

Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Análise e Caracterização de Acendalhas por GC-MS

CATARINA CARDOSO PÁSCOA

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química Forense, orientada pela Doutora Ana Cristina Assis e coorientada pela Doutora Alexandra Marques e pela Professora Doutora Maria Miguéns Pereira e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro de 2019



“I am among those who think that science has great beauty. A scientist in his laboratory is not only a technician, he is also a child place before natural phenomenon, which impress him like a fairy tale.”

Marie Curie

Agradecimentos

A execução do trabalho aqui apresentado não seria possível sem a colaboração e apoio de diversas pessoas que me ajudaram de forma incansável e às quais gostaria de agradecer.

À Doutora Ana Cristina Assis, minha orientadora neste trabalho, por todos os conhecimentos transmitidos, pelo seu sentido crítico e profissional que sempre fez questão de demonstrar, pela entrega e compreensão e ainda pela forma acolhedora como me recebeu no Setor de Físico-Química do Laboratório de Polícia Científica da Polícia Judiciária.

À Doutora Alexandra Marques, minha coorientadora, pelo acompanhamento, apoio e incentivo ao longo da realização deste trabalho.

À Professora Doutora Maria Miguéns Pereira, docente da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, também minha coorientadora, pela disponibilidade e sugestões transmitidas.

À Maria Faro por me acompanhar na vida e neste percurso longo e difícil, em particular.

Aos meus Pais agradeço todo o apoio em todos os momentos, os valores transmitidos e a oportunidade de me proporcionarem ter a vida que escolhi e abraçarem também comigo todos os projetos e desafios aos quais me proponho.

Ao Henrique, meu irmão, pela forma contagiante como encara a vida e transmite paz, serenidade e felicidade aos que o rodeiam.

Ao meu avô e toda a família que me acompanha e apoia sempre e em todos os projetos.

A todas as pessoas do Laboratório de Polícia Científica da Polícia Judiciária com quem tive o prazer de me cruzar, em especial ao Setor de Físico-Química pelo carinho demonstrado e que tornaram também possível a realização deste trabalho.

Por último, mas não menos importante, a todas as pessoas que de forma direta ou indireta contribuíram para que este trabalho seja agora uma realidade.

Índice Geral

Agradecimentos.....	I
Índice Geral	III
Índice de Tabelas.....	V
Índice Figuras.....	VII
Lista de Abreviaturas.....	XIII
Resumo.....	XV
Abstract.....	XVII
1. Introdução.....	3
1.1 Investigação forense e casuística.....	7
1.2 Acelerantes de combustão.....	16
1.3 Acendalhas	19
2. Materiais e métodos.....	23
2.1 Reagentes e materiais.....	23
2.2 Métodos.....	23
2.2.1 Amostragem.....	23
2.2.2 Extração por headspace e diluições	30
2.2.3 GC-MS.....	30
2.2.4 Processo de queima.....	31
2.2.5 Comparação cromatográfica e análise quimiométrica	32
3. Resultados e discussão.....	35
3.1 GC-MS	35
3.1.1 Análise cromatográfica e composição química de amostras “puras”	35
I. Ecológicas (E).....	36
II. Géis (G).....	37
III. Líquidas (L).....	38
IV. Diferentes (D).....	40
V. Clássicas (C).....	41

<input type="checkbox"/> Clássicas (C) – Subgrupo 1	45
<input type="checkbox"/> Clássicas (C) – Subgrupo 2.....	47
<input type="checkbox"/> Clássicas (C) – Subgrupo 3.....	49
<input type="checkbox"/> Clássicas (C) – Subgrupo 4.....	51
3.1.2 Análise cromatográfica e composição química de amostras queimadas	55
<input type="checkbox"/> Clássicas queimadas – Subgrupo A.....	57
<input type="checkbox"/> Clássicas queimadas – Subgrupo B.....	58
<input type="checkbox"/> Clássicas queimadas – Subgrupo C.....	59
<input type="checkbox"/> Diferentes queimadas.....	60
3.2 Análise quimiométrica	62
4. Conclusão e perspectivas futuras	67
5. Referências bibliográficas	73
6. Anexos	79

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Níveis da estrutura de classificação através do "método das evidências físicas".....	12
Tabela 2 – Níveis de classificação das causas dos incêndios.	12
Tabela 3 – Derivados de petróleo e respetivos componentes.	18
Tabela 4 – Números EINECS e CAS dos vários tipos de acendalhas comercializadas.	19
Tabela 5 – Tipos de acendalhas e a respetiva composição indicada na embalagem comercial..	24
Tabela 6 – Registos fotográficos da embalagem e da porção retirada do seu interior com o respetivo nome atribuído a cada amostra, para o tipo “Ecológicas”, bem como a origem e data de aquisição.	24
Tabela 7 – Registos fotográficos da embalagem e da porção retirada do seu interior com o respetivo nome atribuído a cada amostra, para o tipo “Géis”, bem como a origem e data de aquisição.	25
Tabela 8 – Registos fotográficos da embalagem e da porção retirada do seu interior com o respetivo nome atribuído a cada amostra, para o tipo “Líquidas”, bem como a origem e data de aquisição.	26
Tabela 9 – Registos fotográficos da embalagem e da porção retirada do seu interior com o respetivo nome atribuído a cada amostra, para o tipo “Diferentes”, bem como a origem e data de aquisição.	26
Tabela 10 – Registos fotográficos da embalagem e da porção retirada do seu interior com o respetivo nome atribuído a cada amostra, para o tipo “Clássicas”, bem como a origem e data de aquisição.	27
Tabela 11 – Nomenclatura utilizada para os derivados dos hidrocarbonetos simples encontrados no conjunto amostrado.....	44
Tabela 12 – Subgrupos formados dentro do grupo <i>Clássicas (C)</i>	45
Tabela 13 – Amostras sujeitas ao processo de queima.	55
Tabela 14 - Subgrupos formados para o grupo <i>Clássicas (C)</i> das amostras queimadas, com a descrição do comportamento observado e respetiva nomenclatura utilizada.....	57
Tabela 15 – Subgrupos formados para o grupo <i>Clássicas (C)</i> das amostras queimadas.....	57
Tabela 16 – Dados utilizados para o tratamento quimiométrico.....	62
Tabela 17 – Sistematização das diferenças no agrupamento das 23 amostras <i>Clássicas (C)</i>	64

Índice Figuras

Figura 1 - Comparação entre o número de incêndios urbanos e incêndios rurais registados a nível nacional entre os anos de 2005 e 2015. Dados ANPC (2016).....	4
Figura 2 – Número de ocorrências por ano, dos incêndios florestais na Europa entre 1980 e 2017. Dados de PORDATA (2017).....	5
Figura 3 - Dados nacionais de incêndios florestais registados em comparação com outras ocorrências da categoria de incêndios rurais. Dados de PORDATA (2016).....	6
Figura 4 - Dados nacionais de incêndios florestais registados entre 1980 e 2016. Dados de PORDATA (2016).	6
Figura 5 – Áreas das Ciências Forenses.....	7
Figura 6 – Representação cronológica sobre as técnicas utilizadas no local ao longo dos anos. .9	
Figura 7 – Representação cronológica sobre as técnicas de extração utilizadas ao longo dos anos.	10
Figura 8 – Representação cronológica sobre as técnicas laboratoriais utilizadas ao longo dos anos.	10
Figura 9 – Tipos de resíduos de incêndio que podem ser analisados em laboratório.....	11
Figura 10 - Percentagem de ocorrências investigadas em território português entre 2003 e 2013. Dados do ICNF.....	11
Figura 11 – Percentagem de ocorrências classificadas no período temporal entre 1996 e 2017.	13
Figura 12 – Evolução do crime de incêndio ao longo dos últimos 12 anos em Portugal. Adaptado de Relatório Anual de Segurança Interna – Ano 2018.	13
Figura 13 – Percentagem das ocorrências classificadas tendo em conta a atribuição de culpa. 14	
Figura 14 – Mapa geográfico com o número médio de ocorrências/ano classificadas como incendiariado (Período de 2001 a 2012).	14
Figura 15 – Participações por distrito para incêndios/fogo posto a florestas, matas ou arvoredo. Adaptado de Relatório Anual de Segurança Interna – Ano 2018.	15
Figura 16 - Torre de refinamento industrial do crude (petróleo bruto).....	17
Figura 17 – Vários tipos de produtos usados como acendalhas.	19
Figura 18 – Aparência dos diversos tipos de amostras depois de recolhidos e como ficaram acondicionadas e armazenadas até à fase seguinte de análise.	29
Figura 19 – Sequência de imagens representativa do processo de queima realizado.....	31
Figura 20 – Cromatogramas das amostras dos vários grupos formados.....	35
Figura 21 – Cromatogramas obtidos para as amostras Ecológicas E1 e E2, respetivamente.*1. 36	
Figura 22 – Cromatogramas obtidos para as amostras Ecológicas E3 e E4, respetivamente.*1. 36	

Figura 23 – Cromatogramas obtidos para as amostras Ecológicas E5 e E6, respetivamente.*1	36
Figura 24 – Cromatograma obtido para a amostra G1	37
Figura 25 – Cromatograma obtido para a amostra G2	37
Figura 26 – Cromatograma obtido para a amostra L1	38
Figura 27 – Cromatograma obtido para a amostra L2	38
Figura 28 – Cromatograma obtido para a amostra L3	39
Figura 29 – Cromatograma obtido para a amostra D1	40
Figura 30 – Estrutura química da metanamina	40
Figura 31 – Cromatograma obtido para a amostra C24	41
Figura 32 – Espectros de massa obtidos para os hidrocarbonetos principais encontrados nas amostras <i>Clássicas (C)</i> . *2	43
Figura 33 – Espectros de massa obtidos para os hidrocarbonetos principais encontrados nas amostras <i>Clássicas (C)</i> . *2	44
Figura 34 – Cromatograma obtido para a amostra C10 e identificação do padrão de eluição e intensidade relativa dos picos cromatográficos	45
Figura 35 – Cromatograma obtido para a amostra C10 e respetiva identificação dos picos cromatográficos	46
Figura 36 – Cromatograma obtido para a amostra C8 e identificação do padrão de eluição e intensidade relativa dos picos cromatográficos	47
Figura 37 – Cromatograma obtido para a amostra C8 e respetiva identificação dos picos cromatográficos	48
Figura 38 – Cromatograma obtido para a amostra C18 e identificação do padrão de eluição e intensidade relativa dos picos cromatográficos	49
Figura 39 – Cromatograma obtido para a amostra C18 e respetiva identificação dos picos cromatográficos	50
Figura 40 – Cromatograma obtido para a amostra C11 e identificação do padrão de eluição e intensidade relativa dos picos cromatográficos	51
Figura 41 – Cromatograma obtido para a amostra C11 e respetiva identificação dos picos cromatográficos	52
Figura 42 – Cromatogramas obtidos das análises pré e pós-queima da amostra C10 com a respetiva identificação dos mesmos hidrocarbonetos em ambos os cromatogramas	56
Figura 43 – Cromatogramas obtidos para a amostra C10 pré-queima (a preto) e pós-queima (a azul)	58
Figura 44 – Cromatogramas obtidos para a amostra C23 pré-queima (a preto) e pós-queima (a azul)	58
Figura 45 – Cromatogramas obtidos para a amostra C15 pré-queima (a preto) e pós-queima (a azul)	59
Figura 46 – Cromatogramas obtidos para a amostra D1 pré-queima (a preto) e pós-queima (a azul)	60

