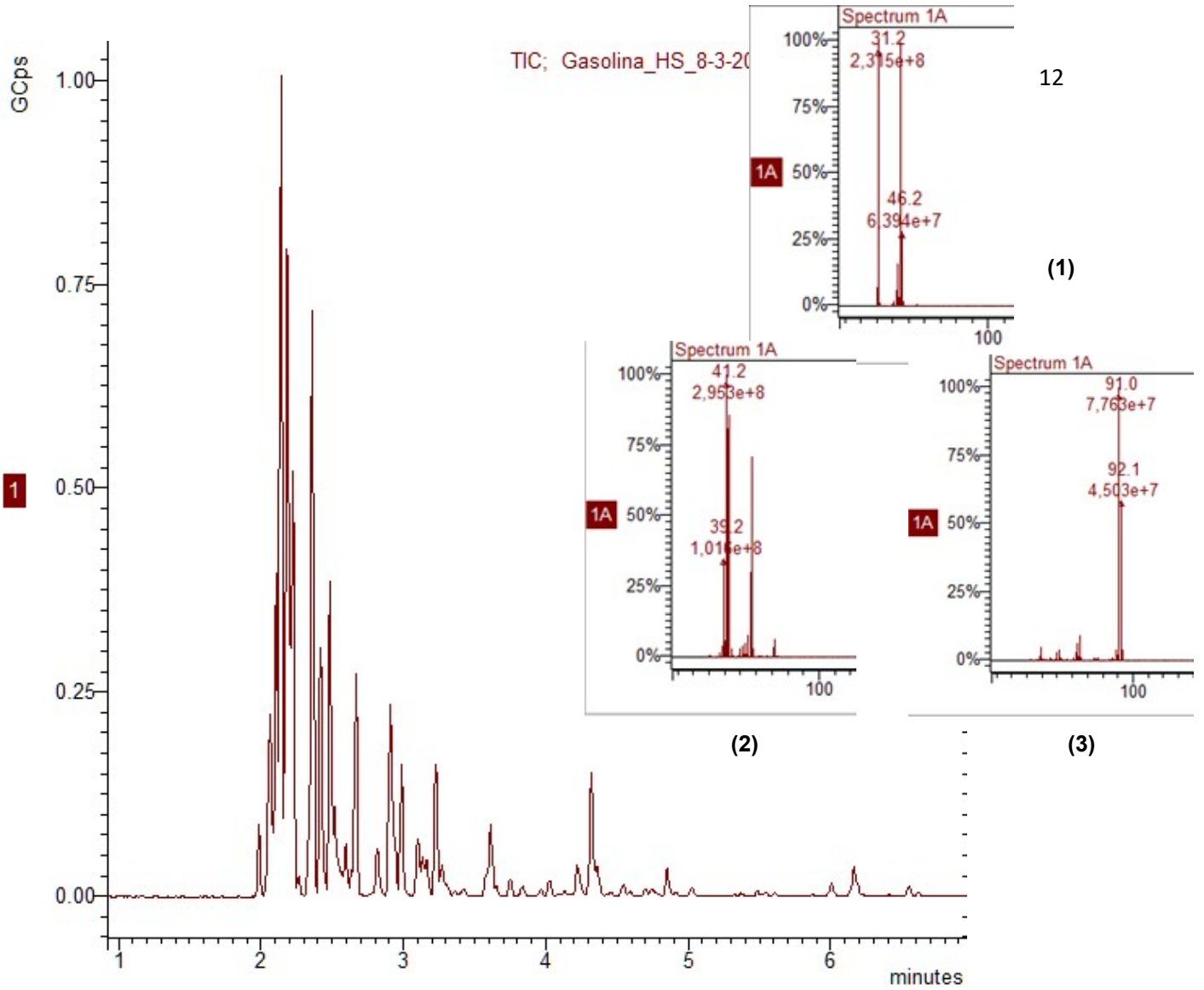


Figura 6: Gasolina pura injetada por headspace e alguns exemplos dos picos identificados, sendo estes (1)-Etanol, (2)-2-metil butano e (3)-Tolueno.

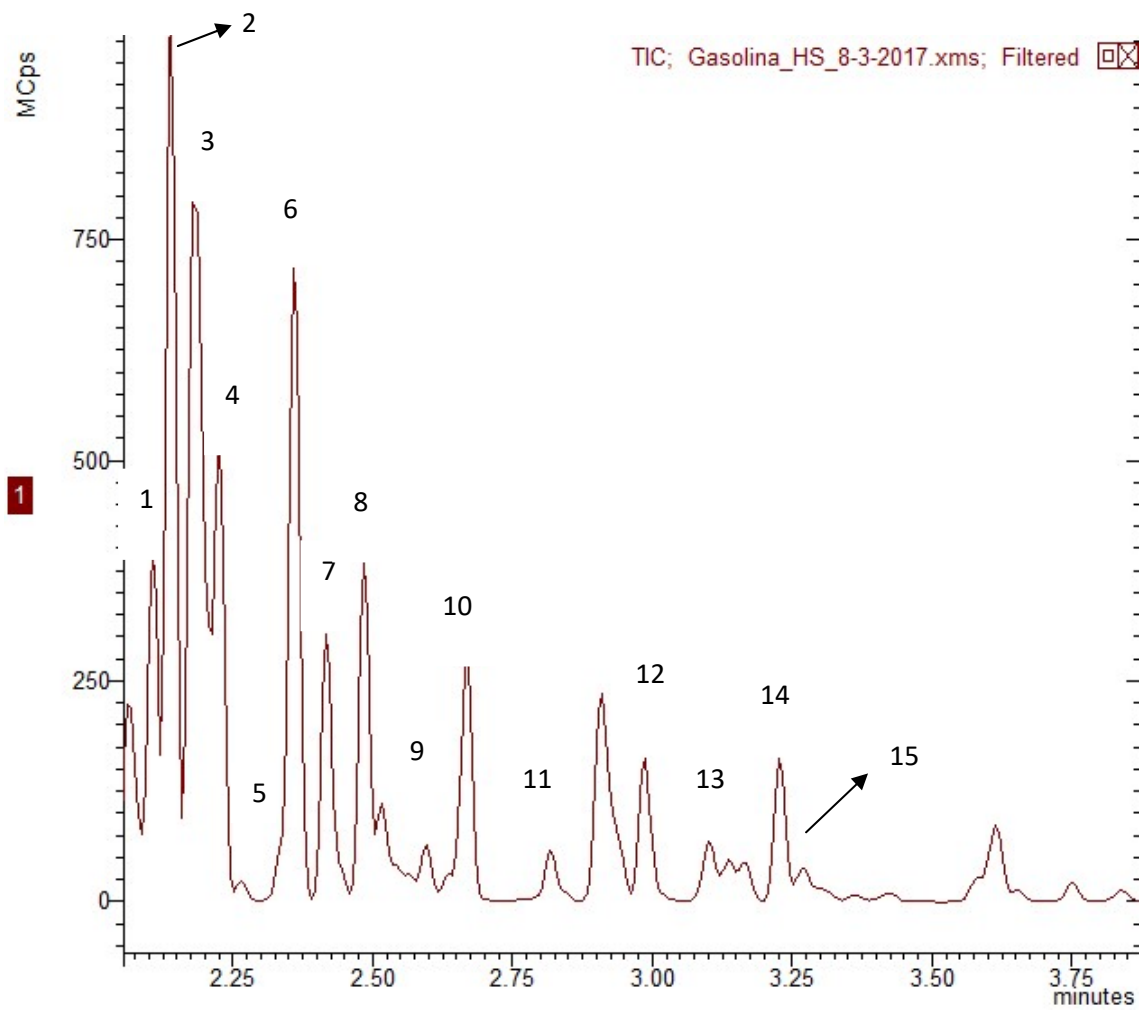


Figura 7: Ampliação do cromatograma de íons totais da gasolina – Parte inicial

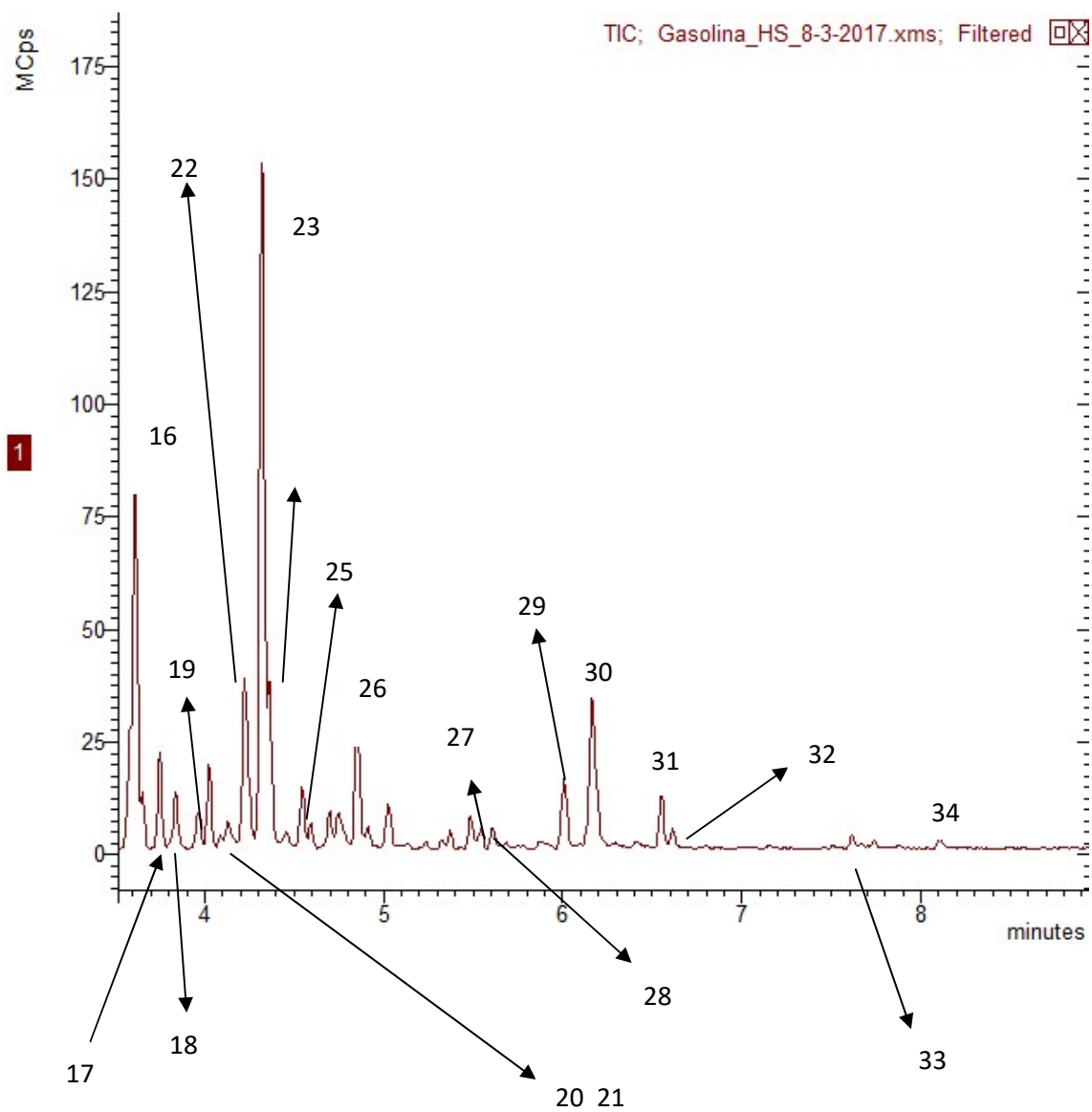


Figura 8: Ampliação do cromatograma de íons totais da gasolina – Parte Final

Tabela 3: Compostos alvo da Gasolina (ASTM E1618-10)

Composto	CAS Number
1,3,5-trimetilbenzeno	108-67-8
1,2,4-trimetilbenzeno	95-36-3
1,2,3-trimetilbenzeno	526-73-8
indano	496-11-7
1,2,4,5-tetrametilbenzeno	95-93-2
1,2,3,5-tetrametilbenzeno	527-53-7
5-metilindano	874-35-1
4-metilindano	824-22-6
dodecano	112-40-3
4,7-dimetilindano	6682-71-9
2-metilnaftaleno	91-57-6
1-metilnaftaleno	90-12-0
etilnaftalenos (misturados)	1127-76-0
1,3-dimetilnaftaleno	575-41-7
2,3-dimetilnaftaleno	581-40-8

Tabela 4: Compostos identificados na gasolina

Nº	Composto
1	etanol
2	2-metil butano
3	pentano
4	2-penteno
5	2,2-dimetil butano
6	2,3-dimetil butano
7	2,2,3-trimetil hexano
8	hexano
9	3-metil-2-penteno
10	metil ciclopentano
11	1-metil ciclopenteno
12	3-metil hexano
13	1,3-dimetil ciclopentano
14	heptano
15	3-metil-3-hexeno
16	metil ciclo hexano
17	etil ciclopentano
18	1,2,4-trimetil ciclopentano
19	1,2,3-trimetil ciclopentano
20	1- etil ciclopenteno
21	2,3-dimetil hexano
22	2-metil heptano
23	tolueno
24	3-metil heptano
25	1,4-dimetil ciclohexano
26	octano
27	etil ciclo hexano
28	1,1,3-trimetil ciclohexano
29	etil benzeno
30	o-xileno
31	p-xileno
32	nonano
33	1-etil-2-metil benzeno
34	1,3,5-trimetil benzeno

Como é possível observar, diferentemente do padrão estabelecido pela ASTM, a gasolina brasileira apresentou na análise poucos compostos aromáticos, alguns alcenos e cicloalcanos variados. Alcanos de cadeia aberta e ramificada foram encontrados em boa quantidade como prediz a norma, porém nenhum composto alvo apresentado pela norma na Tabela 3 foi encontrado. Portanto, a gasolina nacional deve ser caracterizada de uma maneira específica.

V.2.2) Análise da gasolina com as matrizes

Neste item são apresentados os resultados da queima da gasolina com cada uma das matrizes, sendo estas, espuma, MDF e carpete. Obteve-se o cromatograma de íons totais tanto para a injeção por *headspace* dos resíduos de coleta direta, bem como a sua injeção por *headspace* a partir da extração com éter etílico. O mesmo foi realizado para os outros combustíveis.

a) Espuma + Gasolina

A seguir são mostrados os cromatogramas de íons totais resultantes da queima da combinação de espuma com gasolina.

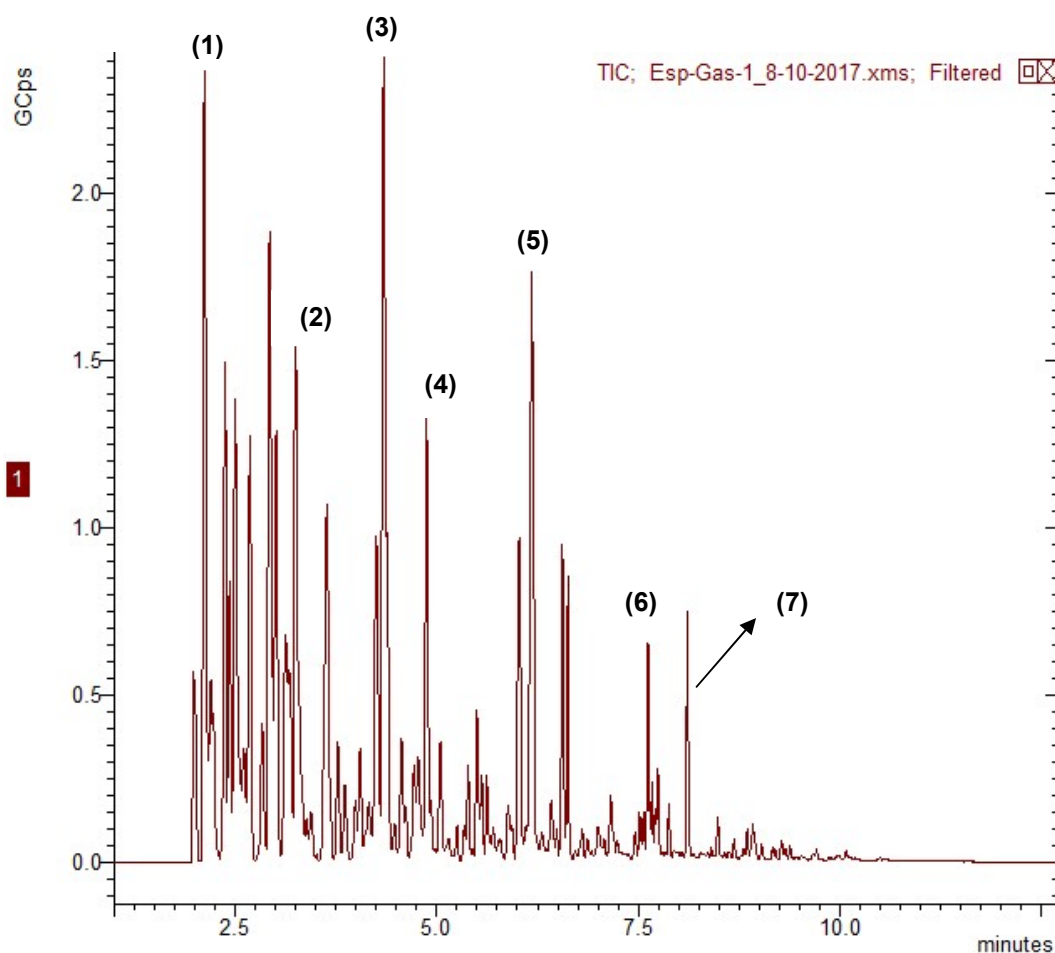


Figura 9: Cromatograma de íons totais da análise de espuma com gasolina. Injeção por *headspace* - Coleta direta

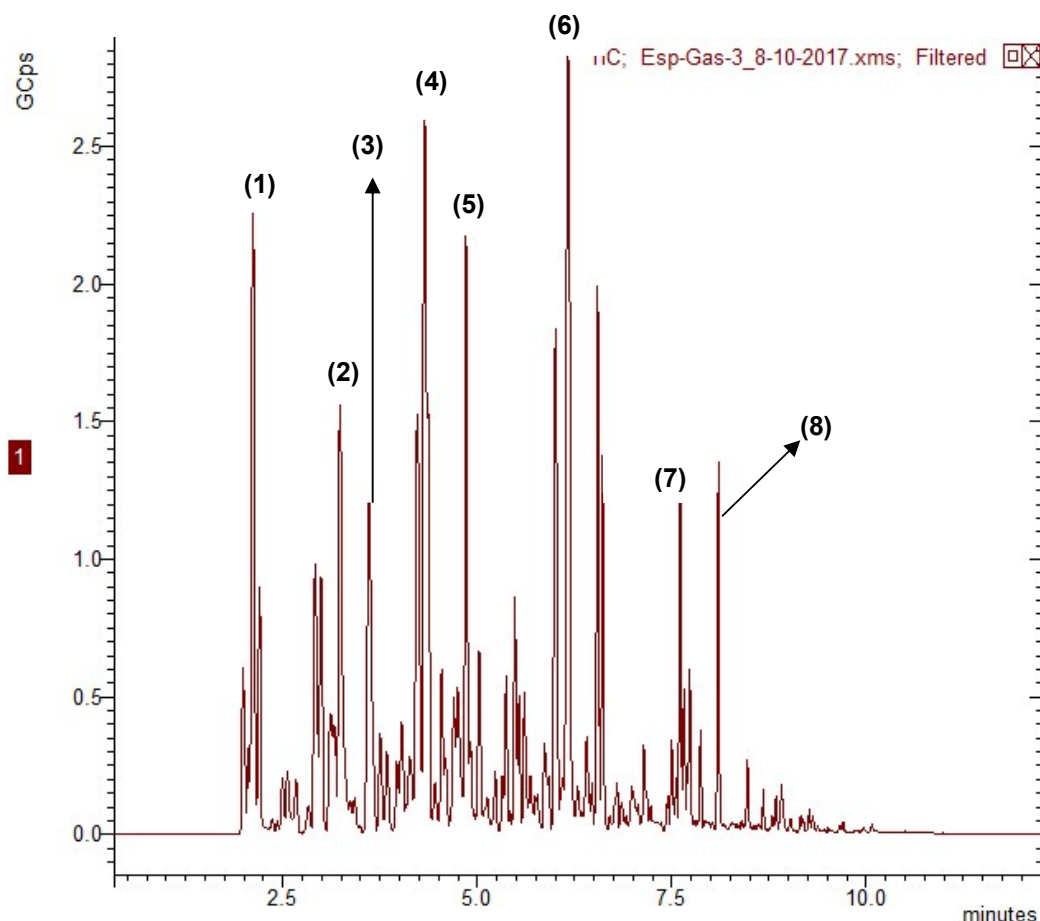


Figura 10: Cromatograma de íons totais da análise de espuma com gasolina. Injeção por *heaspace* – Extração com solvente

Ao se analisar essa combinação, além dos compostos identificados na Tabela 5 foi possível identificar no cromatograma de coleta direta (fig. 9) os seguintes compostos: 2-metil pentano, 3-metil pentano, hexano, 3-metil-2-penteno, metil ciclopentano, 3-metil hexano, 1,3-dimetil ciclopentano, metil ciclohexano, etil ciclopentano 2-metil-heptano, 2,4-dimetil heptano, etil benzeno, nonano, entre outros mais.

Na análise de extração com éter (fig.10) foi possível identificar além dos compostos apresentados na Tabela 5 e dos mesmos encontrados coleta direta, éter etílico, acetato de etila, ciclobutanol, 3-metil heptano e 2-metil hexano, sendo o éter etílico e o acetato de acetila parte do solvente extrator. Para a combinação espuma e gasolina, ambas as análises foram satisfatórias, podendo-se identificar compostos presentes na gasolina brasileira, indicando a sua presença na matriz.

Tabela 5: Compostos principais identificados através dos métodos empregados na análise de espuma com gasolina

Nº	Compostos principais Identificados por Coleta Direta	Compostos principais Identificados por Extração com Solvente
(1)	etanol	etanol
(2)	heptano	heptano
(3)	tolueno	metil ciclo hexano
(4)	octano	tolueno
(5)	o-xileno	octano
(6)	1-etil-3-metil-benzeno	o-xileno
(7)	1,2,3-trimetil benzeno	1-etil-3-metil-benzeno
(8)	-	1,2,4-trimetil benzeno

b) MDF + Gasolina

A seguir são mostrados os cromatogramas de íons totais resultantes da queima da combinação do MDF com gasolina.

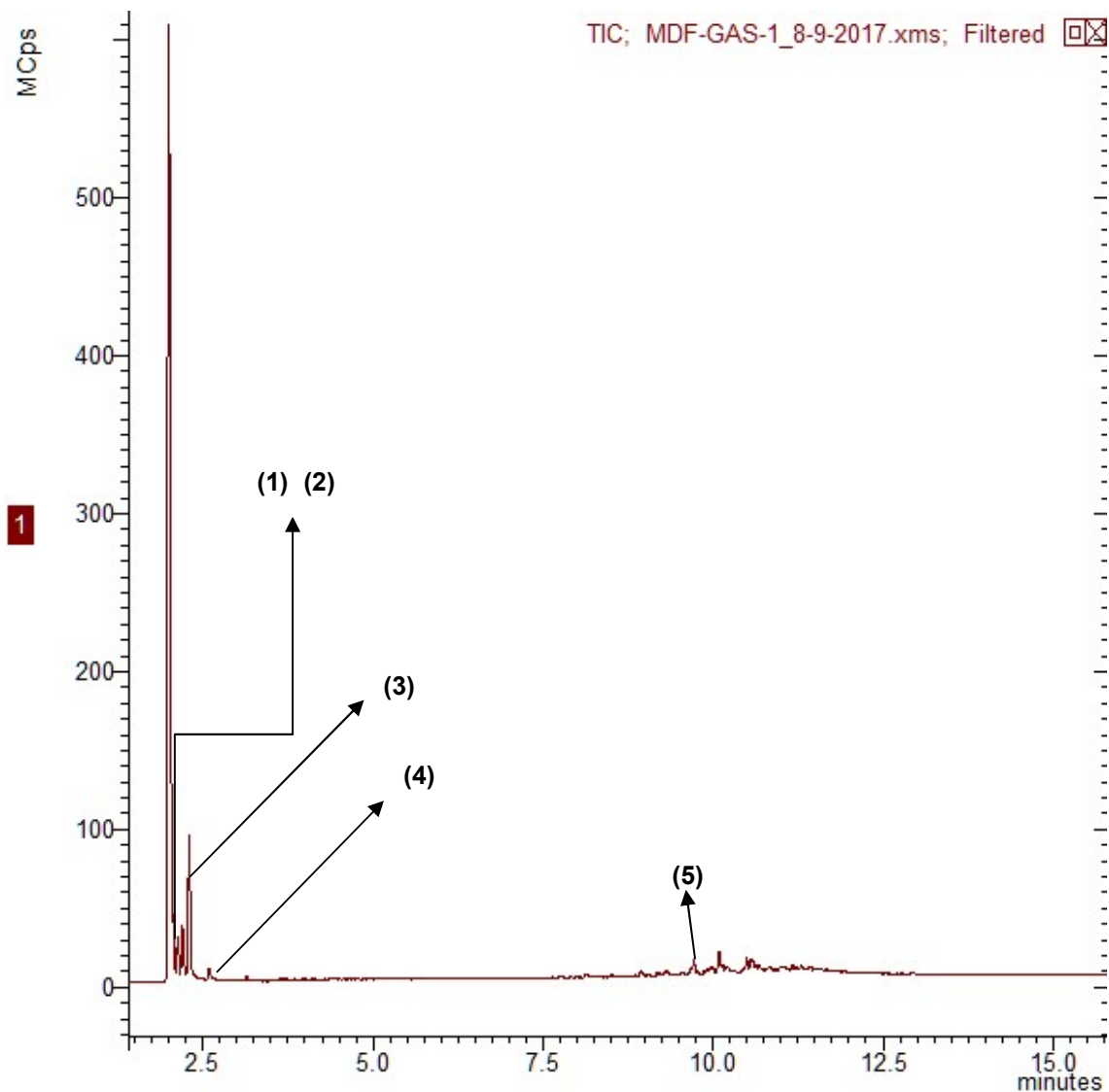


Figura 11: Cromatograma de íons totais da análise de MDF com gasolina. Injeção por *heaspace* - Coleta direta

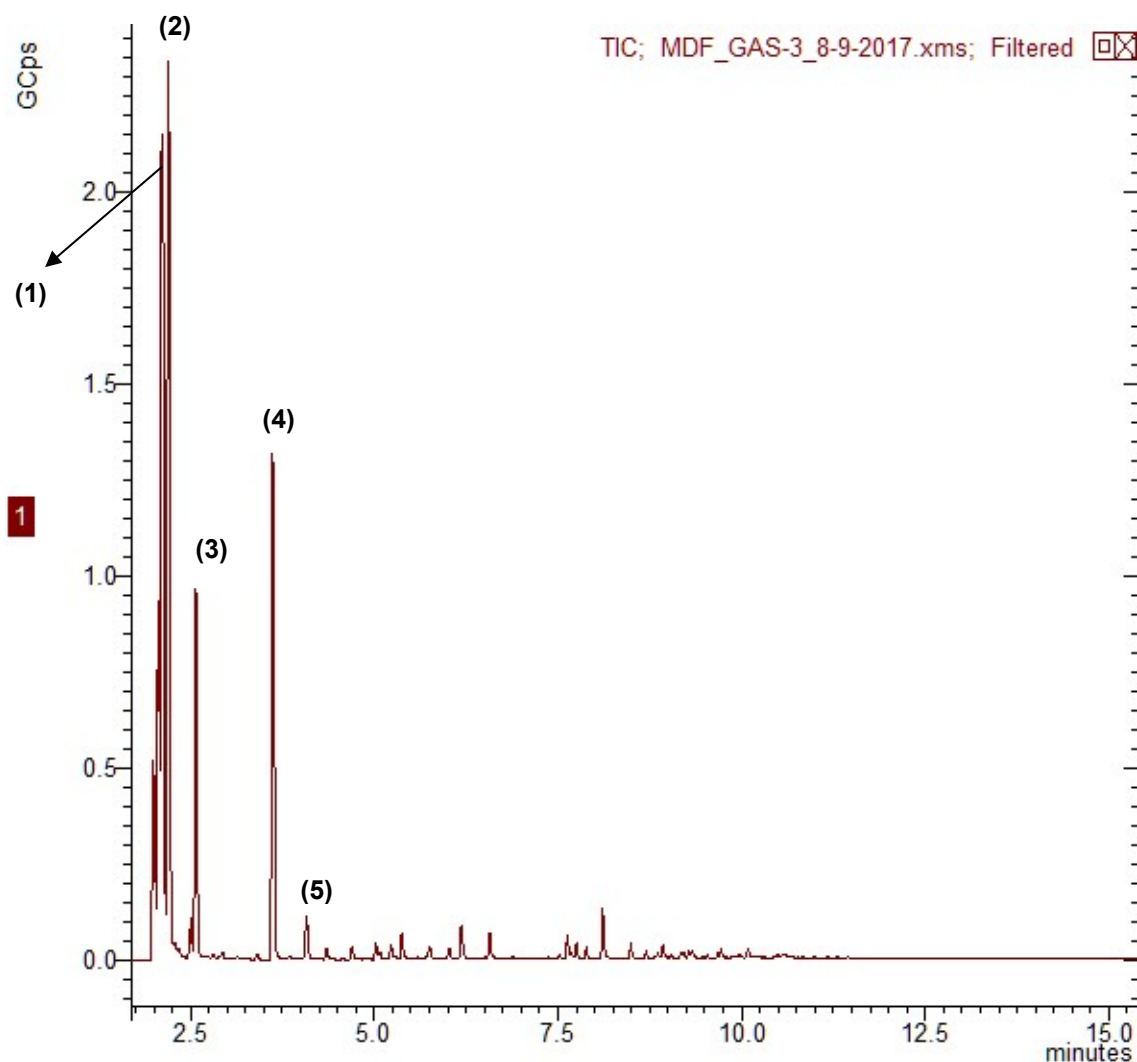


Figura 12: Cromatograma de íons totais da análise de MDF com gasolina. Injeção por *headspace* – Extração com solvente

Na análise da combinação de gasolina com MDF foi possível identificar alguns compostos por coleta direta (fig. 11), onde estes estão apresentados na Tabela 6 (pág.22).

No caso da análise por extração com solvente (fig. 12) encontrou-se além dos compostos identificados na Tabela 6, ciclobutanol, 2-butanol, 2-etoxipropano, 3,4-dimetil-2-pentanona, 4-metil-2-hexanona, etil benzeno, o-xileno e 1,2,3-trimetil benzeno. Para este conjunto, a análise por extração permitiu identificar mais compostos presentes na gasolina do que por coleta direta. Entretanto, os compostos com grupamento etoxi e o dioxano podem ser contaminações provenientes do solvente. Em ambas as análises apresentadas, não é possível afirmar a presença de gasolina nas amostras.

Tabela 6: Compostos principais identificados através dos métodos empregados na análise da combinação de MDF com gasolina

Nº	Compostos principais identificados através da coleta direta	Compostos principais identificados através da extração com solvente
(1)	metanol	etanol
(2)	etanol	1,2 dietoxietano
(3)	diclorometano	acetato de etila
(4)	acetato de etila	1,1 dietoxietano
(5)	1,2,3,5-tetrametil benzeno	2,4,5-trimetil-1,3-dioxano

c) Carpete + Gasolina

A seguir são mostrados os cromatogramas de íons totais resultantes da queima da combinação do carpete com gasolina.