Figura 47 – Cromatogramas obtidos para a amostra C24 pré queima (a preto) e pós queima (a azul).	61
Figura 48 – Dendrograma correspondente ao agrupamento das 23 amostras <i>Clássicas (C)</i>	63
Figura 49 – Resultado da análise de PCA das 23 amostras <i>Clássicas (C)</i>	63
A 1 – Cromatograma obtido para a amostra E1.	79
A 2 – Cromatograma obtido para a amostra E2.	79
A 3 – Cromatograma obtido para a amostra E3.	80
A 4 – Cromatograma obtido para a amostra E4.	80
A 5 – Cromatograma obtido para a amostra E5.	80
A 6 – Cromatograma obtido para a amostra E6.	80
A 7 – Espectro de massa do hidrocarboneto Hexano.	80
A 8 – Espectro de massa do hidrocarboneto Heptano.	80
A 9 – Espectro de massa do hidrocarboneto Octano.	80
A 10 – Espectro de massa do hidrocarboneto <i>p</i> -xileno.	80
A 11 – Espectro de massa do hidrocarboneto Nonano.	80
A 12 – Espectro de massa do hidrocarboneto Mesitileno.	80
A 13 – Espectro de massa do hidrocarboneto Decano.	80
A 14 – Espectro de massa do hidrocarboneto Nonoxinonano.	80
A 15 – Espectro de massa do hidrocarboneto <i>p</i> -cimeno.	80
A 16 – Espectro de massa do hidrocarboneto Undecano.	80
A 17 – Espectro de massa do hidrocarboneto Dodecano.	80
A 18 – Espectro de massa do hidrocarboneto Tridecano.	80
A 19 – Espectro de massa do hidrocarboneto Tetradecano.	80
A 20 – Espectro de massa do hidrocarboneto Pentadecano.	80
A 21 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1-metil-ciclohexano.	80
A 22 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1,4-dimetil-ciclohexano.	80
A 23 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1-etil-ciclohexano.	80
A 24 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1,1,3-trimetil-ciclohexano.	80
A 25 – Espectro de massa do hidrocarboneto 4-metil-octano.	80
A 26 – Espectro de massa do hidrocarboneto 4-propil-heptano.	80
A 27 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1-etil-2-metil-ciclohexano.	80
A 28 – Espectro de massa do hidrocarboneto 3-ciclohexil-1-propanol.	80
A 29 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1-nonil-ciclohexano.	80
A 30 – Espectro de massa do hidrocarboneto 2,6-dimetil-octano.	80
A 31 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1-etil-3-metil-benzeno.	80
A 32 – Espectro de massa do hidrocarboneto 2-metil-nonano.	80
A 33 – Espectro de massa do hidrocarboneto 7-etan-pentadecanol.	80
A 34 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1-propil-3-metil-benzeno.	80

A 35 – Espectro de massa do hidrocarboneto 2-metil-decano.....	80
A 36 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1,1-dimetilpropilbenzeno.	80
A 37 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1-dequil-ciclohexano.....	80
A 38 – Espectro de massa do hidrocarboneto 2-metil-undecano.....	80
A 39 – Espectro de massa do hidrocarboneto 2,6-dimetil-undecano.	80
A 40 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1,6-metano[10]anuleno.	80
A 41 – Cromatograma obtido para a amostra C1 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 42 – Cromatograma obtido para a amostra C2 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 43 – Cromatograma obtido para a amostra C3 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 44 – Cromatograma obtido para a amostra C4 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 45 – Cromatograma obtido para a amostra C5 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 46 – Cromatograma obtido para a amostra C6 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 47 – Cromatograma obtido para a amostra C7 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 48 – Cromatograma obtido para a amostra C9 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 49 – Cromatograma obtido para a amostra C12 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 50 – Cromatograma obtido para a amostra C13 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 51 – Cromatograma obtido para a amostra C14 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 52 – Cromatograma obtido para a amostra C15 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 53 – Cromatograma obtido para a amostra C16 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 54 – Cromatograma obtido para a amostra C17 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 55 – Cromatograma obtido para a amostra C19 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 56 – Cromatograma obtido para a amostra C20 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80

A 57 – Cromatograma obtido para a amostra C21 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.....	80
A 58 – Cromatograma obtido para a amostra C22 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.....	80
A 59 – Cromatograma obtido para a amostra C23 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.....	80
A 60 – Cromatograma obtido para a amostra C1 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.....	80
A 61 – Cromatograma obtido para a amostra C2 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.....	80
A 62 – Cromatograma obtido para a amostra C3 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.....	80
A 63 – Cromatograma obtido para a amostra C4 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.....	80
A 64 – Cromatograma obtido para a amostra C5 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.....	80
A 65 – Cromatograma obtido para a amostra C6 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.....	80
A 66 – Cromatograma obtido para a amostra C7 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.....	80
A 67 – Cromatograma obtido para a amostra C8 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.....	80
A 68 – Cromatograma obtido para a amostra C9 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.....	80
A 69 – Cromatograma obtido para a amostra C10 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.....	80
A 70 – Cromatograma obtido para a amostra C11 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.....	80
A 71 – Cromatograma obtido para a amostra C12 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.....	80
A 72 – Cromatograma obtido para a amostra C13 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.....	80
A 73 – Cromatograma obtido para a amostra C14 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.....	80
A 74 – Cromatograma obtido para a amostra C15 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.....	80
A 75 – Cromatograma obtido para a amostra C16 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.....	80

A 76 – Cromatograma obtido para a amostra C17 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 77 – Cromatograma obtido para a amostra C18 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 78 – Cromatograma obtido para a amostra C19 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 79 – Cromatograma obtido para a amostra C20 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 80 – Cromatograma obtido para a amostra C21 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 81 – Cromatograma obtido para a amostra C22 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 82 – Cromatograma obtido para a amostra C23 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.	80
A 83 – Tempos de retenção e percentagem de área relativa para as 23 amostras clássicas.	80

Lista de Abreviaturas

ANPC	Autoridade Nacional de Proteção Civil
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAS	Chemical Abstracts Service
EINECS	European Inventory of Existing Chemical Substances
GC-MS	Gas Chromatography - Mass Spectrometry (<i>Cromatografia Gasosa – Espectrometria de Massa</i>)
GPL	Gás de Petróleo Liquefeito
HCA	Hierarchical Cluster Analysis (<i>Análise Hierárquica de Agrupamentos</i>)
ICNF	Instituto de Conservação da Natureza e Florestas
LPC	Laboratório de Polícia Científica
PCA	Principal component analysis (<i>Análise de Componentes Principais</i>)
SPME	Solid-phase microextraction (<i>Microextração em Fase Sólida</i>)
TLC	Thin-layer chromatography (<i>Cromatografia de camada fina</i>)

Resumo

O fogo, um dos quatro elementos da filosofia de Aristóteles, mais usado e mencionado desde os primórdios da civilização, é atualmente parte integrante dos incêndios, uma problemática que assola o nosso país ano após ano. Estes ocorrem em meio natural e urbano, sendo os incêndios rurais aqueles que têm uma maior expressão no número de ocorrências/ano. No entanto, são os incêndios urbanos os principais responsáveis pelas vítimas resultantes de incêndios em Portugal, bem como pelo elevado número de amostras que chegam para análise ao Laboratório de Polícia Científica.

Os incêndios florestais são a subcategoria dos incêndios rurais com maior expressão a nível nacional e internacional, destacando-se, a nível europeu, países como Portugal e Espanha como aqueles que registam um maior número de ocorrências por ano, contrastando com todos os planos e ações de sensibilização em vigência para esta problemática.

Este paradoxo torna imprescindível a investigação forense sobre a origem e as causas associadas a episódios como este. As ciências forenses são as responsáveis por esta investigação, uma vez que a recolha e análise dos resíduos tem de ser efetuada com métodos, normas e procedimentos cientificamente aprovados. Apesar da evolução desta investigação, ainda aproximadamente metade dos incidentes são classificados como causas indeterminadas. No entanto, naqueles em que é possível determinar uma causa, os incidentes de origem criminosa são os responsáveis por mais de metade das ocorrências, estando outra metade associada a ações de uso negligente do fogo.

Neste tipo de investigação é necessária a identificação de acelerantes de combustão, quimicamente definidos como hidrocarbonetos. Trata-se de compostos derivados do petróleo que são utilizados em ambiente doméstico e, por isso, são facilmente encontrados nas superfícies comerciais.

O mundo dos acelerantes de combustão é bastante vasto, tendo este trabalho incidido sobre a identificação de acendalhas em cenários onde tenha ocorrido um incêndio. Foram, para isso, utilizados neste estudo 5 tipos de acendalhas (ecológicas, géis, líquidas, diferentes e clássicas) em dois cenários distintos, antes e depois de serem expostos ao processo de queima. A técnica analítica utilizada foi a Cromatografia Gasosa acoplada com Espectrometria de Massa (GC-MS).

Através do estudo por comparação cromatográfica foi possível distinguir com clareza os 5 grupos estudados, tendo sido analisados os compostos presentes na amostra, o padrão de eluição e a aparência dos cromatogramas. Foi ainda possível, a formação de 4 subgrupos dentro do grupo das amostras clássicas, tendo sido esse agrupamento corroborado através de uma análise quimiométrica.

As amostras sujeitas ao processo de queima permitiram uma análise mais detalhada acerca deste tipo de acelerante, e qual seria o seu comportamento cromatográfico numa amostra problema real, num caso de investigação, após a ocorrência de incêndio.

Através deste estudo pormenorizado da identificação de acendalhas por GC-MS foi possível a construção de uma ficha técnica identificativa para cada amostra analisada, onde é possível encontrar toda a informação recolhida referente à mesma. Esta base de dados tem como principal objetivo auxiliar na análise por comparação efetuada às amostras de rotina que chegam ao LPC.