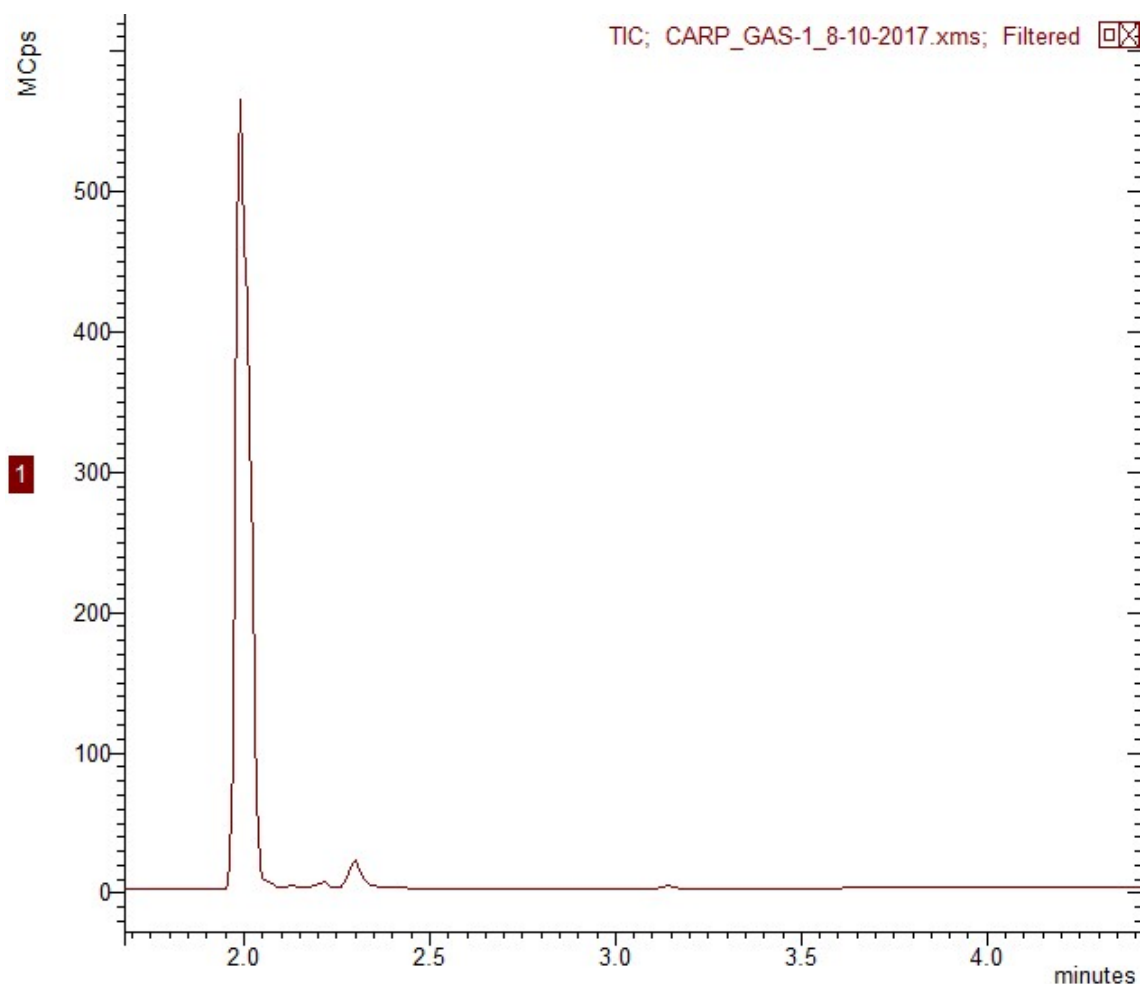


Figura 13: Cromatograma de íons totais da análise de carpete com gasolina. Injeção por *heaspace* - Coleta direta

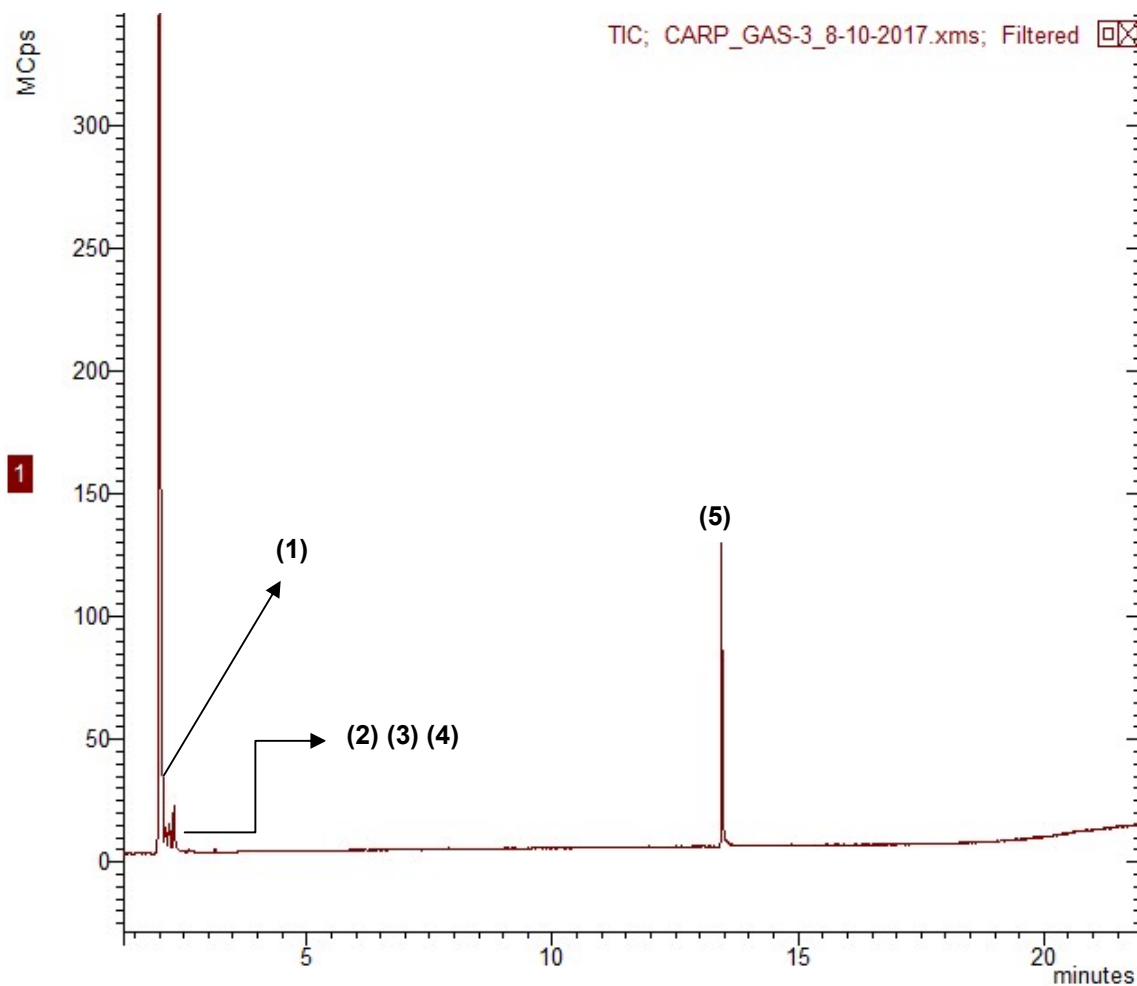


Figura 14: Cromatograma de íons totais da análise de carpete com gasolina. Injeção por *headspace* – Extração com solvente

No conjunto carpete com gasolina, apenas dois compostos foram identificados através da coleta direta, sendo estes 1,2-dietoxietano e diclorometano (fig. 13). Os compostos identificados através da extração com solvente estão apresentados na Tabela 7 (pág.24)

Na coleta direta, muito provavelmente, os compostos identificados são contaminação podendo ter vindo do cromatógrafo, enquanto que, na extração com solvente, os poucos compostos encontrados não podem evidenciar a presença de gasolina, sem contar a contaminação do próprio solvente. Provavelmente, o carpete utilizado no experimento não apresentava capacidade absorvedora o suficiente para armazenar resíduos não queimados da gasolina.

Tabela 7: Compostos Identificados através do método de extração com solvente na análise de carpete com gasolina

Nº	Compostos identificados na extração com solvente
(1)	metanol
(2)	etanol
(3)	2-butanol
(4)	diclorometano
(5)	butilato de hidrotolueno

Ao final destas análises, construiu-se uma tabela com o objetivo de mostrar a ocorrência dos compostos identificados na gasolina nos conjuntos matriz + combustível. Tais resultados são apresentados a seguir (Tabela 8).

Tabela 8: Ocorrência dos compostos identificados na gasolina nas combinações gasolina + matriz.

Compostos Identificados na Gasolina	Combinação Gasolina/Espuma	Combinação Gasolina/MDF	Combinação Gasolina/Carpete
etanol	X	X	X
2-metil butano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
pentano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
2-penteno	Não detectado	Não detectado	Não detectado
2,2-dimetil butano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
2,3-dimetil butano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
2,2,3-trimetil hexano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
hexano	X	Não detectado	Não detectado
3-metil-2-penteno	X	Não detectado	Não detectado
metil ciclopentano	X	Não detectado	Não detectado
1-metil ciclopenteno	Não detectado	Não detectado	Não detectado
3-metil hexano	X	Não detectado	Não detectado
1,3-dimetil ciclopentano	X	Não detectado	Não detectado
heptano	X	Não detectado	Não detectado
3-metil-3-hexeno	Não detectado	Não detectado	Não detectado
metil ciclo hexano	X	Não detectado	Não detectado
etil ciclopentano	X	Não detectado	Não detectado
1,2,4-trimetil ciclopentano	X	Não detectado	Não detectado
1,2,3-trimetil ciclopentano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
1- etil ciclopenteno	Não detectado	Não detectado	Não detectado
2,3-dimetil hexano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
2-metil heptano	X	Não detectado	Não detectado
tolueno	X	X	Não detectado
3-metil heptano	Não detectado	X	Não detectado
1,4-dimetil ciclo hexano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
octano	X	Não detectado	Não detectado
etil ciclo hexano	X	Não detectado	Não detectado
1,1,3-trimetil ciclohexano	X	Não detectado	Não detectado
etil benzeno	X	X	Não detectado
o-xileno	X	X	Não detectado
p-xileno	X	Não detectado	Não detectado
nonano	X	Não detectado	Não detectado
1-etil-2-metil benzeno	X	Não detectado	Não detectado
1,3,5-trimetil benzeno	Não detectado	Não detectado	Não detectado

V.2.3) Álcool (EHC)

Através de uma abordagem simples, a norma E1618 da ASTM classifica solventes oxigenados, onde o EHC está incluído, de uma forma bem geral. Segundo esta, em solventes oxigenados deve-se encontrar outros compostos oxigenados, bem como álcool's, ésteres e cetonas. Outros compostos principais também podem ser incluídos como xileno e tolueno. A Figura 15 apresenta o cromatograma de íons totais do EHC.

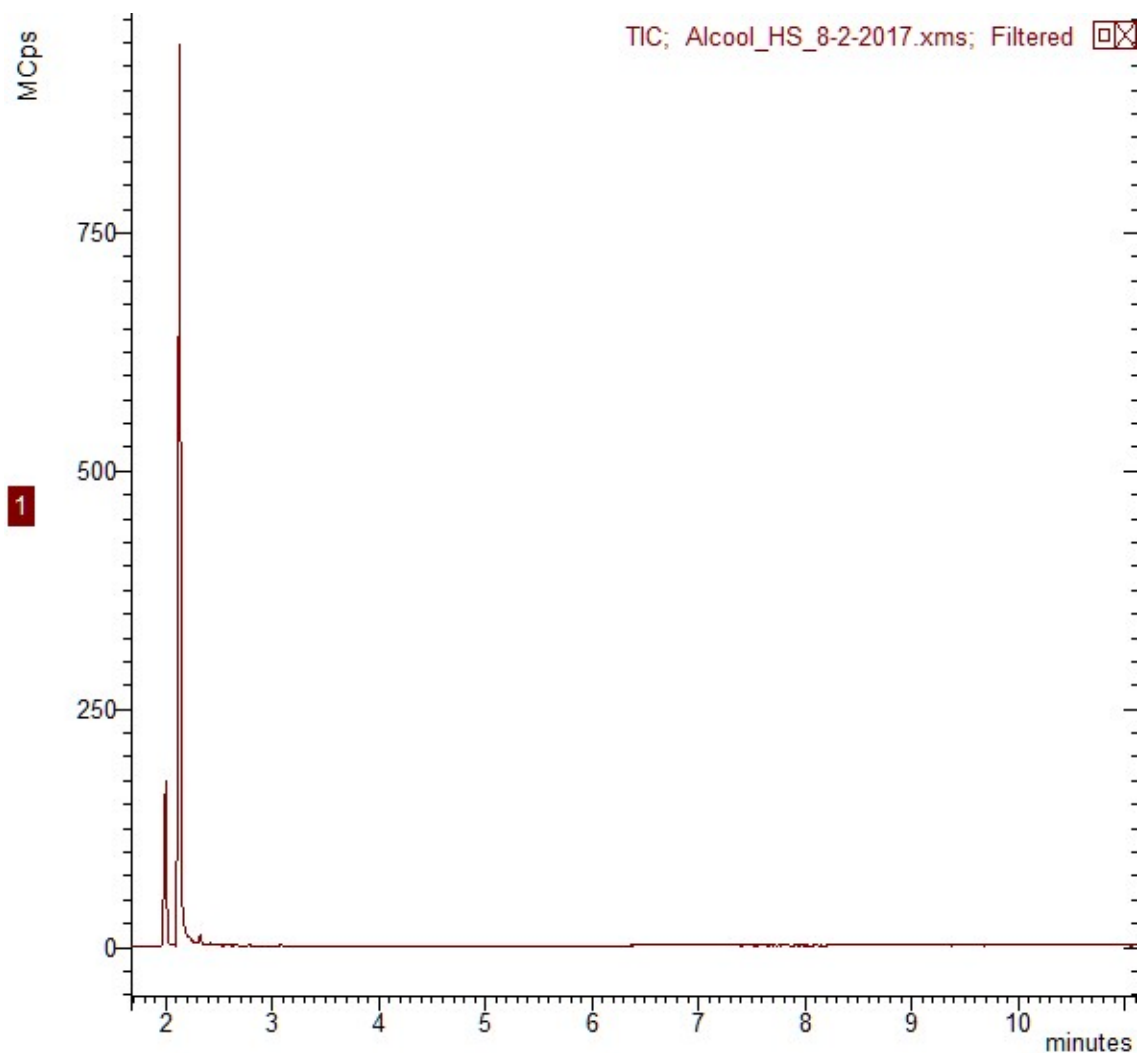


Figura 15: Etanol Hidratado Combustível (EHC) injetado por headspace

Ao se analisar esse cromatograma mais detalhadamente expandindo-se este, é possível a visualização de mais alguns picos. Tais picos foram identificados e são mostrados na Tabela 6.

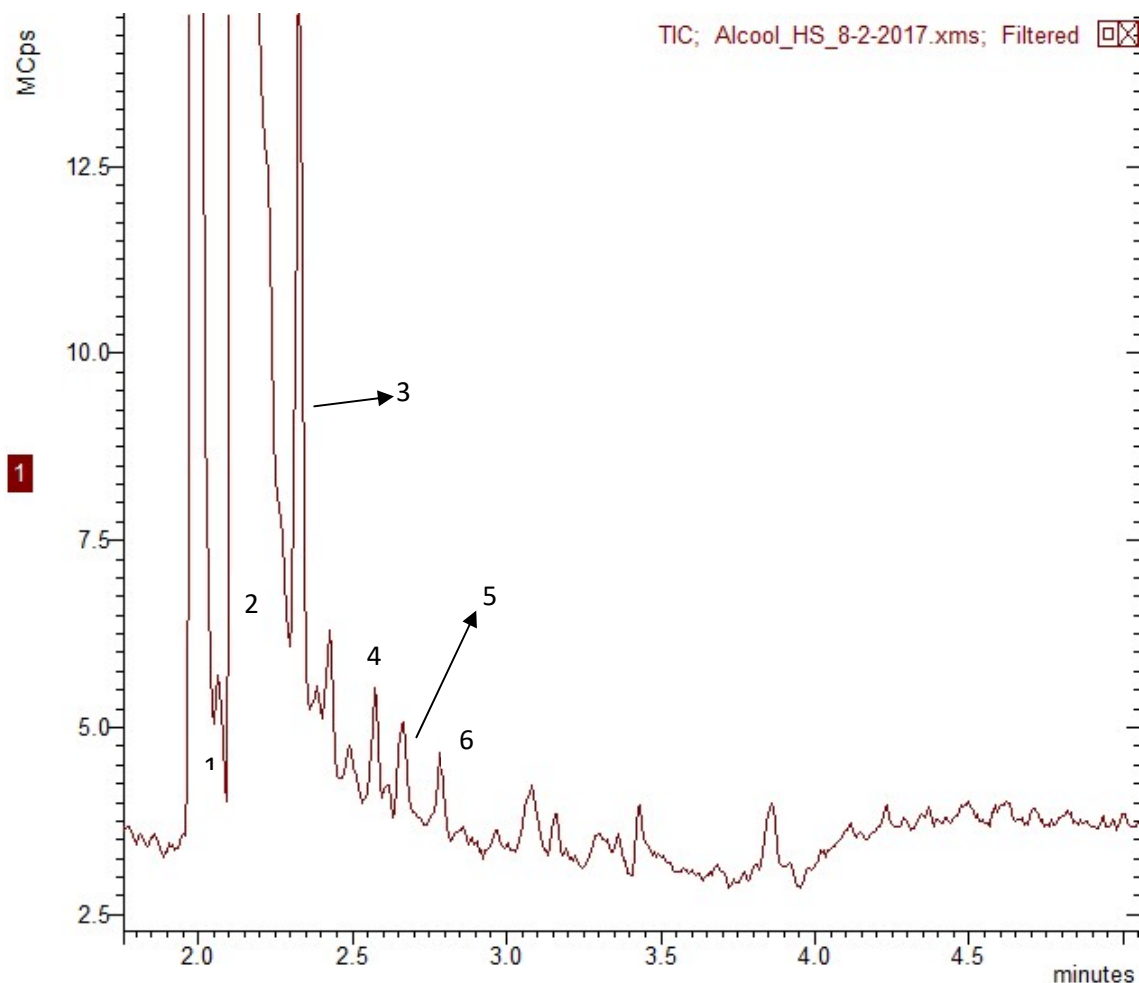


Figura 16: Cromatograma de íons totais do EHC expandido.

Tabela 9: Compostos identificados no EHC brasileiro

Nº	Composto
1	ciclobutanol
2	etanol
3	diclorometano
4	hexano
5	acetato de etila
6	metil ciclopentano

Somente a presença do etanol não é o suficiente para se determinar que o combustível seja de fato o EHC, pois outros compostos também fazem parte deste líquido inflamável. A presença do diclorometano pode ser proveniente de alguma contaminação. Infelizmente, alguns picos não foram identificados pela biblioteca de dados. As presenças do alcano e do cicloalcano evidenciam a diferença do EHC brasileiro do EHC americano, segundo os padrões estabelecidos pela norma.

V.2.4) Análise do EHC com as matrizes

a) Espuma + EHC

A seguir são mostrados os cromatogramas de íons totais resultantes da queima da combinação de espuma com EHC.

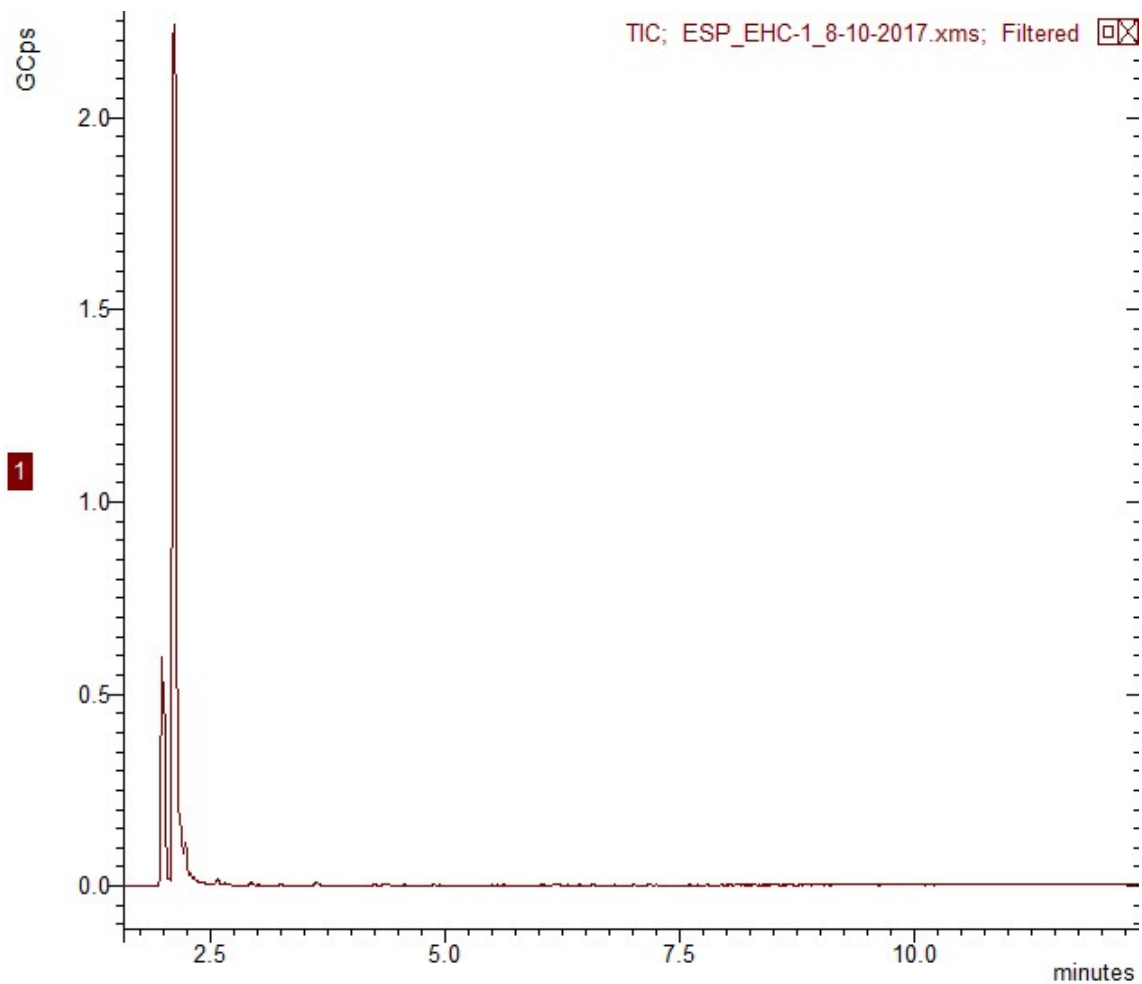


Figura 17: Cromatograma de íons totais da análise de espuma com EHC. Injeção por *heaspace* - Coleta direta

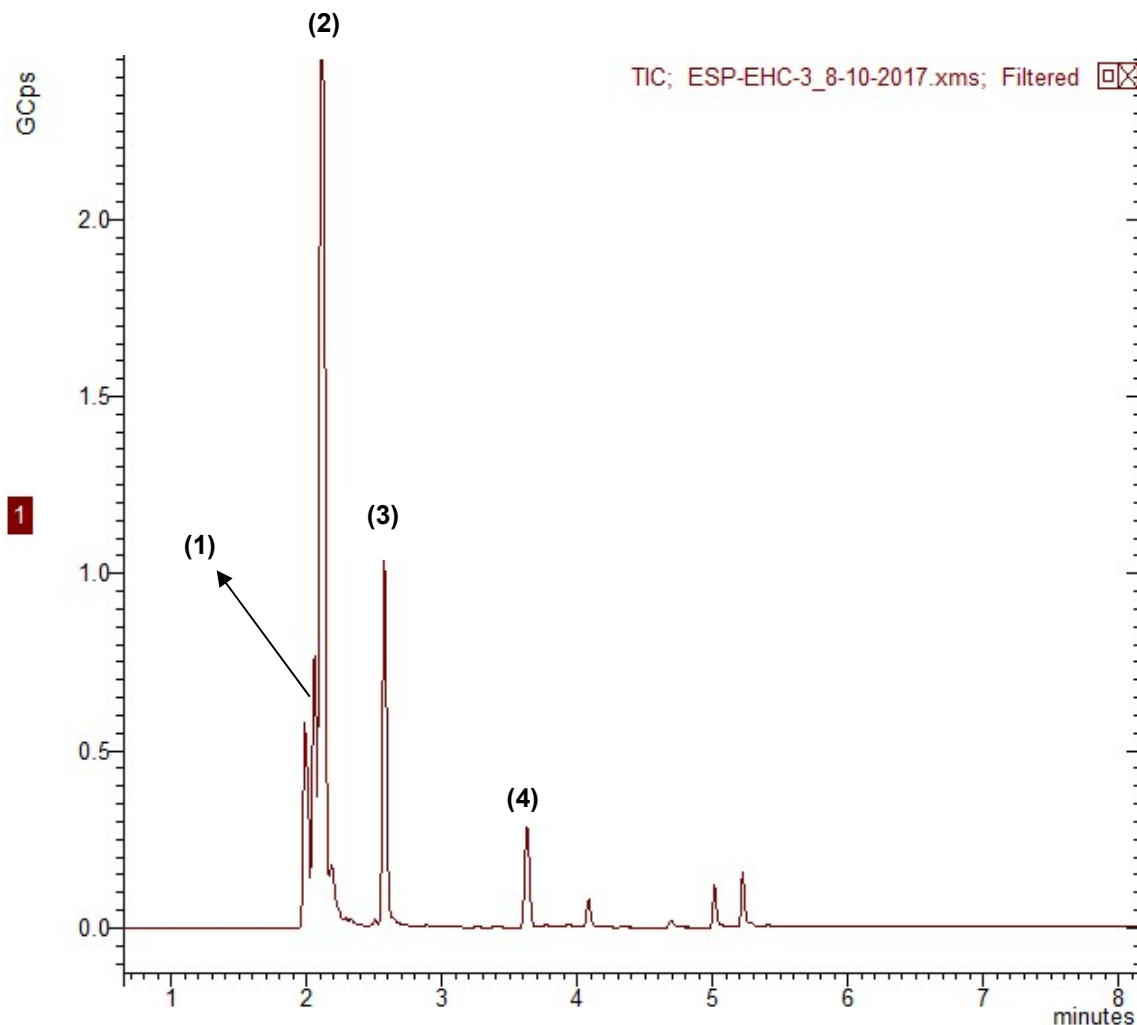


Figura 18: Cromatograma de íons totais da análise de espuma com EHC. Injeção por *heaspace* – Extração com solvente

Na análise de espuma com EHC sem e com extração foram encontrados compostos presentes no EHC, sendo estes etanol e acetato de etila. Na extração com solvente, os compostos identificados se encontram na Tabela 10 (pág.10). Além destes foi possível identificar também o 2-etoxi-propano que juntamente com o 2,4,5-trimetil-1,3-dioxano pode ser, provavelmente, contaminação do solvente ou do cromatógrafo.

Mesmo tendo-se encontrado 2 compostos do EHC, não é possível confirmar a presença do etanol combustível, com a possibilidade de que este seja também etanol comercial. Outros compostos presentes na Tabela 6 deveriam ter sido identificados.

Tabela 10: Compostos identificados através da extração com solvente na análise de espuma com EHC

N°	Compostos identificados através da extração com solvente
(1)	acetaldéido
(2)	etanol
(3)	acetato de etila
(4)	2,4,5-trimetil-1,3-dioxano

b) MDF + EHC

A seguir são mostrados os cromatogramas de íons totais resultantes da queima da combinação de MDF com EHC.

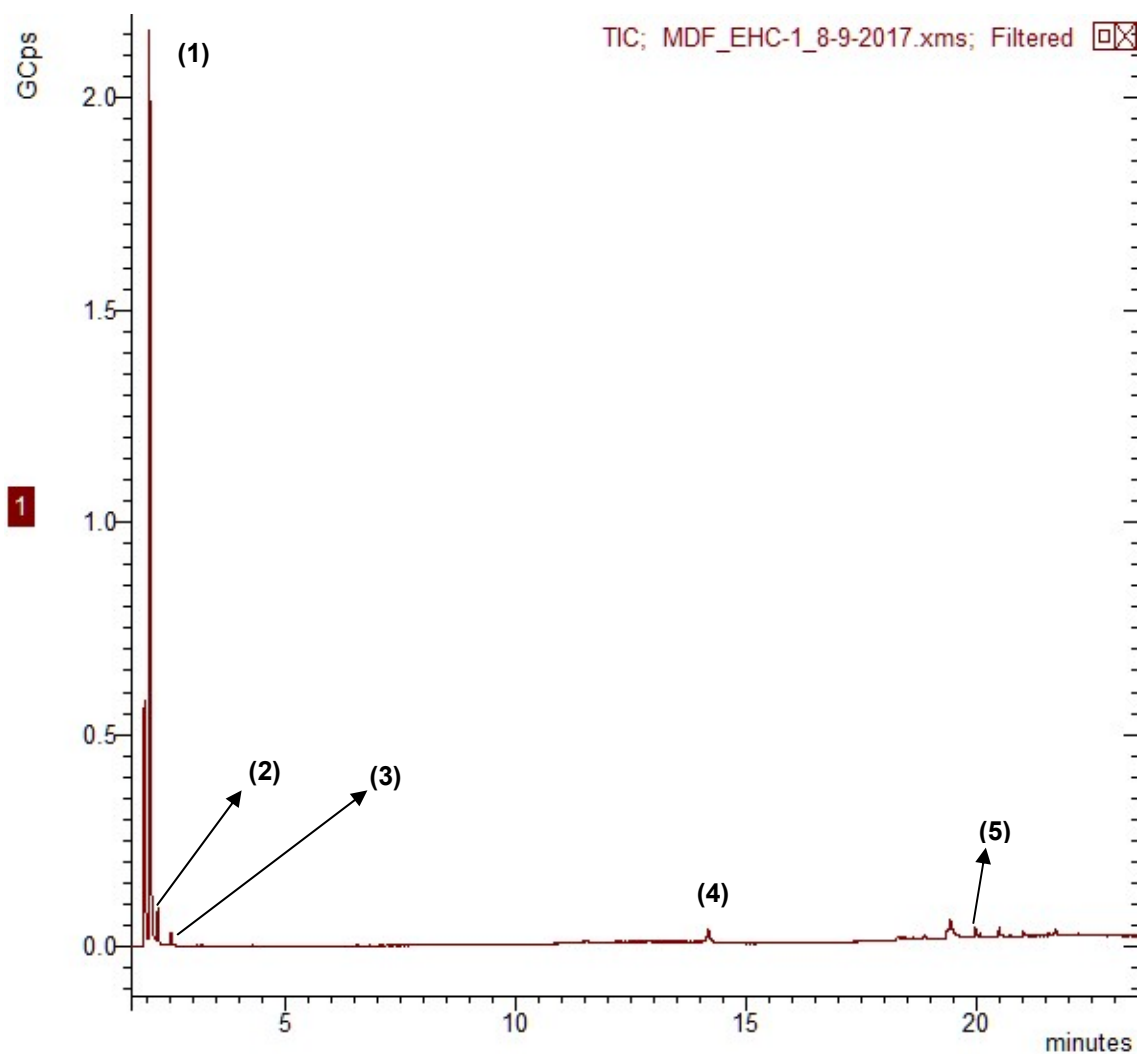


Figura 19: Cromatograma de íons totais da análise de MDF com EHC. Injeção por *heapspace* - Coleta direta

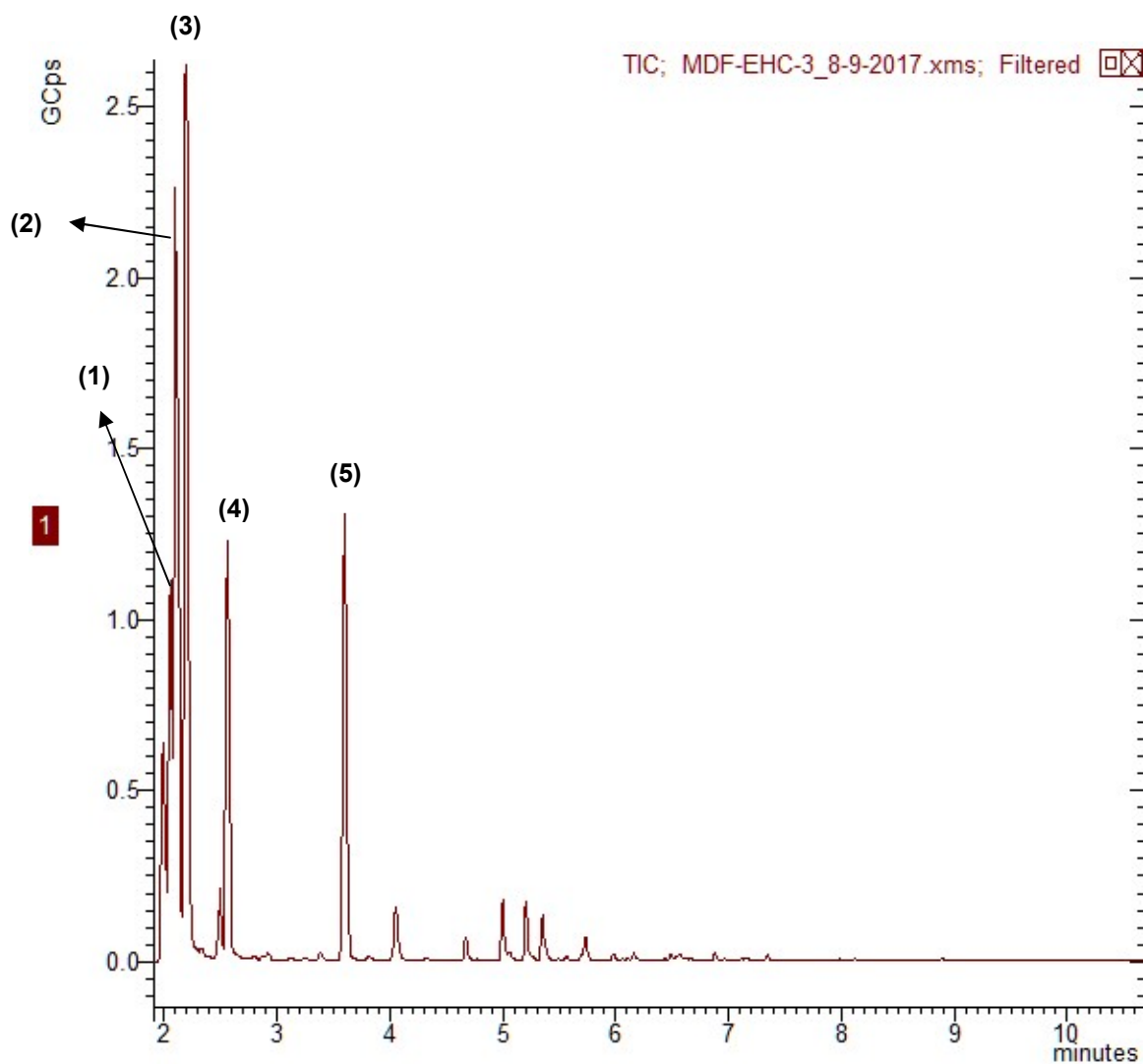


Figura 20: Cromatograma de íons totais da análise de MDF com EHC. Injeção por *heaspace* – Extração com solvente