PALAVRAS-CHAVE: Incêndios, Substâncias Inflamáveis, Acendalhas, GC-MS

Abstract

Fire, one of the four elements of Aristotle's philosophy, most used and mentioned since the dawn of civilization, is now an integral part of fires, a problem that plagues our country year after year. These occur in natural and urban environments, but rural fires are those that have a greater expression in the number of occurrences/year. However, it is the urban fires that are mainly responsible for the victims resulting from fires in Portugal, and as well as the largest number of samples that arrive for analysis to Laboratório de Polícia Científica.

Forest fires are the subcategory of rural fires with greater expression at national and international level, highlighting, at European level, countries such as Portugal and Spain as those with the highest number of occurrences per year, in contrast to all of plans and awareness actions about this issue.

This paradox makes forensic investigation very important to assess about the origin and causes associated to episodes such as this. Forensic sciences are responsible for this research as residues collection and analysis must be done with scientifically approved methods, standards and procedures. Despite the progress of this investigation still approximately half of the incidents are classified as undetermined causes. However, in cases where a cause can be determined, incidents of criminal cause are responsible for more than half of the occurrences, while the other half are associated to negligent fire actions.

In this type of investigation, it is necessary to identify combustion accelerants, chemically defined as hydrocarbons. These are petroleum-derived compounds that are used in home environment and are therefore easily found on commercial surfaces.

The world of combustion accelerants is quite large, and this work has focused on identifying firelighters in scenarios where a fire occurred. Five types of firelighters were used (Ecological, Gels, Liquid, Different and Classic), and they were used in two different scenarios, before and after exposed to the burning process. The identification technique used was Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-MS).

Through the chromatographic comparison study it was possible to clearly distinguish the 5 groups studied, having analyzed the compounds present in the sample, the elution pattern and appearance of the chromatograms. It was also possible to form 4 subgroups within the Classic samples group, which was corroborated by chemometric analysis.

The samples subjected to the firing process allowed a more detailed analysis of this type of accelerant, and what would be the chromatographic behavior in a real problem sample in a case of investigation after the occurrence of fire.

Through this detailed study of the identification of firelighters by GC-MS it was possible to construct an identifiable datasheet for each sample analyzed, where it is possible to find all the

collected information about it. The main objective of this database is to assist in comparative analysis performed on routine samples arrived at the LPC.

KEYWORDS: Fire, Flammable Substances, Firelighters, GC-MS

Capítulo I

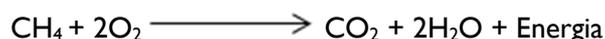
Introdução

I. Introdução

O fogo é um dos quatro elementos da filosofia de Aristóteles [1], mais usado e mencionado desde os primórdios da civilização, tendo os nossos antepassados aprendido a dominar este elemento a ponto de o utilizar para seu próprio benefício [2]. O fogo era utilizado para procedimentos simples do dia a dia, como cozinhar, fonte de calor e ainda como auxiliador de processos mecânicos no fabrico de materiais [3]. Aquando da expansão do uso do fogo para atividades de maior dimensão e fora do meio rural e urbano, este era utilizado como mecanismo de desbaste de terrenos florestais [4], fazendo das queimadas de terrenos florestais um hábito comumente usado [5]. Estes processos não seriam um problema à escala mundial se fossem utilizados devidamente e de maneira controlada, adaptando-se a cada civilização e modo de vida [6]. Outro problema grave associado ao fogo é que este pode ser utilizado como arma, podendo magoar, ferir ou até mesmo matar, mantendo e alimentando um certo fascínio da humanidade por este elemento com duas faces [7].

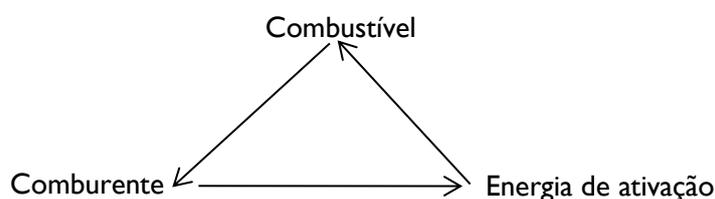
Nos dias de hoje, o fogo não é um elemento fundamental, mas pode ser descrito como um processo de transformação química denominado oxidação, onde o oxigénio presente no sistema reage com outra substância. Quando essa substância é um hidrocarboneto, o processo tem o nome de combustão [8].

Equação I - Processo químico de combustão do metano.



A equação química apresentada (Equação I) traduz-se no processo químico de combustão, geralmente acompanhado pela libertação de grandes quantidades de energia sob a forma de calor ou luz, sendo a sua formação uma reação exotérmica [8] [9]. O metano arde quando unido ao oxigénio, no entanto, a união de metano com oxigénio não é o suficiente para a interação ocorrer, um bom exemplo disso é o caso da gasolina que não arde quando exposta ao ar.

Os processos de combustão com libertação de grandes quantidades de energia em forma de fogo têm sido tema de investigação recorrente, tendo-se chegado a uma possível explicação deste fenómeno, descrito por alguns autores como triângulo do fogo, [10] [11] composto por três componentes essenciais, o Comburente, o Combustível e a Energia de ativação, estando os dois últimos frequentemente relacionados.



Esquema I – Componentes do triângulo do fogo.

O comburente mais comum é o oxigênio gasoso (O_2), que se encontra na atmosfera terrestre em relativa abundância, fazendo dele o principal comburente presente nos incêndios.

Já o combustível é toda a substância, em qualquer estado físico, que na presença de uma fonte de ignição adequada possa ser oxidada; no entanto, para que ocorra algum fogo é necessário que a temperatura reacional desse combustível seja suficiente para exceder a barreira energética que permita a sua ignição, conhecida como a temperatura de ignição [8] [12].

Para além dos componentes apresentados é ainda necessário ter em conta a energia de ativação, sendo esta a energia mínima necessária para iniciar a reação química e interação dos componentes.

Tendo definido todos os “intervenientes” do triângulo do fogo, não basta que eles estejam apenas presentes no meio, mas é necessário e obrigatório que eles interajam entre si. Após a ignição, muitos são os fatores que podem estar na propagação do fogo, tornando a sua extinção imprevisível. Em teoria, retirando um destes “intervenientes” da equação, seria expectável que a extinção ocorresse naturalmente, no entanto, na grande maioria dos casos, isso não acontece [13]. Surgiram muitas teorias em torno desta problemática, tendo-se chegado à conclusão de que a reação em cadeia é um elemento que deve também ser tido em consideração, e por isso acrescentado ao “triângulo do fogo”. Isto acontece devido à libertação de energia sob a forma de chama que interage com o combustível presente no meio, e assim sucessivamente, tornando a reação cada vez mais poderosa e devastadora.

Todo o conhecimento técnico e teórico em torno deste elemento torna-se de elevada importância para a melhor compreensão do seu comportamento em incidentes onde é parte integrante, como é o caso dos incêndios. Estes podem ocorrer tanto em meio natural (povoamentos/florestas/parques naturais e áreas protegidas), como em meio urbano (edifícios/indústrias/transportes), sendo estes fenómenos classificados em dois grandes grupos, os incêndios urbanos e os incêndios rurais, podendo, no último grupo, distinguir-se ainda os incêndios florestais enquanto subcategoria.

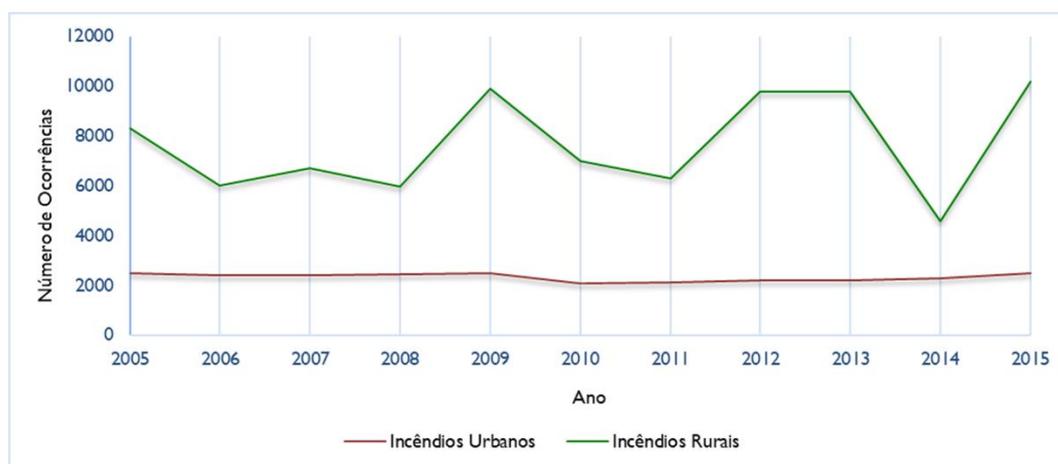


Figura I - Comparação entre o número de incêndios urbanos e incêndios rurais registados a nível nacional entre os anos de 2005 e 2015. Dados ANPC (2016).

As estatísticas indicam que o número de ocorrências/ano de incêndios urbanos registados é bastante menor quando comparado com o dos incêndios rurais, de que fazem parte incêndios florestais [14] [15].

Ainda que a expressão dos incêndios urbanos seja menor em comparação com os incêndios rurais, há que ter em conta a sua existência na soma global deste tipo de incidentes, até porque são eles os principais responsáveis pelas vítimas resultantes de incêndios em Portugal, bem como pelo número elevado de amostras que chegam para análise ao Laboratório de Polícia Científica [16].

A subcategoria dos incêndios florestais é a categoria com maior expressão, em termos de ocorrências/ano, para incidentes relacionados com o fogo. Tanto a nível nacional como internacional, os incêndios florestais são os que mais se destacam, de todos os outros, resultando isso em inúmeros estudos estatísticos em torno deles, o que contrasta com os realizados para os incêndios urbanos.

Os dados apresentados de seguida (Figura 2) indicam, a nível europeu, os países que mais ocorrências de incêndios florestais tiveram no período entre 1980 e 2017.

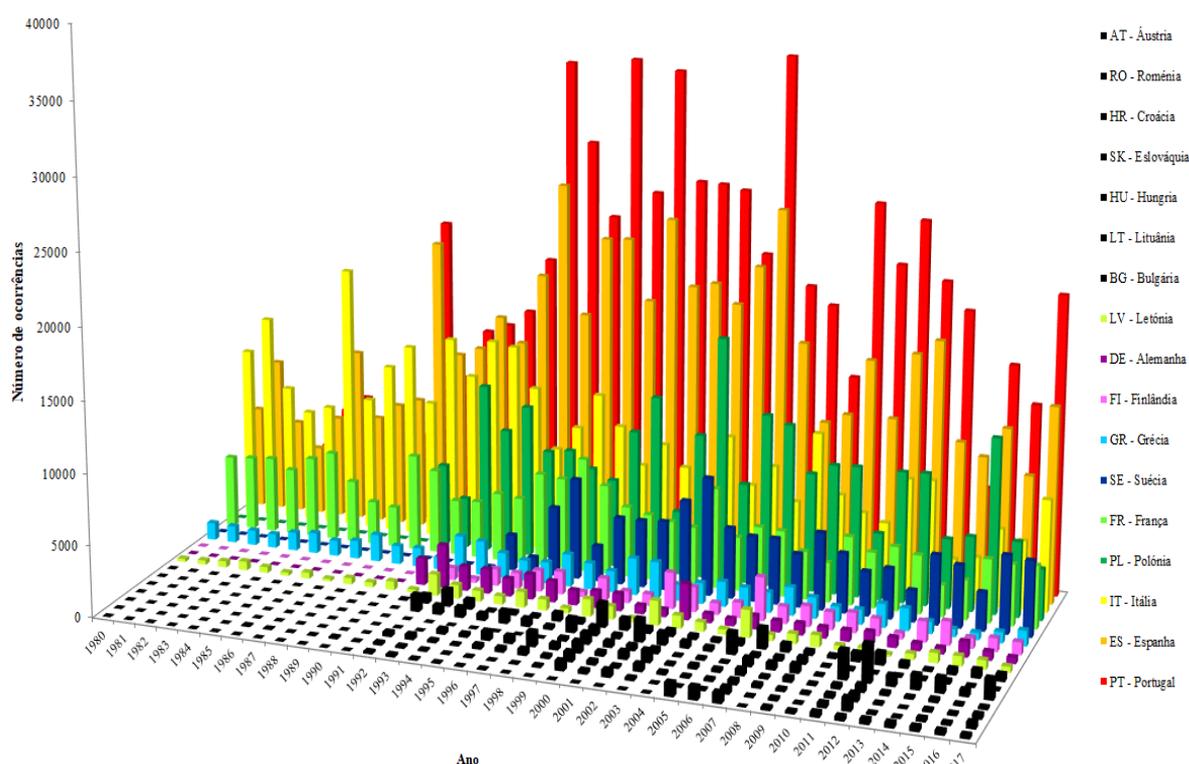


Figura 2 – Número de ocorrências por ano, dos incêndios florestais na Europa entre 1980 e 2017. Dados de PORDATA (2017) [17].

Estes dados mostram que países como Portugal, Espanha, Itália, Polónia ou França são os que têm maior número de ocorrências/ano nesta subcategoria de incêndios. Note-se ainda que Portugal se destaca dos restantes a partir do início do século XXI, comprovando a relação direta entre a história dos incêndios, no nosso país, com os incêndios florestais [17]. Os inúmeros incidentes em florestas, parques naturais ou áreas protegidas que se verificam em território português, ano após ano, verão após verão, são o espelho dos números apresentados.

Em Portugal, os incêndios florestais, representam em média 84% dos incêndios rurais registados [18].

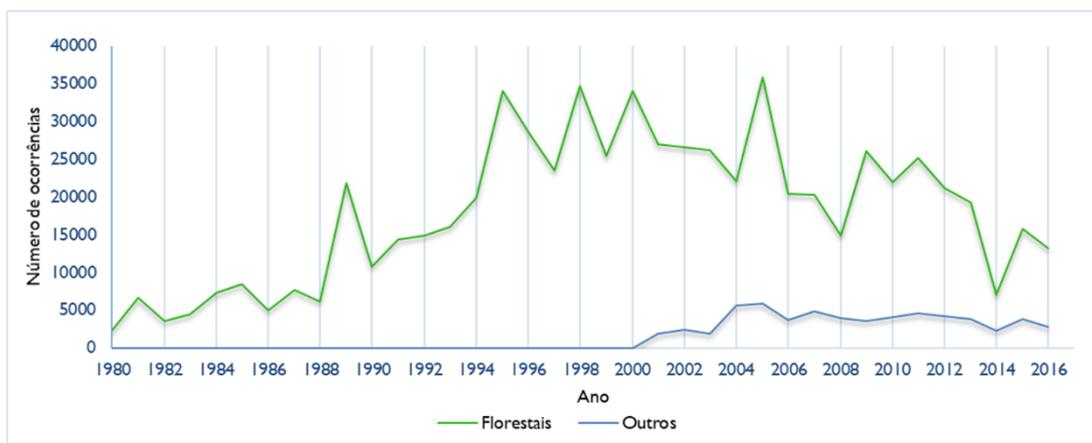


Figura 3 - Dados nacionais de incêndios florestais registados em comparação com outras ocorrências da categoria de incêndios rurais. Dados de PORDATA (2016) [18].

Segundo os dados do Instituto de Conservação da Natureza e das Florestas (ICNF) presentes nos relatórios de ocorrências dos últimos anos (Figura 3 e Figura 4), pode concluir-se que o número de incêndios florestais tem aumentado exponencialmente, [19] [20] contrastando com o aumento de ações de sensibilização contra os mesmos [21].

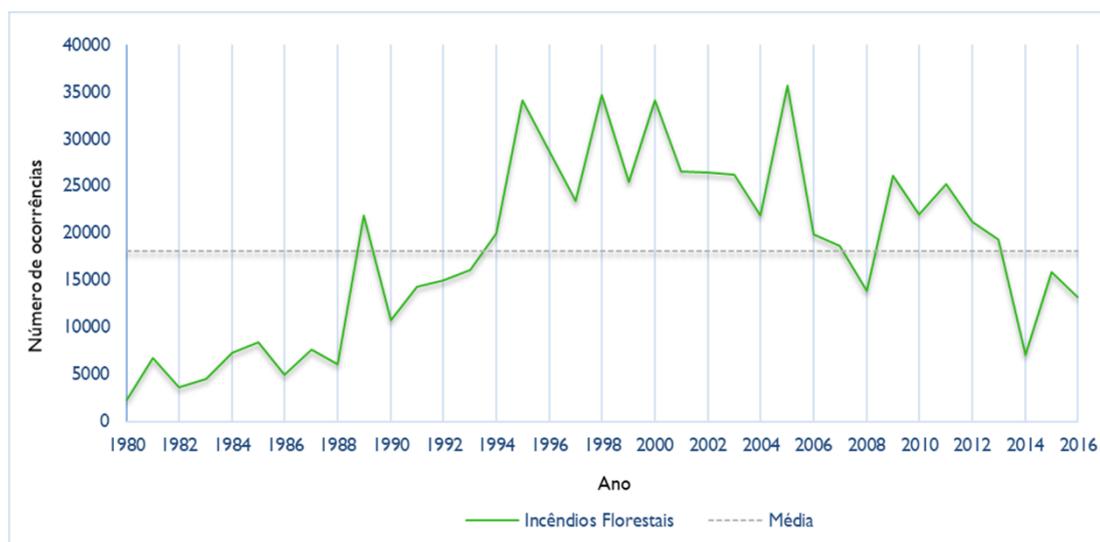


Figura 4 - Dados nacionais de incêndios florestais registados entre 1980 e 2016. Dados de PORDATA (2016) [17].

O aumento destas ocorrências contradiz as medidas de proteção da natureza existentes, que visam a diminuição de casos de destruição do meio ambiente. Medidas como o Plano Específico de Intervenção Florestal [22] ou Programas Especiais das Áreas Protegidas, existindo também medidas relativas ao uso do fogo como, o Plano Nacional de Defesa da Floresta Contra Incêndios ou o Plano Nacional de Fogo Controlado, sendo todos eles definidos pelas entidades competentes para o efeito [23].

I.1 Investigação forense e casuística

O paradoxo entre o aumento de incidentes e as medidas de proteção e sensibilização tornaram urgente e necessária a investigação sobre a origem e causas destes episódios. No entanto, o crime de incêndio é conhecido desde o tempo dos romanos, estando presente na “Lei das Doze Tábuas” de 455 a.C., onde se encontravam as regras que regiam a civilização romana. Este crime é descrito na tábuia VIII (alínea X), onde aparece pela primeira vez o termo *incendium*, mencionado como o ato de colocar fogo a algo, existindo perigo de ferir ou magoar outro. À data, as penas para este tipo de crime eram bastante severas. Uma realidade muito diferente da observada nos dias de hoje, uma vez que a nível nacional, pode ser aplicada uma pena máxima de 10 anos para crimes relacionados com esta problemática. A legislação referente a este tipo de casos está descrita no Código Penal pela Lei 59/2007, tendo sido retificada pela declaração de retificação nº 102/2007. Nesta Lei, os Artigos 272.º, 274.º e 275.º referem as punições aplicadas para os atos relacionados com incêndios, explosões e outras condutas perigosas, assim como aos incêndios florestais e atos preparatórios de qualquer uma das ações anteriormente mencionadas. É possível encontrarem-se ainda os Artigos 278.º e 285.º, estando o primeiro relacionado com as condutas que provoquem danos contra a natureza e o segundo referido à agravação pelo resultado dos artigos acima citados [24].

Tratando-se de uma problemática bastante atual, lembrando o desastre humano que ocorreu nos meses de junho e outubro de 2017, em Portugal continental, é necessário e urgente apurar responsabilidades acerca de incidentes como este.

A investigação é feita tendo por base as Ciências Forenses, que tendem a aplicar a ciência na administração da Justiça, e dividem-se em inúmeras áreas específicas, sendo utilizadas cada uma delas quando o curso da investigação assim o exige [25].