Na análise de MDF com EHC foi possível identificar os seguintes compostos que estão apresentados na Tabela 11 (pág.32)

Além dos apresentados na Tabela 11, foi possível identificar por extração com solvente (fig. 20): 2-butanol, benzeno e cetonas. Ao se analisar os resultados, observa-se que nenhum dos métodos permitiu a identificação do etanol combustível, podendo ser também etanol comercial. Poucos compostos do EHC foram identificados e houve contaminação tanto na coleta direta como por extração com solvente. Portanto, não se pode confirmar a presença de EHC neste conjunto.

Tabela 11: Compostos identificados através dos métodos empregados na análise de MDF com EHC

N°	Compostos identificados através da coleta direta	Compostos identificados através da extração com solvente
(1)	etanol	acetaldeído
(2)	diclorometano	etanol
(3)	acetato de etila	éter etílico
(4)	dietil ftalato	acetato de etila
(5)	heptacosano	1,1-dietoxietano

c) Carpete + EHC

A seguir são mostrados os cromatogramas de íons totais resultantes da queima da combinação do carpete com EHC.

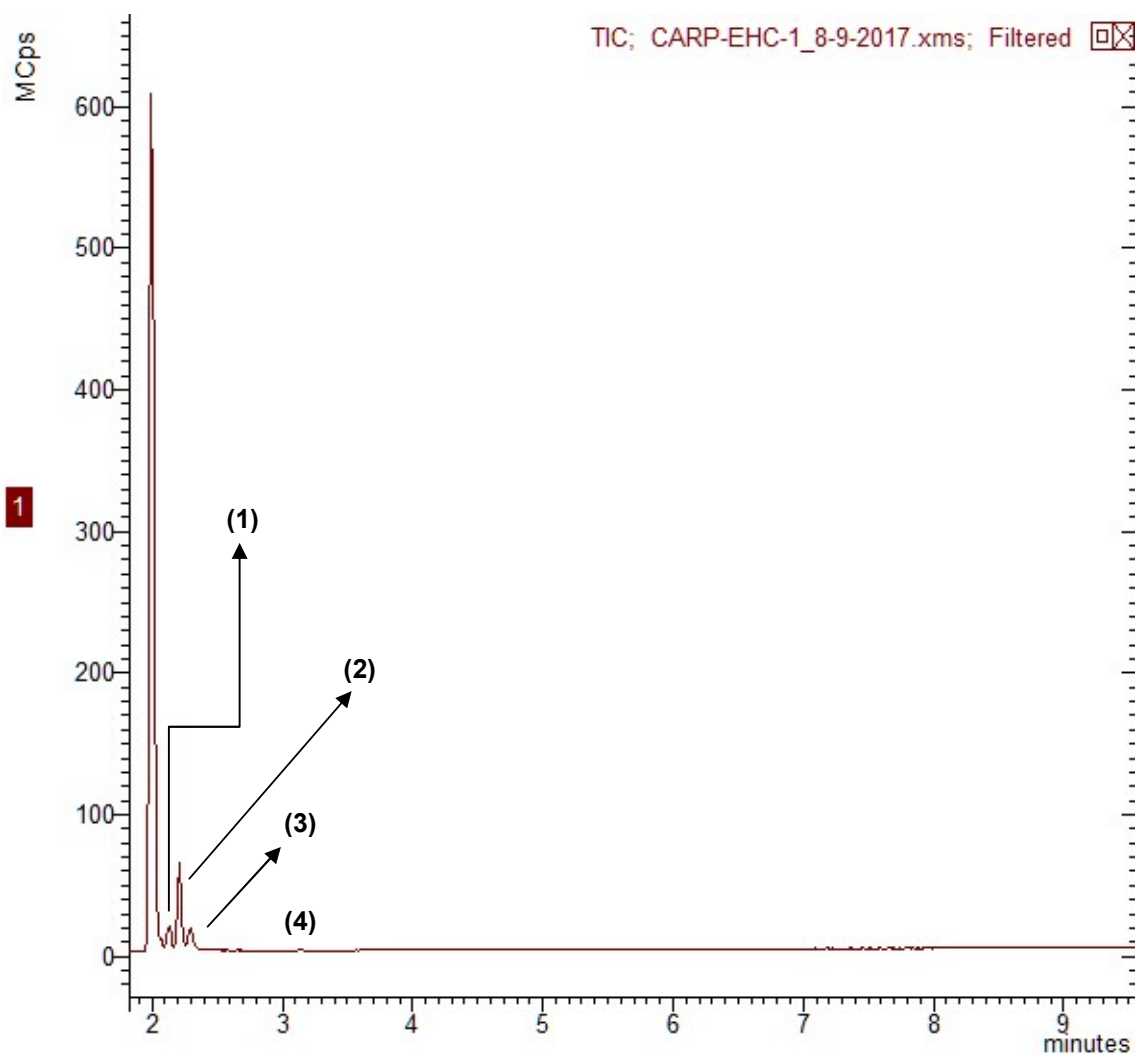


Figura 21: Cromatograma de íons totais da análise de carpete com EHC. Injeção por *heaspace* - Coleta direta

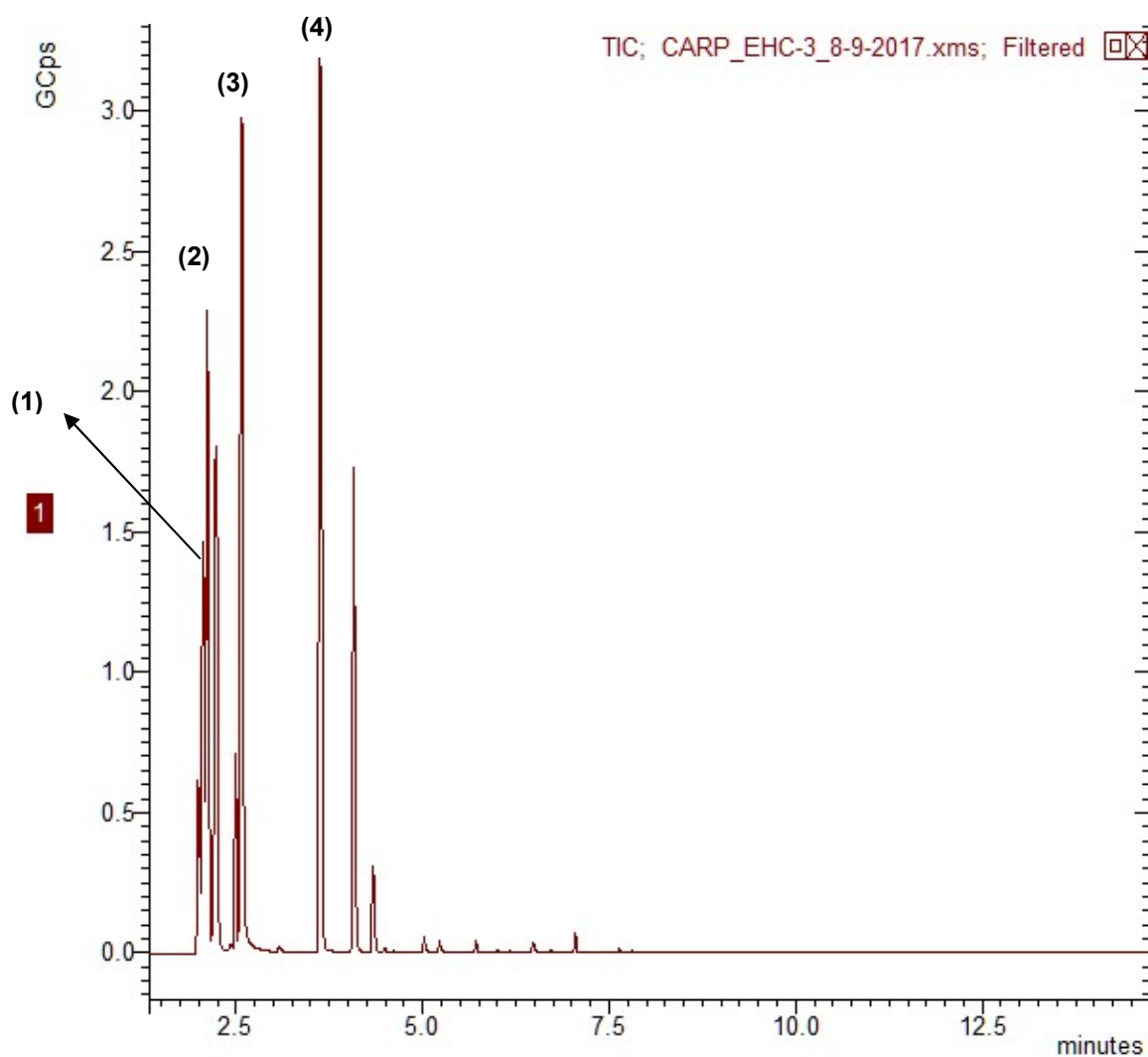


Figura 22: Cromatograma de íons totais da análise de carpete com EHC. Injeção por *heaspace* – Extração com solvente

Na combinação de carpete com EHC identificou-se-se os compostos apresentados na Tabela 12 (pág. 34), tanto para a metodologia de coleta direta como para a extração com solvente Além dos comostos identificados na Tabela 12 foi possível identificar por extração com solvente (fig. 22): ácido fórmico e 2-butanona.

Diante destes resultados, é possível observar que nenhuma das duas metodologias empregadas foram suficientes para comprovar a presença de EHC na amostra. Houve muita contaminação e compostos presentes no EHC não foram identificados na análise, com exceção de etanol e acetato de etila, porém a mera presença destes compostos não é suficiente para confirmar a presença de EHC. Com o alto pico de etanol é possível que esta seja também de origem comercial.

Tabela 12: Compostos identificados através das metodologias empregadas na análise de carpete com EHC

Nº	Compostos identificados através da coleta direta	Compostos identificados através da extração com solvente
(1)	etanol	acetaldeído
(2)	1,2- dietoxietano	etanol
(3)	diclorometano	acetato de etila
(4)	2,2,3,3 tetrametilbutano	2,4,5- trimetil-1,3-dioxano

V.2.5) Óleo Diesel

O Óleo Diesel, de acordo com a norma, faz parte dos destilados pesados de petróleo. Em geral, apresentam padrão predominante associado à série homóloga de n-alcanos numa distribuição Gaussiana de picos. Cicloalcanos e aromáticos também estão presentes, porém em menor quantidade que os n-alcanos. Anéis aromáticos condensados podem estar presentes, baseando-se na faixa de ponto de ebulição e espalhamento de pico. Compostos isoparafínicos também devem estar presentes. A figura 23 mostra um exemplo de um cromatograma padrão de óleo diesel. A tabela 13 apresenta alguns compostos que podem ser encontrados em destilados pesados de petróleo geral.

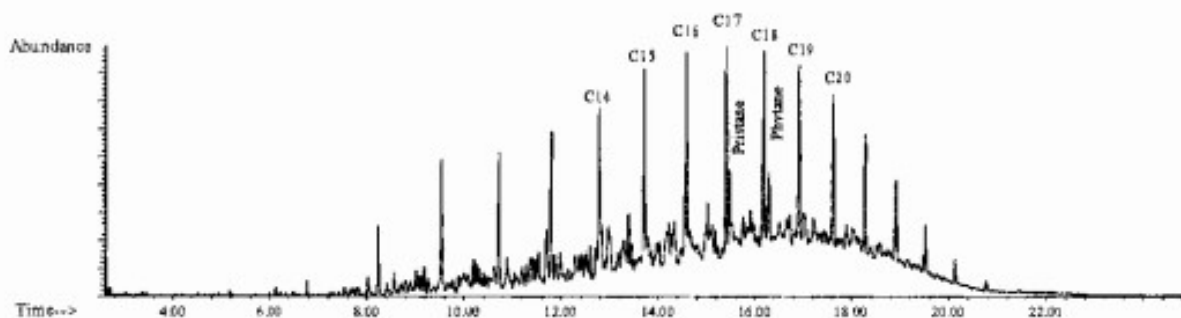


Figura 23: Exemplo de cromatograma de íons totais de destilados pesados de petróleo, apresentado pela ASTM E1618.

Tabela 13: Compostos alvo de destilados pesados de petróleo (ASTM E1618-10)

Composto	CAS Number
decano	124-18-5
n-butilciclo hexano	1678-93-9
trans-decalino	493-02-7
undecano	1120-21-4
1,2,3,5-tetrametilbenzeno	527-53-7
n-pentilciclo hexano	4292-92-6
dodecano	112-40-3
n-hexilciclo hexano	4292-75-5
2-metilnaftaleno	91-57-6
1-metilnaftaleno	90-12-0
tridecano	629-50-5
n-heptilciclo hexano	005617-41-4
1,3-dimetilnaftaleno	575-41-7
tetradecano	629-59-4
n-octilciclo hexano	1795-15-9
2,3,5-trimetilnaftaleno	2245-38-7
pentadecano	629-62-9
n-nonilciclo hexano	2883-02-5
hexadecano	544-76-3
heptadecano	629-78-7
pristano	1921-70-6
octadecano	593-45-3
fitano	638-36-8
nonadecano	629-92-5
eicosano	112-95-8
heneicosano	629-94-7

As figuras 24, 25 e 26 (páginas 33, 34 e 35), apresentam de maneira geral e expandida o cromatograma de íons totais que foi obtido do óleo diesel por injeção com headspace. Os compostos identificados são mostrados na tabela 14 (pág. 36).

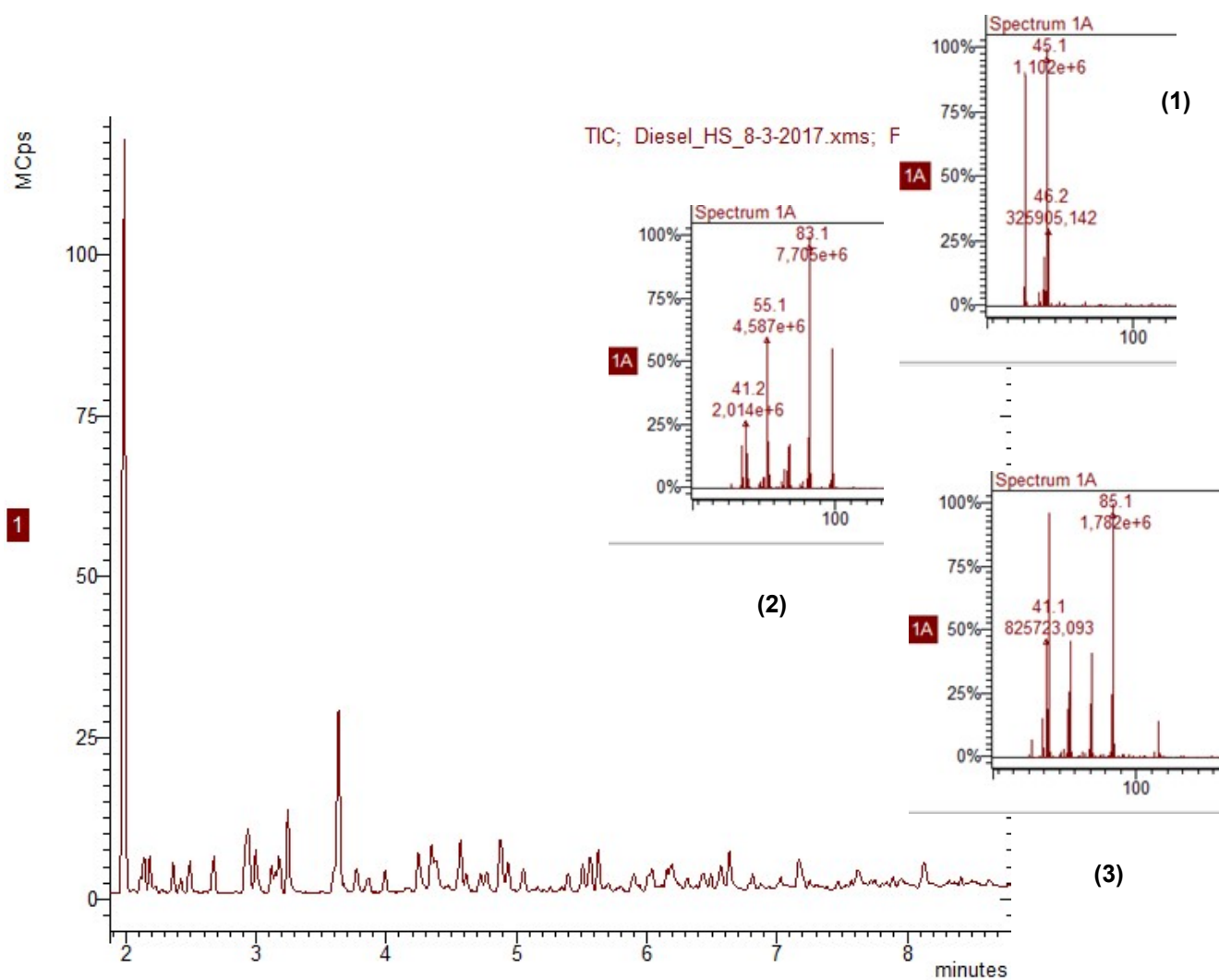


Figura 24: Óleo Diesel injetado por headspace e alguns exemplos de picos de compostos identificados, sendo (1)-etanol, (2)-metil ciclo hexano e (3) octano.

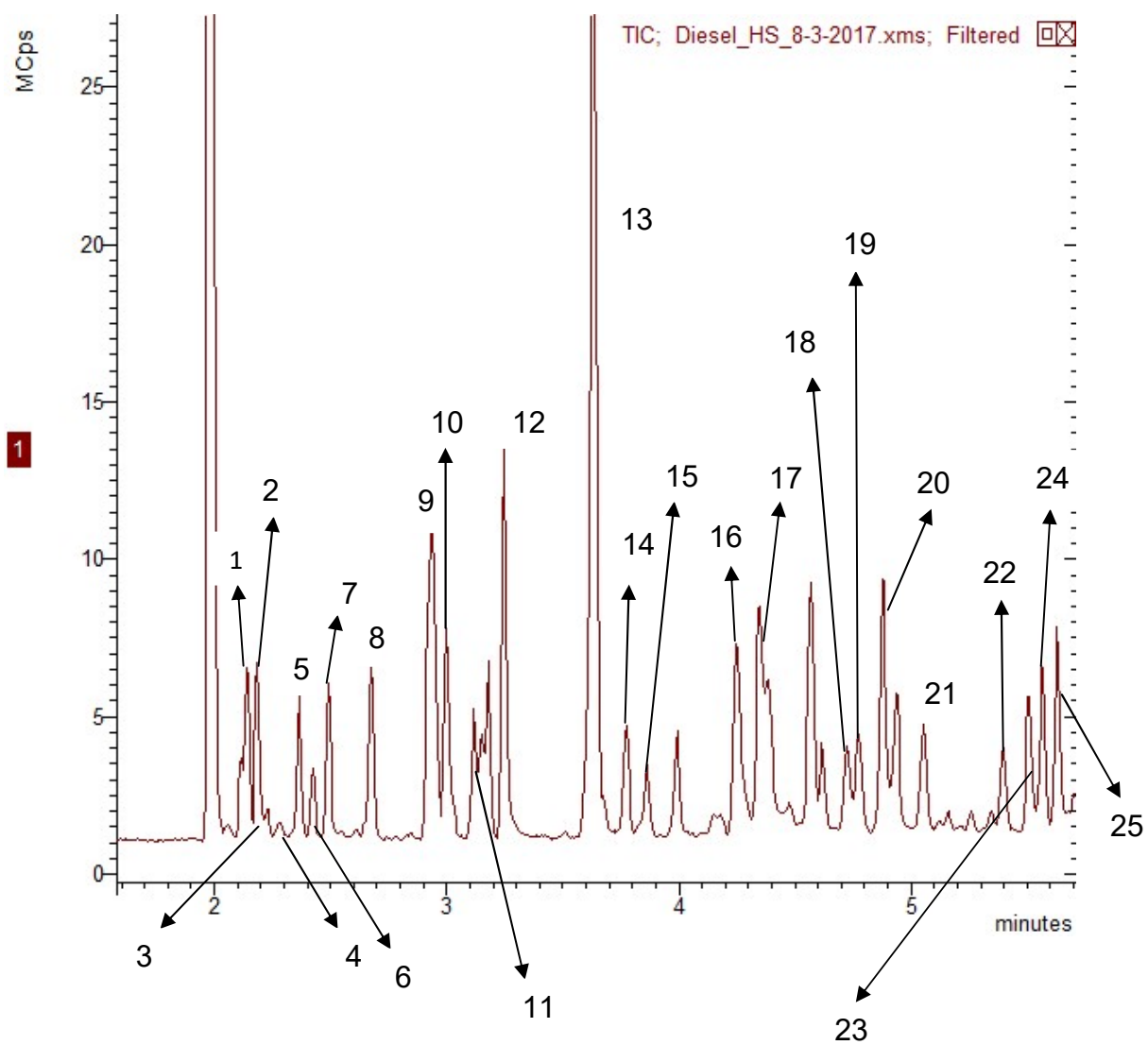


Figura 25: Expansão do cromatograma de íons totais do diesel – Parte inicial.

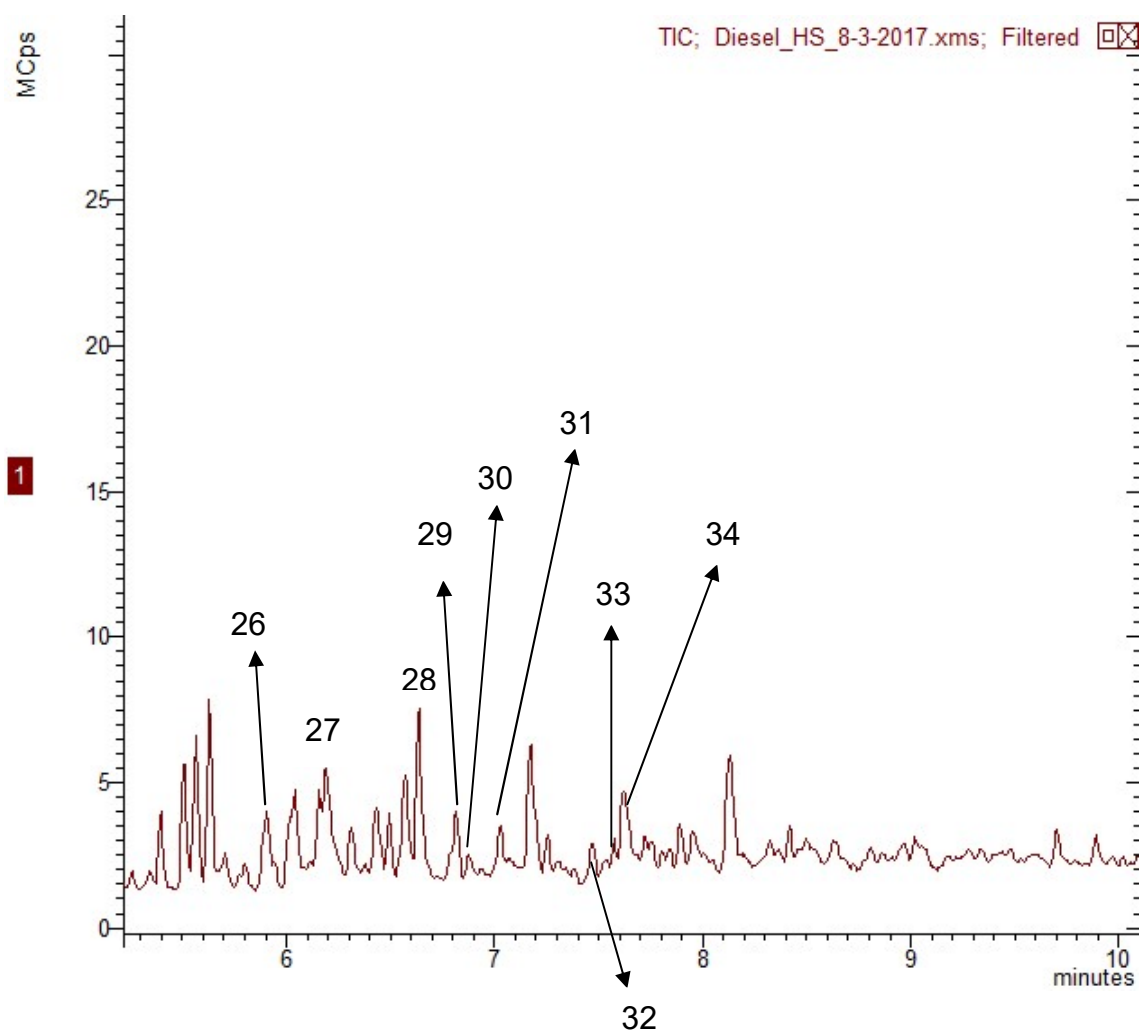


Figura 26: Expansão do cromatograma de íons totais do diesel – Parte final.

Tabela 14: Compostos identificados no óleo diesel brasileiro

Nº	Composto
1	etanol
2	2-metil butano
3	pentano
4	1,2-dimetil ciclopropano
5	2,3-dimetil butano
6	2,2,3-trimetil hexano
7	hexano
8	metil ciclopentano
9	Ciclo hexano
10	3-metil hexano
11	1,3-dimetil ciclopentano
12	heptano
13	metil ciclo hexano
14	etil ciclopentano
15	1,2,4-trimetil ciclopentano
16	2-metil heptano
17	tolueno
18	metil ciclo heptano
19	1,2-dimetil ciclo hexano
20	octano
21	1,4-dimetil ciclo hexano
22	2,6-dimetil decano
23	metil ciclo octano
24	etil ciclo hexano
25	1,1,3-trimetil ciclo hexano
26	1,2,4-trimetil ciclo hexano
27	6-metil undecano
28	p-xileno
29	1,2,3-trimetil ciclo hexano
30	1-etil-3-metil ciclo hexano
31	1,3-dimetil benzeno
32	nonano
33	1-etil-4-metil ciclo hexano
34	3-etil-2-metil heptano

Como é possível observar, nenhum dos compostos identificados se encontram na lista dos compostos alvo para esse tipo de combustível e os perfis cromatográficos não são semelhantes. Dos 34 compostos identificados, apenas 5 são alcanos normais. A maioria dos compostos foram alcanos ramificados e apenas 3 compostos aromáticos foram encontrados. Portanto, o óleo diesel, em comparação com a norma, apresenta discrepâncias bastante significativas, sendo necessária uma caracterização para o diesel nacional.

V.2.6) Análise do Óleo Diesel com as matrizes

a) Espuma + Diesel

A seguir são mostrados os cromatogramas de íons totais resultantes da queima da combinação da espuma com diesel.

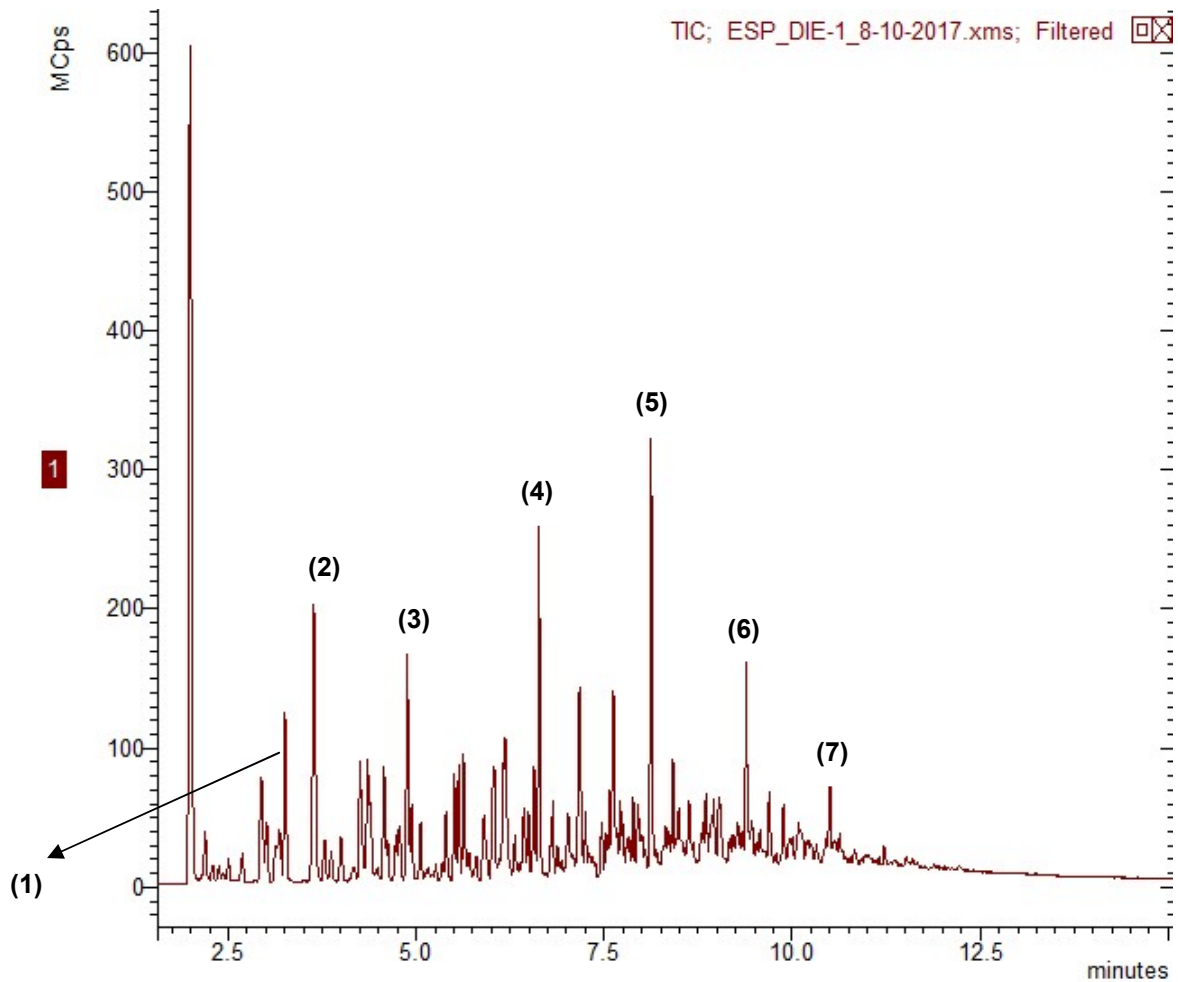


Figura 27: Cromatograma de íons totais da análise de espuma com diesel. Injeção por *heaspace* - Coleta direta