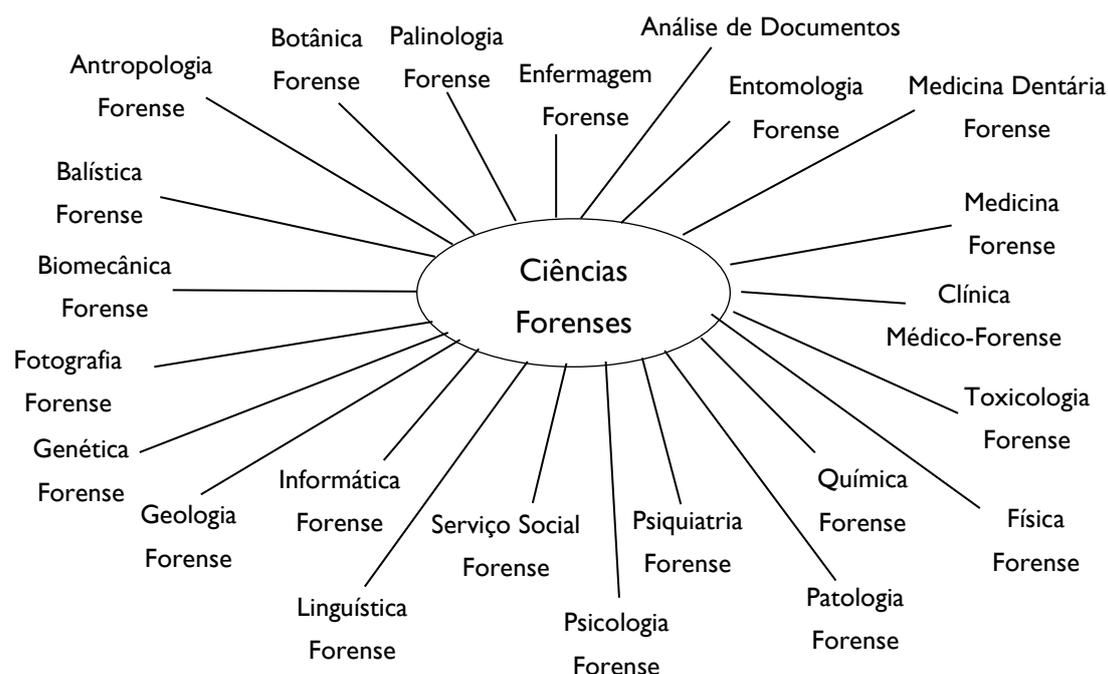


Figura 5 – Áreas das Ciências Forenses. [25]

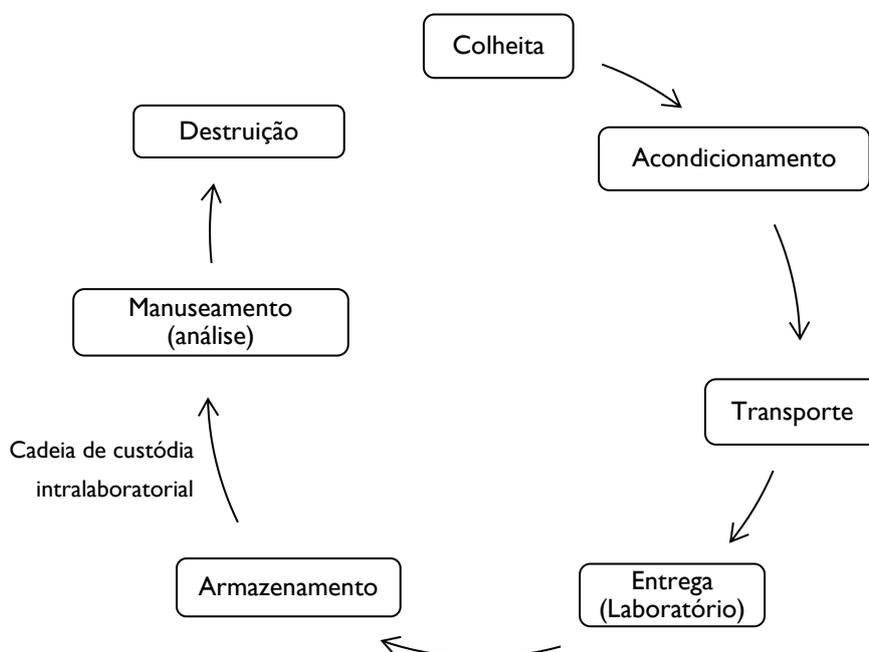
A elevada necessidade de obtenção de resultados fiáveis na investigação destes incidentes faz com que seja necessário que todas as entidades envolvidas no processo de obtenção, recolha e análise de vestígios estejam inteiradas dos procedimentos a seguir. Duas das entidades competentes pela realização de exames com recurso à ciência forense, com maior expressão em Portugal, são o Laboratório de Polícia Científica da Polícia Judiciária (LPC) e o Instituto Nacional de Medicina Legal e Ciências Forenses (INMLCF), ambas as instituições trabalham em parceria com a Justiça com o objetivo de determinar se foi ou não cometido um crime, na identificação de vítimas e possíveis autores, motivos ou *modus operandi* [8]. Também os órgãos de polícia criminal, como a Polícia Judiciária (PJ), a Guarda Nacional Republicana (GNR) ou a Polícia de Segurança Pública (PSP) têm um papel de elevada importância nestes processos, porque muitas vezes são eles os primeiros a ser chamados ao local da ocorrência. Toda a matéria acerca da investigação criminal e forense está descrita na legislação portuguesa na Lei n.º 49/2008 ou no Decreto-Lei n.º 42/2009, onde estão descritas, por exemplo, as competências das unidades da Polícia Judiciária, do qual faz parte o Laboratório de Polícia Científica (Secção V, Artigo 16º) [26] [27].

As ocorrências como incêndios, explosões e episódios relacionados com o fogo têm como princípio-base a utilização de várias áreas forenses, como a química, física e/ou engenharia. Neste tipo de incidentes é sempre tida como primeira abordagem a potencial reconstituição dos acontecimentos, utilizando para isso princípios científicos fundamentais. Ainda que bem definidos os métodos e técnicas a ser usadas, a avaliação de incidentes com fogo tornam-se um grande desafio uma vez que, durante o incêndio, os vestígios correm sérios riscos de ficar parcial ou totalmente destruídos, tornando muitas vezes inconclusiva a sua investigação [28].

Torna-se por isso primordial fazer uma análise criteriosa ao local do acontecimento para a possível deteção do foco inicial do fogo. Para isso recolhem-se os resíduos carbonizados para serem analisados em laboratório, de maneira a determinar a presença ou ausência de substâncias indicadoras de mão criminosa [29]. Assim, esta investigação é feita tendo como base princípios fundamentais bem definidos, através dos quais se pretende chegar a uma conclusão acerca da origem ou causa do incidente. Isto é, aquando da ocorrência de um incêndio é necessário que as entidades competentes sejam chamadas ao local e que recolham toda a informação necessária ao apuramento das causas ou origem da ocorrência, seja através de entrevistas ou documentação recolhida no local. Caso seja necessário e tenha relevância forense é feito um exame forense ao local através da recolha de amostras que serão depois analisadas em laboratório. Após os exames periciais é formulada uma hipótese para a causa e/ou origem do incêndio [30].

Em todas as fases do processo, é necessário manter a cadeia de custódia da prova. Esta é definida como o processo que documenta a história cronológica de evidências/provas (amostras) em todas as etapas, desde a colheita até à destruição.

O objetivo da cadeia de custódia é garantir que as amostras (provas) utilizadas nos processos judiciais são rastreadas em qualquer fase, para evitar alterações, substituições, contaminações ou destruições. Esta é composta por várias etapas, descritas no esquema seguinte (Esquema 2), sendo que em cada uma delas deve haver registos de todos os procedimentos adotados [31].



Esquema 2 – Etapas que constituem a cadeia de custódia da prova.

Se todos os procedimentos adotados seguirem as normas estabelecidas, é possível que se desenvolvam sistemas de gestão de qualidade interna e/ou externa.

Ao longo dos anos, os métodos de análise forense foram evoluindo e a análise de incidentes relacionados com fogo não é exceção, esta têm evoluído de maneira a seguir os procedimentos necessários para a descoberta de uma origem e causa provável, neste sentido também a abordagem ao local tem sofrido alterações desde a sua criação [30].

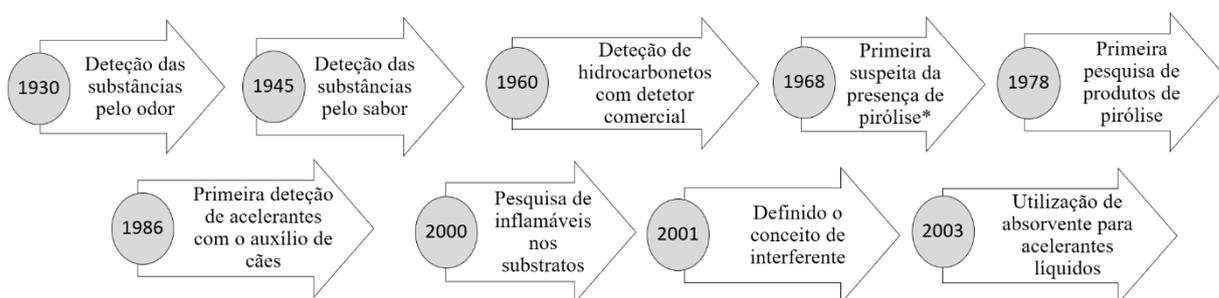


Figura 6 – Representação cronológica sobre as técnicas utilizadas no local ao longo dos anos [30].

*NOTA: Pirólise representa o fenómeno da quebra química que ocorre num combustível sólido, ao passar deste estado para o estado gasoso (vapor). Os produtos gasosos obtidos durante o processo de pirólise são combinados com o oxigénio para produzir fogo.

Assim como na abordagem ao local do incidente, também as técnicas de extração de resíduos de incêndio foram mudando ao longo dos tempos. Passando de extrações muito simples, no início do século XX, a extrações com elevada eficiência, como as utilizadas hoje em dia [30].

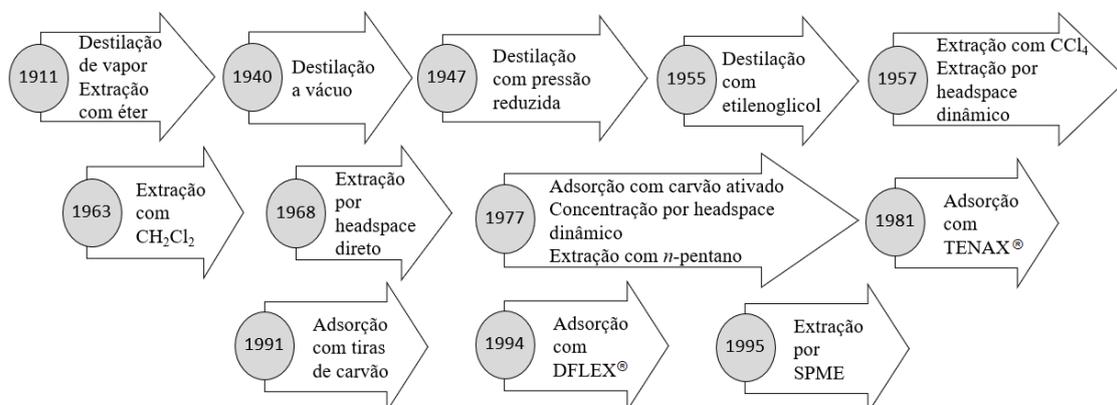


Figura 7 – Representação cronológica sobre as técnicas de extração utilizadas ao longo dos anos [30].