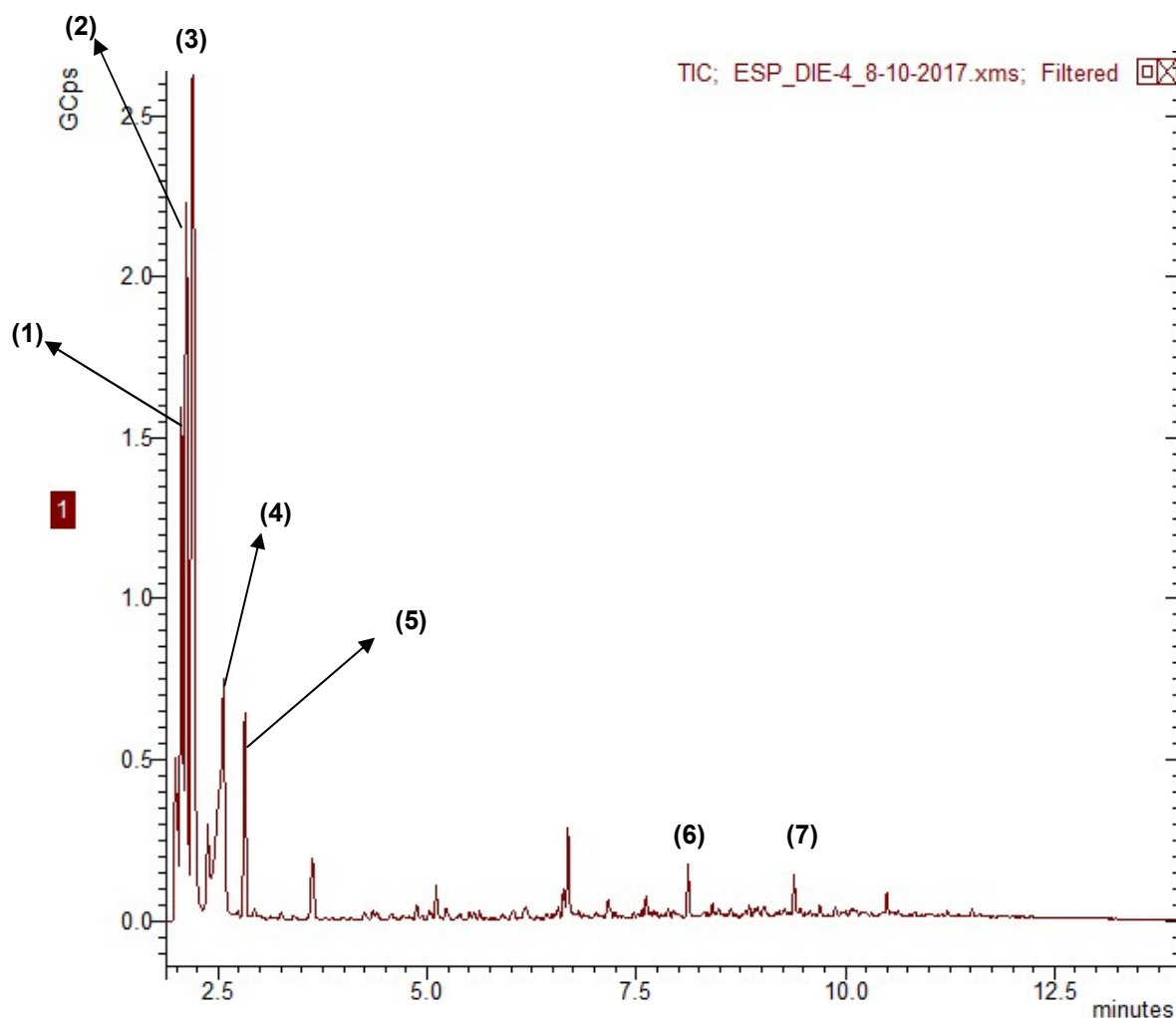


Figura 28: Cromatograma de íons totais da análise de espuma com diesel. Injeção por *heaspace* – Extração com solvente

Na análise de espuma com diesel foram identificados alguns compostos, sendo estes apresentados na Tabela 15, além de diclorometano, hexano, metil ciclopentano, 3-metil hexano, etil ciclopentano, 2-metil-heptano, tolueno, p-xileno, metil ciclooctano, decano, undecano, entre outros, por coleta direta e 1,1 dietoxi etano e uns poucos que podem fazer parte da amostra, sendo estes, etanol, octano, dodecano e tetradecano por extração com solvente. Na análise por extração foram identificados alguns compostos contaminantes provavelmente provenientes do solvente utilizado. Neste caso, apenas a análise com coleta direta foi a satisfatória para determinação de óleo diesel na matriz.

Tabela 15: Compostos identificados através das metodologias empregadas na análise de espuma com diesel

Nº	Compostos identificados através da coleta direta	Compostos identificados através da extração por solvente
(1)	heptano	ciclobutanol
(2)	metil ciclo hexano	etanol
(3)	octano	1,2 dietoxietano
(4)	nonano	ácido acético
(5)	3,5-dimetil-octano	2-metil-1,3-dioxano
(6)	dodecano	decano
(7)	tetradecano	undecano

b) MDF + Diesel

A seguir são mostrados os cromatogramas de íons totais resultantes da queima da combinação do MDF com diesel.

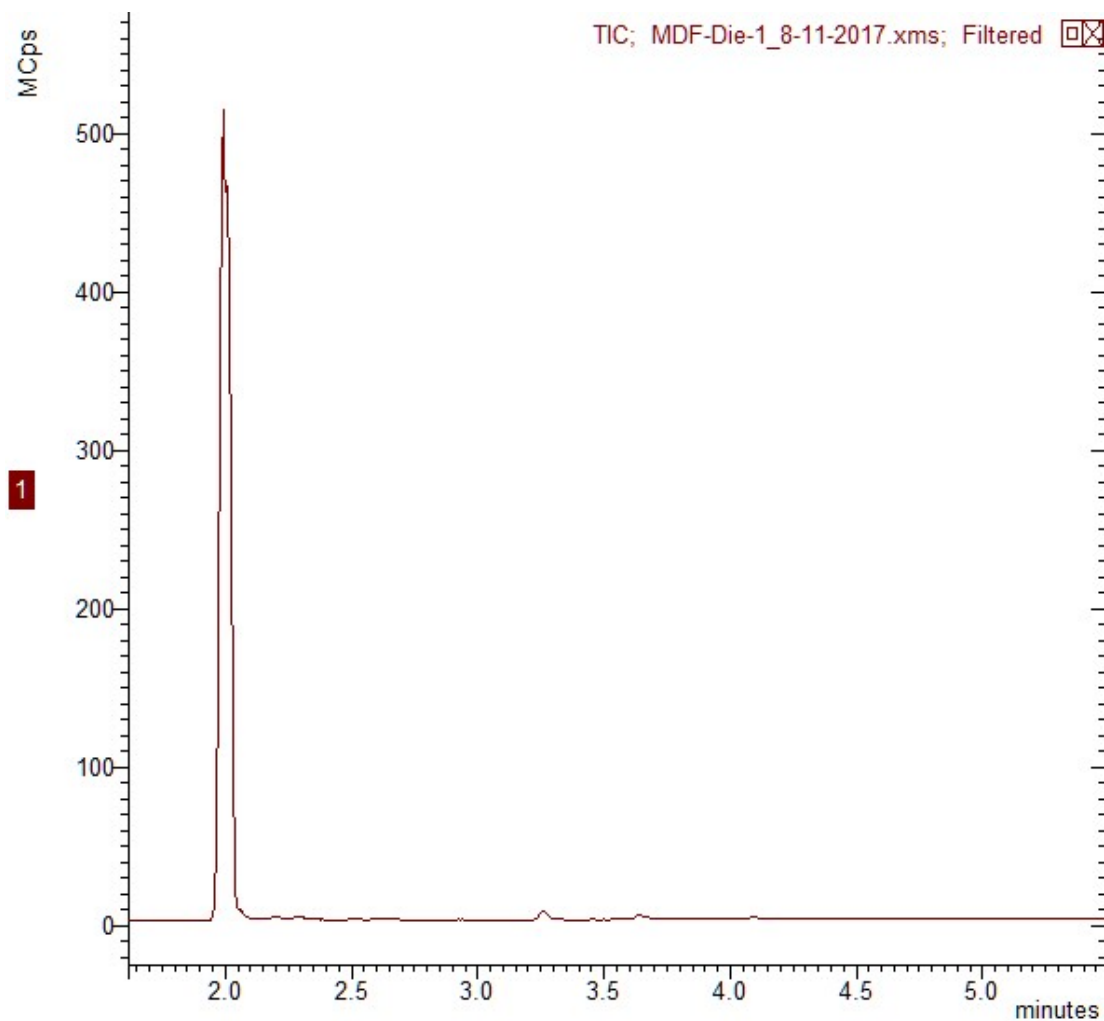


Figura 29: Cromatograma de íons totais da análise de MDF com diesel. Injeção por *heaspace* - Coleta direta

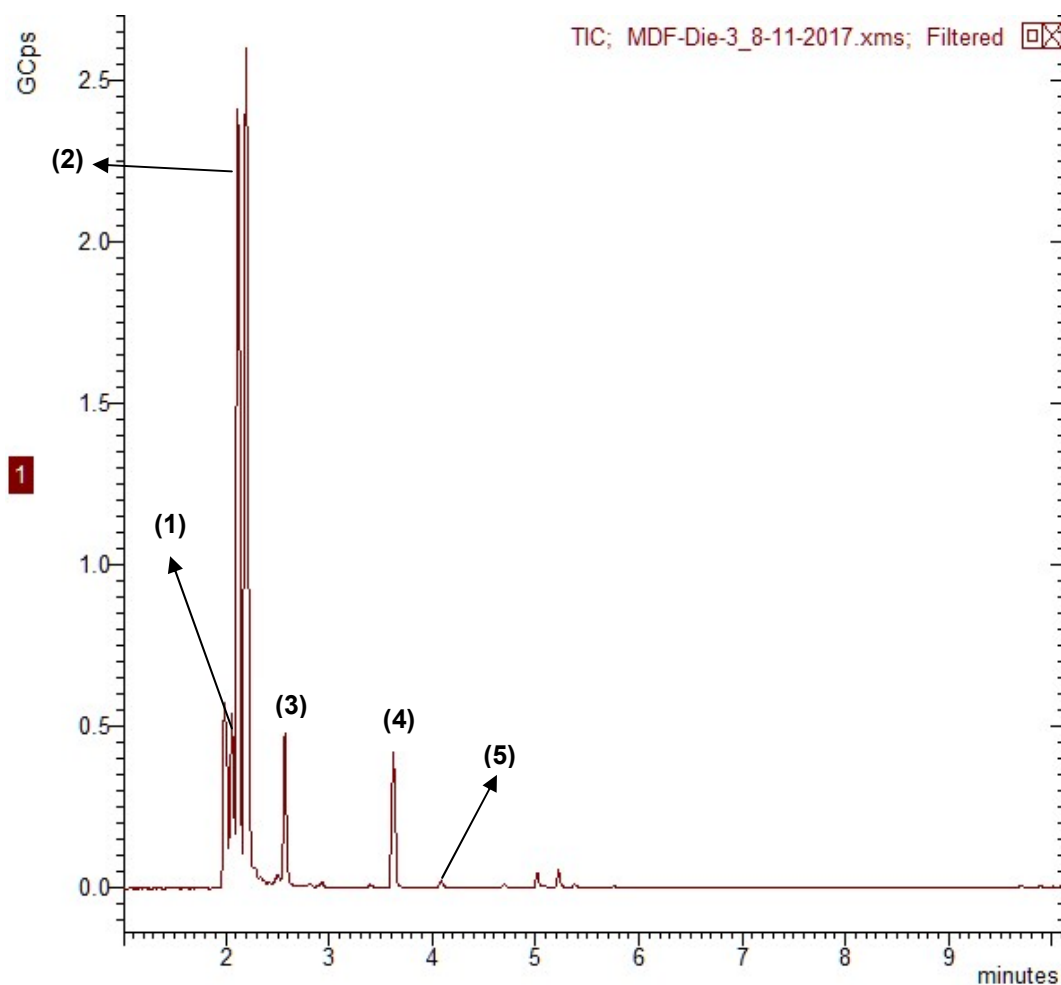


Figura 30: Cromatograma de íons totais da análise de MDF com diesel. Injeção por *heaspace* – Extração com solvente

No cromatograma de íons totais do MDF com Diesel com coleta direta, representado na figura 29 foram identificados apenas 3 compostos, sendo estes diclorometano, heptano e 2,4,5-trimetil 1,3-dioxolano.

Na análise por extração com solvente foram identificados os compostos que são apresentados na Tabela 16. Além destes identificou-se também o 2-butanol. Alguns destes não fazem parte do combustível, podendo ser provenientes do solvente utilizado para se realizar a extração. Em ambos os conjuntos, observa-se a presença de compostos contaminantes não podendo-se confirmar a presença de diesel.

Tabela 16: Compostos identificados através da metodologia de extração com solvente na análise de MDF com diesel

Nº	Compostos identificados através da extração com solvente
(1)	acetaldeído
(2)	etanol
(3)	acetato de etila
(4)	1,1 dietoxietano
(5)	2,4,5-trimetil-1,3-dioxano

c) Carpete + Diesel

A seguir são mostrados os cromatogramas de íons totais resultantes da queima da combinação do carpete com diesel.

Na figura 31, tem-se o cromatograma de íons totais da análise de carpete com diesel sem extração. É possível se observar duas regiões bastante distintas. Na primeira foi possível a identificação de dois compostos, sendo estes 1,2 dietoxietano e diclorometano. A região complexa do meio é expandida na figura 32, sendo mostrada em maiores detalhes.

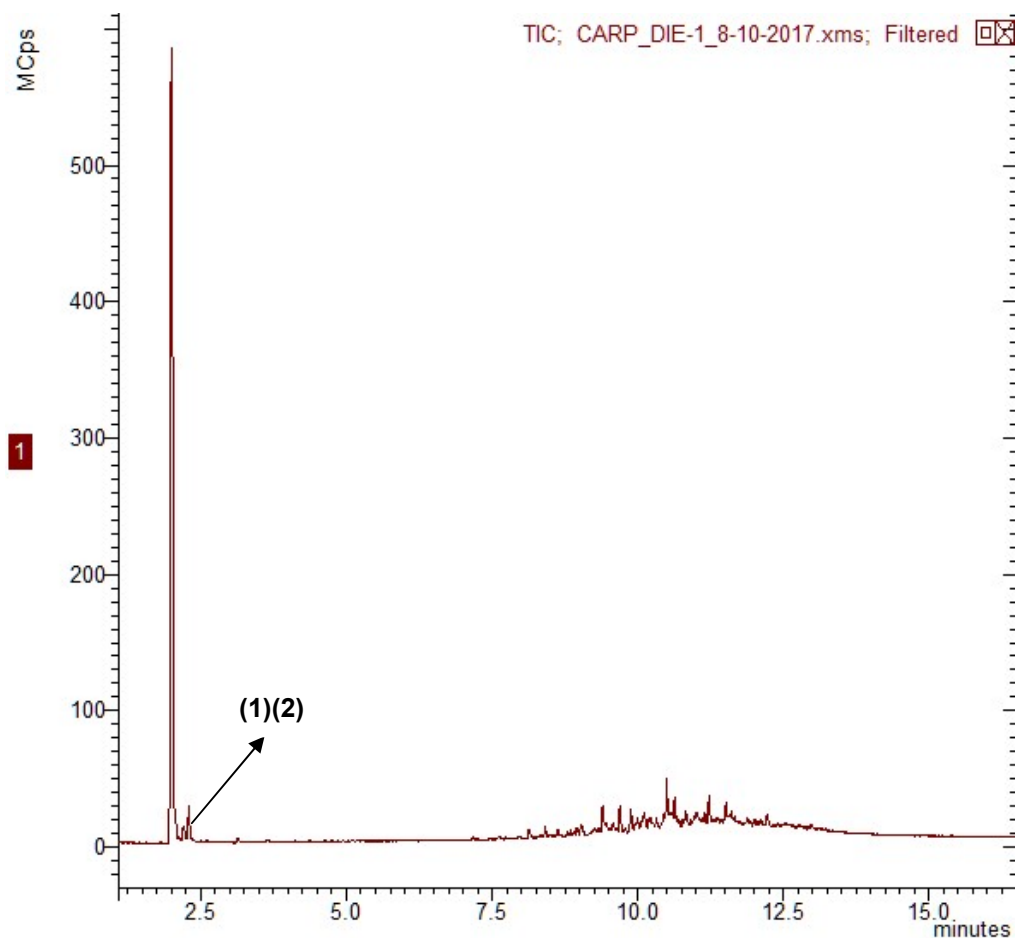


Figura 31: Cromatograma de íons totais da análise de carpete com diesel. Injeção por *heaspace* - Coleta direta

No cromatograma da figura 32 foi possível a identificação de vários compostos que estão dispostos na Tabela 17 (pág.46). Embora esses compostos não tenham sido identificados no cromatograma do diesel é bem razoável pensar que esses compostos possam fazer parte de sua constituição pelos tipos destes compostos serem condizentes com destilados pesados de petróleo, visto que dois destes compostos (tetradecano e nonadecano) estão citados na tabela de compostos alvo de destilados pesados apresentados pela norma (tabela 7, pág. 32). É válido observar também que essa região complexa apresenta o formato de uma região Gaussiana, bem como também é previsto pela norma.