A evolução na análise ao local do crime e às técnicas de extração e concentração das amostras permitiu que também as técnicas de análise destes resíduos evoluíssem desde a identificação pelo odor até técnicas acopladas com limites de detecção muito baixos.

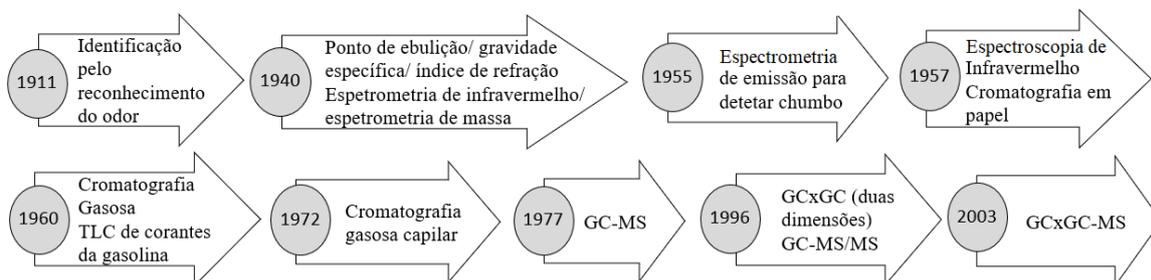


Figura 8 – Representação cronológica sobre as técnicas laboratoriais utilizadas ao longo dos anos [30].

As técnicas acopladas foram ganhando expressão pela sua alta eficiência e robustez sendo atualmente as que dominam a análise deste tipo de substâncias do qual fazem parte dos resíduos encontrados em locais onde ocorreu um incêndio. Através destes métodos analíticos bem definidos e otimizados, torna-se possível a análise exaustiva que é feita atualmente.

Segundo os dados encontrados na literatura e apresentados de seguida, podem ser submetidos a análise vários tipos de resíduos de incêndio, entre eles líquidos, restos de madeiras, tapetes, plásticos, e todo e qualquer material presente no local onde deflagrou e/ou ocorreu o incêndio [32]. Em metade dos casos, são recolhidos para análise em laboratório materiais como tapetes, madeiras e revestimentos, frequentemente encontrados nos locais onde é mais provável a ocorrência de um incêndio, como habitações e florestas.

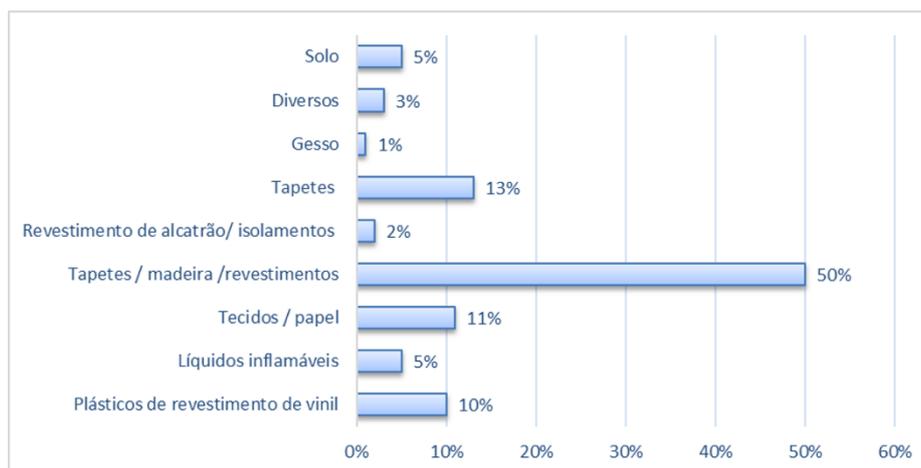


Figura 9 – Tipos de resíduos de incêndio que podem ser analisados em laboratório.^[2]

Da observação da Figura 9 pode verificar-se a variedade imensa de materiais e substâncias presentes nas matrizes analisadas, desde plásticos, materiais de construção e substâncias impulsionadoras de deflagração.

A utilização destes novos métodos de recolha, extração e análise nos casos da casuística nacional fez com que o número de ocorrências a ser investigadas aumentasse exponencialmente desde o início do século XXI,^[32] como pode ser confirmado pelo gráfico da Figura 10.



Figura 10 - Percentagem de ocorrências investigadas em território português entre 2003 e 2013. Dados do ICNF.^[33]

Os dados sobre o número de casos investigados em Portugal Continental apresentados datam de 2013 (Figura 10), quando foi obtida uma percentagem máxima de ocorrências investigadas, na ordem dos 76% do total das ocorrências registadas^[33].

Com o aumento de investigações e aperfeiçoamento das técnicas envolvidas, foi possível tirar conclusões mais fidedignas acerca da origem e causalidade deste tipo de incidentes. Durante várias décadas, as condições climáticas e meteorológicas foram apontadas como as principais causas da ocorrência de incêndios, no entanto, estudos sobre a influência do clima na

ignição e propagação dos incêndios têm vindo a revelar que o clima português não é propício, por si só, para justificar tão elevado número de casos que ocorrem [34].

No sentido de agrupar as ocorrências, tendo em conta a sua causa ou origem, é utilizado atualmente um processo onde as mesmas são organizadas segundo o “método das evidências físicas” servindo para isso a avaliação dos padrões de comportamento do fogo e a leitura dos indicadores usados. Esta estrutura de classificação possui três níveis [33].

Tabela 1 – Níveis da estrutura de classificação através do "método das evidências físicas". [33]

Nível	Descrição
Nível 1	Identifica as atuais sete categorias de causas.
Nível 2	Descrimina as sete causas anteriores em categorias mais específicas.
Nível 3	Divide em subgrupos aferindo a negligência ou intencionalidade das ocorrências.

É de referir que nesta classificação já se incluem os reacendimentos, causa adicionada em 2012, em função da Nota Técnica n.º1, de 10 de julho de 2012, do ICNF.

Tabela 2 – Níveis de classificação das causas dos incêndios.

Nível 1	Nível 2	Nível 3
	Fogueiras	
	Fumar	
Uso do fogo	Lançamento de foguetes	
	Queima de lixo	
	Queimadas	
Acidentais	Maquinaria	Naturais
	Transportes e Comunicações	Negligentes
Estruturais	Caça e Vida Selvagem	Intencionais
	Uso do solo	Indeterminadas
	Imputáveis	Reacendimentos
Incendiarismo	Inimputáveis	
	Sem motivação conhecida	
Naturais	Naturais	
Indeterminadas	Indeterminadas	
Reacendimentos	Reacendimentos	

Estando a classificação definida e tendo em conta que os resultados estatísticos encontrados a nível nacional, no que diz respeito à subcategoria dos incêndios florestais, podem encontrar-se três grandes grupos que se destacam dos restantes, como as maiores causas de ocorrência de incêndios em Portugal.

Os valores médios encontrados para o período entre 1996 e 2017 (Figura 11) revelam os três grupos com maior influência para a ocorrência de incêndios, sendo eles “Uso de fogo”, “Incendiarismo” e, por fim, como grupo dominante, “Indeterminadas” [32]. Os estudos referentes ao período entre 1996 e 2010 espelham bem a realidade à data em que a causa determinada em metade dos casos era inconclusiva, observando-se, já uma grande ocorrência de causas provocadas pelo homem. Os estudos do período temporal entre 2003 e 2013 corroboram os dados anteriores, mantendo-se as mesmas causas em destaque, com uma ligeira descida das causas indeterminadas, mostrando uma melhoria na investigação científica em torno desta temática. É importante ressaltar ainda que as causas de origem natural têm uma expressão muito reduzida ($\approx 1\%$) em ambos os estudos, contrastando com as causas de origem humana [33]. Cenário idêntico é descrito nos relatórios de 2017, apresentados a laranja, continuando a observar-se uma ligeira redução na percentagem de ocorrências com causa indeterminada, e surge agora o aumento dos reacendimentos [32] [33] [35].

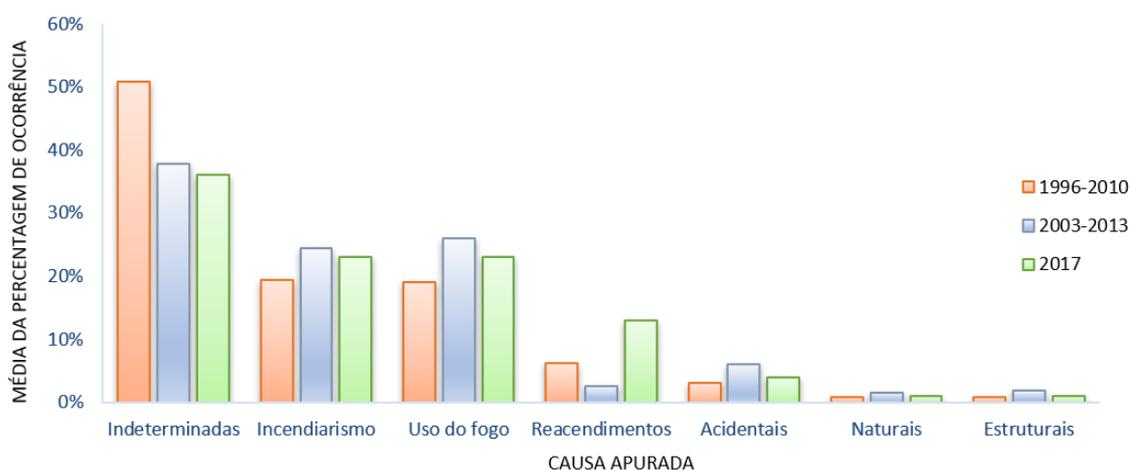


Figura 11 – Percentagem de ocorrências classificadas no período temporal entre 1996 e 2017 [32] [33] [35].

O relatório de segurança interna de 2018 (Figura 12) vem complementar os estudos apresentados anteriormente, através da exposição do número de crimes de incêndio registados por ano ao longo dos últimos 12 anos em Portugal. Demonstrando uma tendência significativa para o aumento deste tipo de crime em território português de há uns anos a esta parte.



Figura 12 – Evolução do crime de incêndio ao longo dos últimos 12 anos em Portugal.

Adaptado de Relatório Anual de Segurança Interna – Ano 2018. [36]

Ainda que se tenha observado uma descida de 36,8% comparativamente ao ano 2017, é possível constatar que foram registados 7096 crimes relacionados com os incêndios só em 2018, o que continua a ser um número demasiado elevado, tendo em conta as medidas de proteção já adotadas [36].