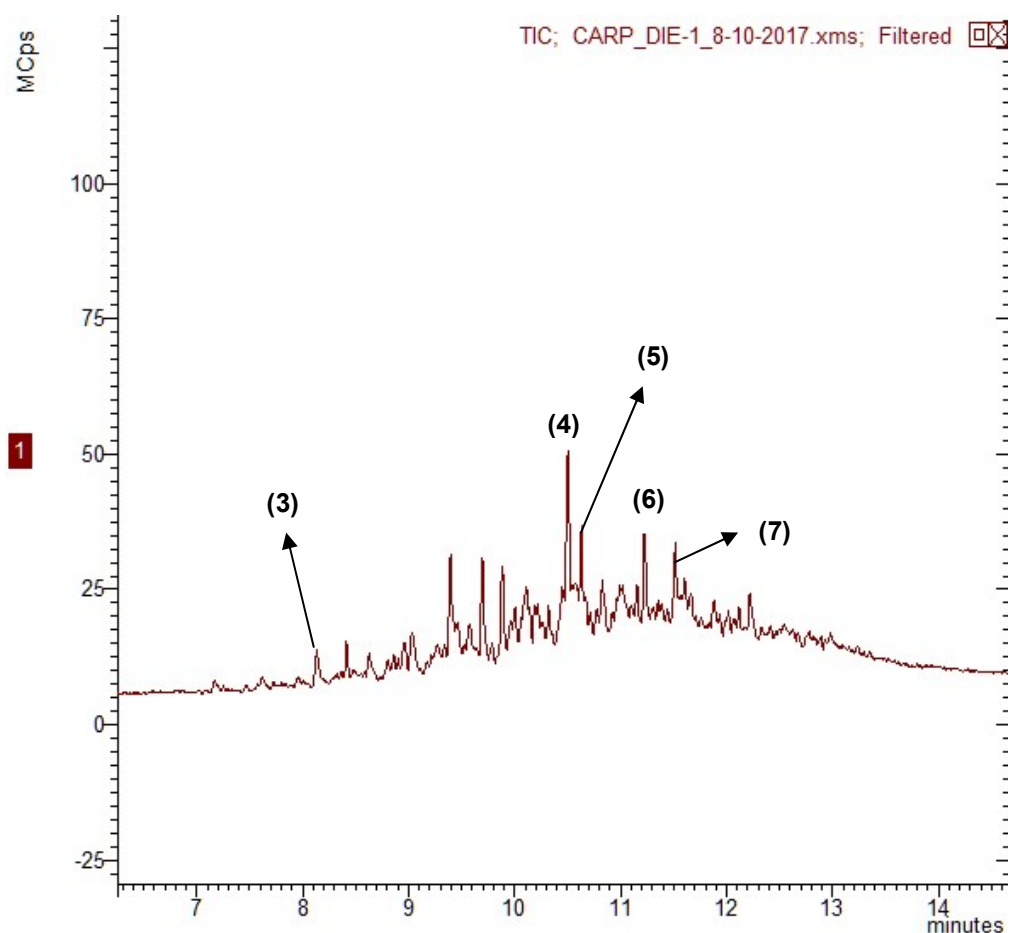


Figura 32: Região complexa expandida encontrada no cromatograma da figura 31.

Tabela 17: Compostos identificados através de coleta direta na análise de carpete com diesel

Nº	Compostos identificados através de coleta direta
(1)	1,2 dietoxietano
(2)	diclorometano
(3)	tetradecano
(4)	nonadecano
(5)	2,6-dimetil-undecano
(6)	2,6-dimetil-heptadecano
(7)	3,5,24-trimetil-tetracontano

No caso da figura 33, que exibe o cromatograma de íons totais da análise de carpete com diesel com extração com solvente, foi possível a identificação de apenas dois compostos, sendo estes etanol e éter etílico. Claramente, o éter etílico não faz parte da amostra, mas sim do solvente que foi usado para realização da extração. Neste caso, a extração com solvente não foi suficiente, pois não foi possível identificar nenhum dos compostos pertencentes à

amostra, além de não exibir a região complexa que a análise por coleta direta apresentou.

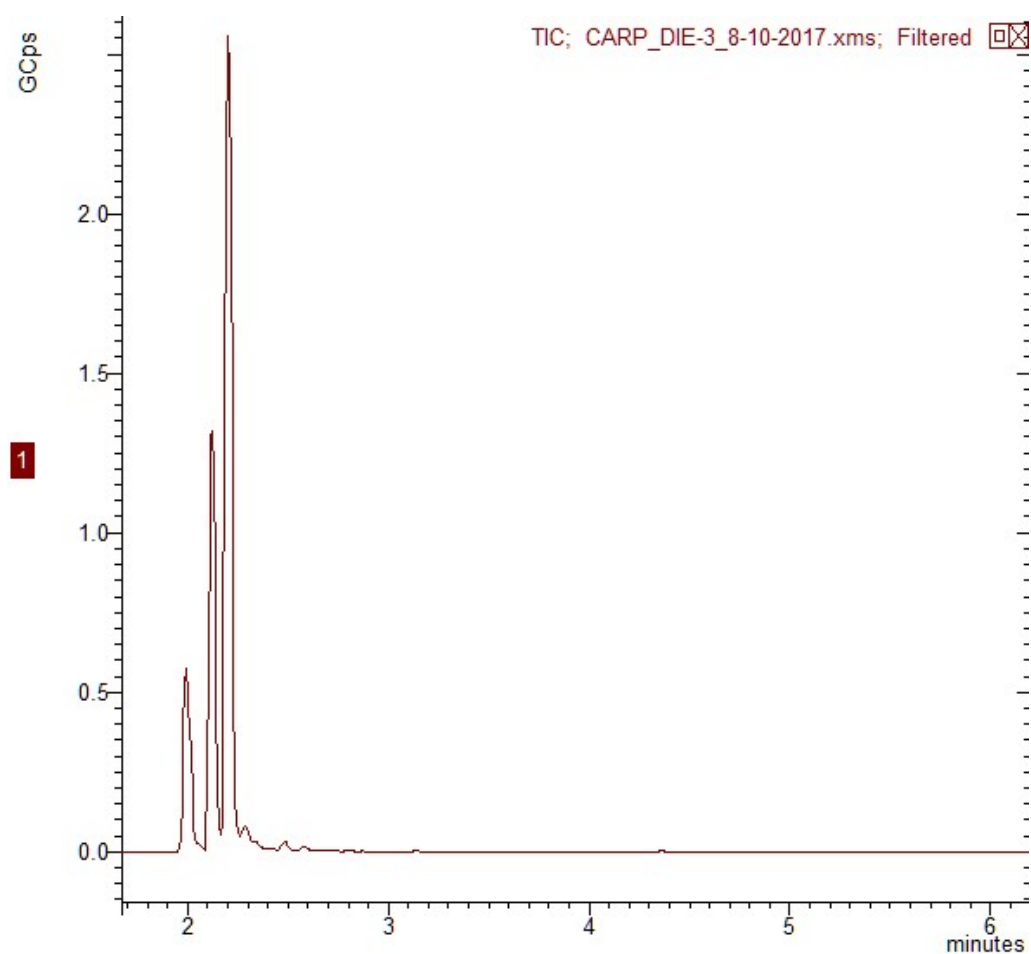


Figura 33: Cromatograma de íons totais da análise de carpete com diesel. Injeção por *heaspace* – Extração com solvente

Ao final destas análises, construiu-se uma tabela com o objetivo de mostrar a ocorrência dos compostos identificados no óleo diesel nos conjuntos matriz + combustível. Tais resultados são apresentados a seguir (Tabela 18).

Tabela 18: Ocorrência dos compostos identificados no Óleo Diesel nas combinações diesel + matriz

Compostos Identificados no Óleo Diesel	Combinação Diesel/Espuma	Combinação Diesel/MDF	Combinação Diesel/Carpete
etanol	X	X	X
2-metil butano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
pentano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
1,2-dimetil ciclopropano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
2,3-dimetil butano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
2,2,3-trimetil hexano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
hexano	X	Não detectado	Não detectado
metil ciclopentano	X	Não detectado	Não detectado
ciclo hexano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
3-metil hexano	X	Não detectado	Não detectado
1,3-dimetil ciclopentano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
Heptano	X	X	Não detectado
metil ciclo hexano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
etil ciclopentano	X	Não detectado	Não detectado
1,2,4-trimetil ciclopentano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
2-metil heptano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
tolueno	X	Não detectado	Não detectado
metil ciclo heptano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
1,2-dimetil ciclo hexano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
octano	X	Não detectado	Não detectado
1,4-dimetil ciclo hexano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
2,6-dimetil decano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
metil ciclo octano	X	Não detectado	Não detectado
etil ciclo hexano	X	Não detectado	Não detectado
1,1,3-trimetil ciclo hexano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
1,2,4-trimetil ciclo hexano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
6-metil undecano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
p-xileno	X	Não detectado	Não detectado
1,2,3-trimetil ciclo hexano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
1-etil-3-metil ciclo hexano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
1,3-dimetil benzeno	Não detectado	Não detectado	Não detectado
nonano	X	Não detectado	Não detectado
1-etil-4-metil ciclo hexano	Não detectado	Não detectado	Não detectado
3-etil-2-metil heptano	Não detectado	Não detectado	Não detectado

De maneira geral, ao se fixar a matriz, foi observado que as análises realizadas com a espuma obtiveram os melhores resultados, já que mais compostos foram identificados, quando comparada com o MDF e com o carpete. Por um material bastante poroso, a espuma possui uma maior capacidade absorvedora, sendo mais fácil a conservação de combustíveis não queimados.

O MDF foi a matriz que apresentou os piores resultados, já que este é um produto de madeira composto por fibras lignocelulósicas finas, combinados com uma resina sintética formando espécies de painéis (THOEMEN, 2010), sendo a absorção do líquido inflamável dificultada, apesar da sua grande superfície de contato. Em nenhum dos experimentos realizados foi possível encontrar sinais suficientes que pudessem comprovar a presença dos combustíveis na matriz.

Ao se comparar os combustíveis, gasolina e óleo diesel foram os líquidos inflamáveis que mais apresentaram sinais identificáveis. Tal fato pode ser explicado por estes combustíveis possuírem maior variação de compostos que o EHC e além disso, possuem cadeias mais longas. Infelizmente, os combustíveis queimados individualmente não apresentaram resultados satisfatórios que pudessem ser analisados.

No quesito metodologia, observou-se que em praticamente todos os experimentos, a coleta direta apresentou resultados mais satisfatórios que a extração com solvente. Tal fato se deve aos compostos contaminantes presentes no solvente, que acabam saindo junto com os compostos provenientes dos acelerantes. Os melhores resultados foram apresentados pelos conjuntos gasolina + espuma e diesel + espuma.

V.3) Impurezas

Em grande parte dos cromatogramas analisados provenientes dos experimentos de queima e no cromatograma do EHC, foi identificada a presença do diclorometano e de compostos com grupamento etoxi. Diante da variabilidade de acelerantes e matrizes, descarta-se a possibilidade de que esses compostos façam parte de alguma das amostras. Uma possível análise que poderia ter sido feita para se tentar descobrir a origem dessas impurezas, seria a análise do solvente extrator puro.

VI) Conclusão

De posse dos resultados obtidos, foi observado que a matriz utilizada na queima teve grande interferência no diagnóstico final do conjunto matriz + combustível. A espuma foi a que apresentou os melhores resultados, principalmente combinada com gasolina e óleo diesel. Na coleta de resíduos de incêndio, esta deve ser preferencialmente recolhida.

Ao se comparar a coleta direta com a de extração com solvente, notou-se que a metodologia de coleta direta foi mais eficaz que a de extração com solvente. Nos cromatogramas foram identificados muitos compostos que não faziam parte da amostra, mas sim do solvente extrator. Tal fato pode ser motivo de confusão para o analista, sem contar que a coleta direta apresentou maior quantidade de compostos que constituem os combustíveis analisados.

Quando se trata da análise dos combustíveis isoladamente sem a matriz, observou-se que para nenhum dos combustíveis analisados o perfil químico preconizado pela ASTM foi satisfatório, portanto a norma americana não é adequada como parâmetro para a análise dos combustíveis brasileiros. Estes apresentam uma caracterização específica individual.

VII) Referências Bibliográficas

ARIAS, M. S.; REVILLA, J. L. G.; CARRECEDO, G. B.; GARLOBO, C. M. S. Álcool. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INSTITUIÇÕES DE PESQUISA TECNOLÓGICA-ABIPTI. *Manual dos derivados da cana-de-açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço, derivados do melaço, outros derivados, resíduos, energia Brasília*. Brasília-DF Cap. 4.1 p 229-243, 1999.

American Society for Testing and Materials, ASTM E1386-00. *Standard Practice for Separation and Concentration of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris by Solvent Extraction*. Annual Book of ASTM Standards.

American Society for Testing and Materials, ASTM E1412-07. *Standard Practice for Separation of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris Samples by Passive Headspace Concentration with Activated Charcoal*. 2007

American Society for Testing and Materials, ASTM E1413-13. *Standard Practice for Separation of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris Samples by Dynamic Headspace Concentration*. 2013

American Society for Testing and Materials, ASTM E2154-01. *Standard Practice for Separation and Concentration of Ignitable Liquid Residues from*

Fire Debris Samples by Passive Headspace Concentration with Solid Phase Microextraction (SPME). Philadelphia, 2008

American Society for Testing and Materials, ASTM E1385-00. *Standard Practice for the Separation and Concentration of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris Samples by Steam Distillation*. Philadelphia, 2001

American Society for Testing and Materials, ASTM E1388-05. *Standard Practice for Sampling of Headspace Vapors from Fire Debris Samples*. West Conshohocken, 2005

American Society for Testing and Materials, ASTM E1618-10. *Standard Method for Ignitable Liquid Residues in Extracts from Fire Debris Samples by Gas Chromatography-Mass Spectroscopy*. West Conshohocken, 2010

American Society for Testing and Materials, ASTM E1618-01. *Separation of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris Sample by Solvent Extraction*. West Conshohocken, 2010

American Society for Testing and Materials, ASTM E1618-01. *Standard Test Method for Ignitable Liquid Residues in Extracts from Fire Debris Samples by Gas Chromatography-Mass Spectroscopy*. West Conshohocken, 2002

Baron, M. *Arson Residues* – University of Lincoln, Lincoln, UK; Elsevier; pág: 1643-1649, 2005.

BERTSCH, W.; REN, Q. *The chemical analysis of fire debris for potential accelerants*. Handbook of Analytical Separation, v.2, pág. 617-678, 2000.

BERTSCH, W.; ZHANG, Q. *Sample Preparation for the Chemical Analysis of Debris in Suspect Arson Cases*. Analytica Chimica Acta, v.236, pág.183-195, 1990.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo - Resolução ANP nº 14, de 11.5.2012 – DOU 18.5.2012. Disponível em: [http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml?fn=document-frameset.htm\\$fn=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml?fn=document-frameset.htm$fn=templates$3.0).

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria MAPA nº 105, de 28.2.2013 - DOU 1.3.2013. Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder_portarias/portarias_mapa/2013/pmapa%20105%20-%202013.xml.

NUNES, Fernanda; *Análise do perfil químico de vestígios de líquidos inflamáveis em resíduos de incêndios*. Dissertação de Mestrado. IQ/UFRJ. Rio

de Janeiro, 2015.

SANDERCOCK, P. M. L. *Fire investigation and ignitable liquid residue analysis — A review: 2001–2007*. *Forensic Science International* v.176 (93–110), 2008.

THOEMEN, Heiko; IRLE, Mark; SERNEK, Milan (Ed.). *Wood-based panels: An introduction for specialists*. Brunel University Press, 2010.