Para além desta classificação referente aos dois primeiros níveis, relativos à causa em si, é também importante ter em conta os dados referentes ao terceiro nível de classificação, responsável pela atribuição de culpa (Figura 13).

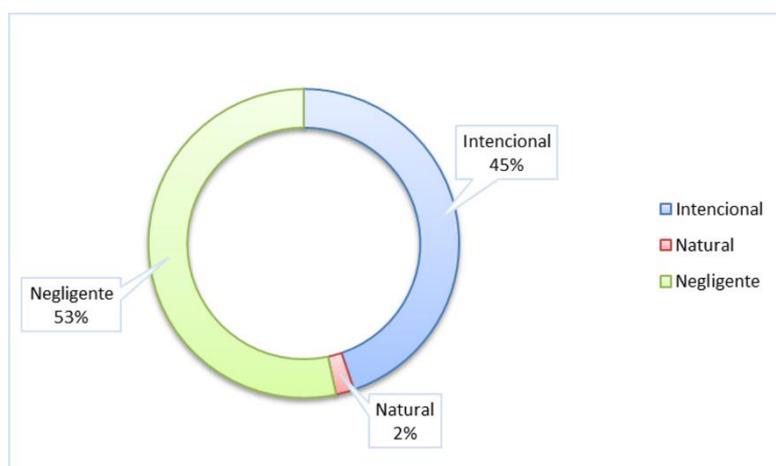


Figura 13 – Percentagem das ocorrências classificadas tendo em conta a atribuição de culpa [33].

Tendo em conta a elevada percentagem de casos referentes às causas “com intenção e por negligência”, torna-se muito relevante que as ciências forenses consigam encontrar diferenças entre estas, de modo a aplicar a lei em vigor para este tipo de crimes. Sendo que se demonstra, mais uma vez, que as causas naturais são residuais em comparação com as causas humanas [33].

Através dos estudos que vão sendo realizados sobre esta temática é também possível identificar as zonas geográficas onde cada causa tem maior incidência, podendo ou não estabelecer-se uma relação lógica entre o local e a causa. Auxiliando nos processos de deteção e investigação para este tipo de incidentes quando a causa é de origem criminosa, como no caso do “Incendiarismo” [34].

Estudos que datam do período entre 2001 e 2012 (Figura 14) indicam que a zona mais afetada pelos incêndios florestais de origem criminosa é a zona norte do país.

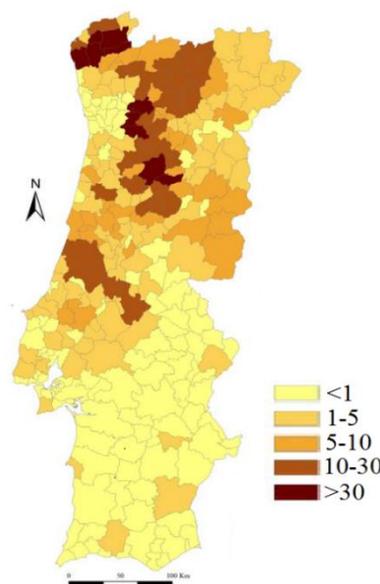


Figura 14 – Mapa geográfico com o número médio de ocorrências/ano classificadas como incendiarismo (Período de 2001 a 2012). [34]

Estes dados mantêm-se bastante atuais, dado que a zona norte do país é afetada ano após ano por acontecimentos como estes [20]. O ano transato não foi exceção, como se pode verificar nos números retirados do Relatório Anual de Segurança Interna – Ano 2018 (Figura 15), uma vez que distritos como Braga, Porto, Vila Real, Santarém, Aveiro e Viana do Castelo foram dos mais afetados, tal pode ser observado na figura seguinte [36].

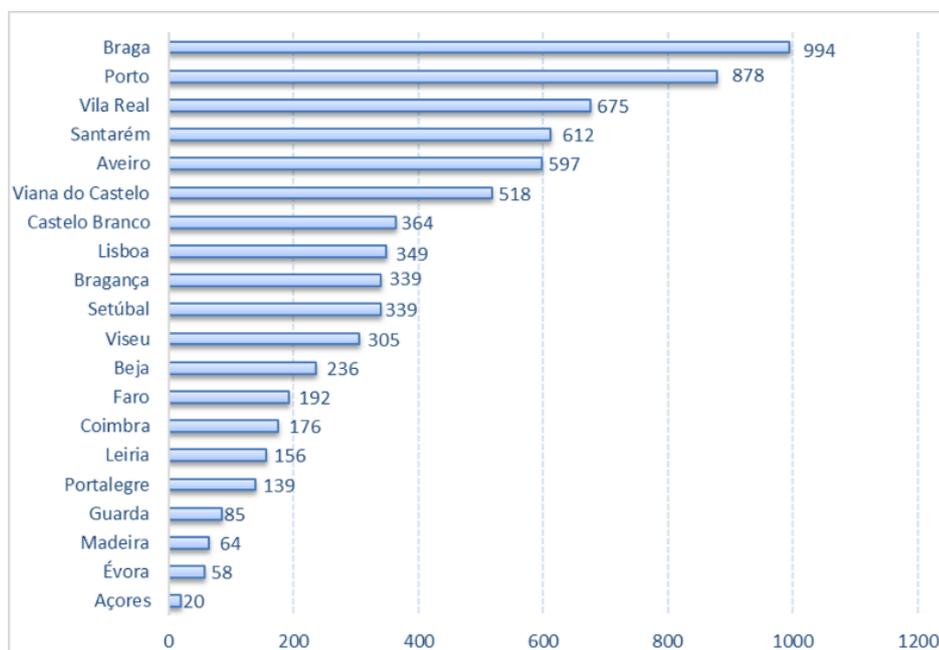


Figura 15 – Participações por distrito para incêndios/fogo posto a florestas, matas ou arvoredo.

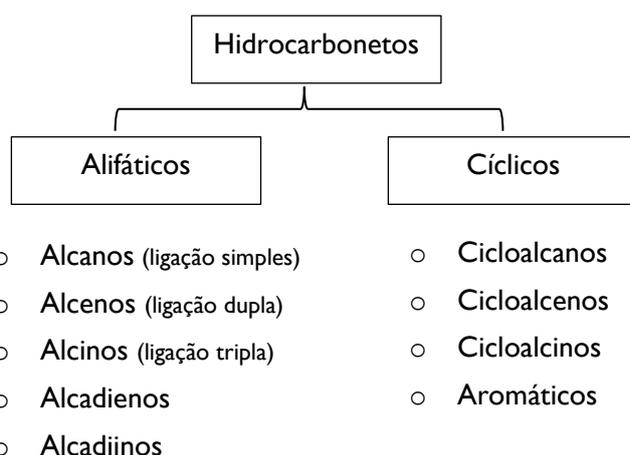
Adaptado de Relatório Anual de Segurança Interna – Ano 2018 [36].

I.2 Acelerantes de combustão

No contexto de um fogo de origem suspeita, é de elevado interesse compreender a origem e causa da ocorrência do mesmo e, para isso, é necessário concluir acerca da presença ou ausência de substâncias potenciadoras da propagação e deflagração de um fogo.

Os acelerantes de combustão, também conhecidos como substâncias inflamáveis, são substâncias que se introduzem no local expressamente com o objetivo de facilitar o início ou a propagação do incêndio [37]. Inúmeros produtos do conhecimento geral podem ser designados por acelerantes de combustão, tratando-se, por norma, de misturas complexas, na maioria das vezes com mais de 100 componentes [37] [38].

Estes compostos são constituídos por átomos de carbono e hidrogénio unidos covalentemente, denominados por hidrocarbonetos. Podem ser agrupados tendo em conta a forma da cadeia carbonada, seja ela aberta (alifática) ou fechada (cíclica), ou tendo em conta a ordem de ligação entre os carbonos, podendo ser simples, dupla ou tripla e, através disso, fazer as mais variadas composições entre carbonos específicos, como descrito no esquema seguinte (Esquema 3).



Esquema 3 – Agrupamento da família de hidrocarbonetos.

A variabilidade de composição associada a estes compostos é uma das grandes dificuldades na sua deteção e concreta identificação no caso de um fogo de origem suspeita, juntando-se ainda o facto deste tipo de matéria-prima ser de fácil acesso e de baixo custo, e por isso muito usado em meio doméstico, seja como combustível para lâmpadas, aquecedores e lareiras, ou até como componente de alguns inseticidas [37] [38].

Os acelerantes de combustão podem muitas vezes ser apelidados de “derivados de petróleo” uma vez que se tratam de subprodutos e desperdícios de uma das maiores indústrias a nível mundial, a indústria petrolífera.

A descoberta do petróleo data de 450 a.C., no entanto, apenas por volta do século XVIII é descrita a presença de derivados deste, mais propriamente a descoberta do querosene [39]. Atualmente a indústria do petróleo é uma das maiores e que mais dinheiro envolve a nível

mundial. Os seus derivados podem ser encontrados e comercializados com grande facilidade, como é o caso dos acelerantes de combustão [40] [41].

Com a evolução das sociedades e o desenvolvimento do mercado petrolífero, os métodos e técnicas de extração e refinamento desta matéria-prima encontram-se bem definidos e é através do refinamento do petróleo que se produzem os destilados e desperdícios do mesmo [37].

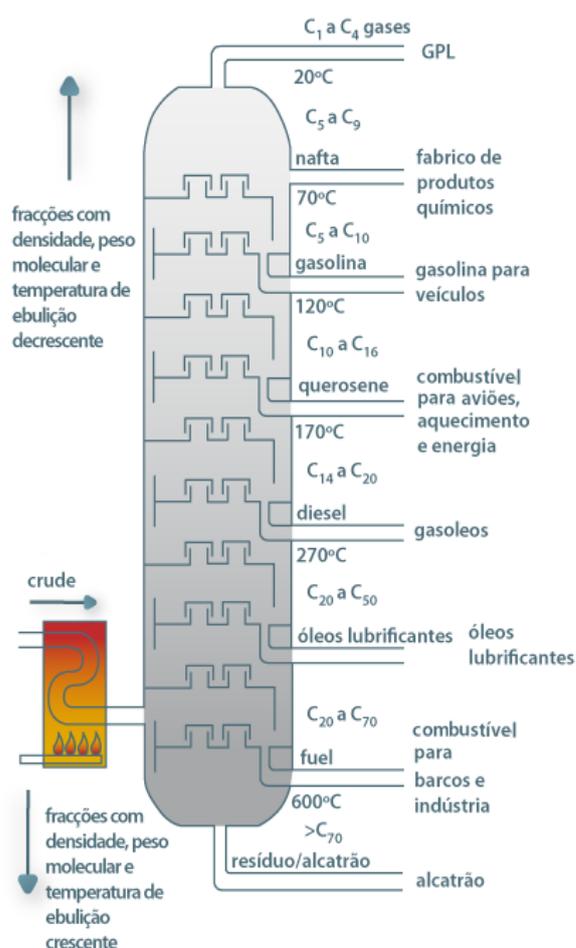


Figura 16 - Torre de refinação industrial do crude (petróleo bruto) [45].

indica que o incidente é de origem criminosa, pois a presença dos acelerantes pode ser inequivocamente justificada [44] [45]. O problema da presença deste tipo de substâncias nos mais variados cenários surge devido à comum utilização destas substâncias em ambiente doméstico [37].

Isto obrigou a que fosse proveitoso catalogar estes “derivados de petróleo”, tendo em conta o tamanho da cadeia carbonada, a família química dos componentes e exemplos de produtos usados no dia a dia (Tabela 3).

Os produtos mais comuns provenientes deste refinamento são o GPL, gasolina, gasóleo, querosene, diluentes e lubrificantes [38] [42] [43]. A sua formação varia consoante a temperatura a que o crude (petróleo bruto) está sujeito, no entanto, todos os derivados são hidrocarbonetos.

Estes “derivados de petróleo” podem ser cadeias carbonadas mais curtas como os gases, intermédias como o querosene ou gasóleo, e ainda, grandes como é o caso do *fuel* ou dos resíduos (alcatrão).

Todos estes compostos podem ser considerados acelerantes de combustão, pois têm a capacidade de acelerar processos de combustão e deflagração e podem ser colocados propositadamente num local com o objetivo de iniciar esses mesmos processos químicos. Ainda assim é necessário ter em conta que a presença deste tipo de substâncias nos locais onde decorrem as investigações, nem sempre

Tabela 3 – Derivados de petróleo e respetivos componentes^{[37] [38] [43] [46]}.

Derivados de petróleo	N.º de carbonos da cadeia	Família dos componentes	Exemplos
Destilados leves	C4 – C8	Alcanos	Éteres de petróleo, combustível de isqueiro de bolso, nafta, combustíveis de campismo.
Gasolina	C4 – C12	Alcanos Alquilbenzenos Naftalenos	Todas as marcas de gasolina automóvel.
Destilados intermédios	C8 – C12	Alcanos Alquilbenzenos	Diluentes de tinta, lamparinas de carvão, combustível para tochas, solventes para inseticidas e polimentos, acendalhas.
Querosene	C9 – C17	Alcanos Alquilbenzenos Naftalenos	Combustível de aviões, sprays para insetos, iniciadores de carvão, combustível para tochas, acendalhas.
Destilados pesados	C10 – C23	Alcanos Alquilbenzenos Naftalenos	Todas as marcas de gasóleo automóvel.

O mundo dos acelerantes de combustão/substâncias inflamáveis é bastante vasto, todavia, existem autores que os resumem apenas aos acelerantes em estado líquido, devido aos derivados de petróleo serem obtidos neste estado. Na maioria dos casos as investigações incidem apenas sobre a presença de resíduos de inflamáveis líquidos, conhecidos também como ILRs (*Ignitable Liquid Residues*) termo adotado do inglês^[47]. De facto, a quase totalidade dos acelerantes existentes no mercado desde a sua descoberta, são líquidos, embora mais recentemente possam ser encontrados muitos inflamáveis no estado sólido e até em gel, graças aos tratamentos e transformações a que são sujeitos após o refinamento do petróleo. Atualmente, com a globalização da indústria e dos mercados, podem ser encontrados em território português inúmeros produtos utilizados como acelerantes de combustão.

Um dos maiores problemas do uso destas substâncias é a presença obrigatória de hidrocarbonetos, seja qual for o estado e aparência do produto final. Mesmo que o seu uso seja legal, estes compostos têm em si uma perigosidade associada. Assim, a perigosidade iminente destes compostos tornou obrigatória a sua presença nos inventários de substâncias químicas comercializadas, podendo ser definidos no anexo da Diretiva 2006/15/CE da Comissão Europeia, de 7 de fevereiro de 2006 pelos respetivos números EINECS (European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances) e CAS (Chemical Abstracts Service), para auxiliar na sua identificação^[48].

1.3 Acendalhas

Um dos acelerantes de combustão comumente usado e conhecido em meio urbano são as acendalhas, apelidadas internacionalmente como *firelighters*, termo adotado do inglês [37].

Este produto é utilizado e comercializado sob várias formas (Figura 17), sendo a mais comum a aparência de sólido retangular de cor branca, no entanto e devido à sensibilização ecológica, proteção da natureza e sustentabilidade, têm surgido no mercado acendalhas ecológicas, encontrando-se também no estado sólido, mas com aparência diferente da conhecida habitualmente: tendo uma cor acastanhada, semelhante à madeira. Menos comuns, mas também existentes no mercado, aparecem outros tipos de acendalhas com os mais variados formatos e estados físicos, tais como géis de várias cores e líquidas.



Figura 17 – Vários tipos de produtos usados como acendalhas.

(1. Acendalha clássica; 2. Acendalha ecológica; 3. Acendalha líquida; 4. Acendalha em gel)

Tratando-se de um produto comercializado, é obrigatório que esteja presente na embalagem a sua composição e/ou a indicação das substâncias mais relevantes. Como já referido anteriormente, quando se trata de substâncias químicas, é necessário a presença dos números EINECS e CAS. Podem ser encontradas as mais variadas indicações e referências, estando esta informação enumerada na tabela apresentada abaixo (Tabela 4).

Tabela 4 – Números EINECS e CAS dos vários tipos de acendalhas comercializadas [48].

Tipo	Composição Indicada	Identificação
Clássica	Querosene e resinas/Querosene	EINECS: 265 – 184 – 9; CAS: 64742 – 81 – 0
Ecológica	Parafina e Madeira /Óleo vegetal e Madeira/Cera e Madeira	EINECS: 265 – 154 – 5; CAS: 64742 – 51 – 4
Líquida	Butano ou Nafta/Citronela Líquida	EINECS: 265 – 192 – 2; 265 – 149 – 8. CAS: 64742 – 47 – 8
Gel	Etanol	-
Diferente	Parafina/Metanamina	EINECS: 232 – 315 – 6; 202 – 905 – 8. CAS: 8002 –74 – 2; 100 – 97 – 0.

Através destas classificações e identificações, a procura de substâncias características deste tipo de compostos é facilitada quando analisados os resíduos de incêndio de origem suspeita. No entanto, não poucas vezes, a indicação colocada nas embalagens e rótulos, na realidade, não corresponde às substâncias presentes nestes produtos, tornando-se necessário a verificação real das substâncias constituintes para uma correta análise, comparação e identificação destes inflamáveis em cenários suspeitos.

A metodologia utilizada para este tipo de compostos e resíduos de incêndios é bastante similar à usada para os restantes acelerantes de combustão, ainda que, as diferenças físicas sejam evidentes, a sua semelhança nas propriedades químicas obriga à uniformização das técnicas utilizadas. Assim, a metodologia utilizada na caracterização e identificação de acendalhas segue as normas internacionais do Guia de Boas Práticas Laboratoriais para Líquidos Inflamáveis da *ASTM Internacional*, como é o caso da norma *E2451 – 13* que diz respeito aos métodos de recolha e armazenamento das amostras, a norma *E1388 – 12* para os processos de extração dos componentes de interesse e ainda a norma *E1618 – 14* sobre a técnica analítica de separação e identificação da amostra [46] [49] [50].

Através do Guia de Boas Práticas Laboratoriais, definido internacionalmente, é possível analisar o tipo de resíduos das substâncias inflamáveis com maior exatidão e da mesma forma que nos vários laboratórios da área forense; gerando uma harmonia de resultados e técnicas quando é necessário a comparação direta de resultados. Tendo em conta que, em muitos dos casos, a análise destes resíduos de incêndio tem subjacente a aplicação da Justiça e da Lei, é de elevado interesse que os resultados estejam assegurados do ponto de vista do rigor e com normas de trabalho bem definidas. Para além disso, é de extrema necessidade e importância um resultado cada vez mais específico e detalhado, que permita auxiliar os órgãos de polícia nas suas investigações e os órgãos judiciais a tirar as conclusões com maior certeza.

Capítulo II

Materiais e métodos

2. Materiais e métodos

2.1 Reagentes e materiais

- Acendalhas comerciais
- Material corrente de laboratório
- Frascos de vidro com tampa
- Fita-cola
- Agilent Manual Syringe (Agilent Technologies, 1 mL)

2.2 Métodos

2.2.1 Amostragem

Foram analisadas 36 acendalhas provenientes de vários locais/origens de aquisição e para catalogação das mesmas, foram agrupadas as amostras pelo tipo de acendalha, isto é, tendo em conta as características físicas observadas, sendo possível distinguir-se cinco grupos.

- *Ecológicas (E)* – Sólido de forma retangular, cor acastanhada semelhante a madeira, sem cheiro.
- *Géis (G)* – Consistência gelatinosa, transparente ou colorida, aparentemente sem cheiro.
- *Líquidas (L)* – Líquido incolor, cheiro intenso a hidrocarbonetos.
- *Diferentes (D)* – Aparências diversas, incolores ou coloridas, com e sem cheiro.
- *Clássicas (C)* – Sólido de forma retangular, cor branca, cheiro intenso a hidrocarbonetos.

Após esta aglomeração em cinco grupos e de modo a facilitar o processo de análise das mesmas, foi recolhida a informação acerca da composição apresentada na embalagem, como pode ser observado na tabela seguinte (Tabela 5).

Tabela 5 – Tipos de acendalhas e a respetiva composição indicada na embalagem comercial.

Tipo	Composição Indicada no rótulo da embalagem comercial		
Ecológicas (E)	Parafina e Madeira	Óleo vegetal e Madeira	Cera e Madeira
Géis (G)	Etanol		
Líquidas (L)	Combustível de isqueiro (butano ou nafta)		Citronela líquida
Diferentes (D)	Parafina e Metanamina		
Clássica (C)	Querosene e Resina	Querosene	Sem identificação

Foram utilizadas técnicas de recolha e armazenamento das amostras seguindo a norma internacional E2451 – 13 [49]. Assim, anteriormente à análise laboratorial, todas as embalagens e amostras foram armazenadas num local seco à temperatura ambiente, sendo posteriormente abertas as embalagens e efetuado o registo fotográfico das mesmas e de uma pequena porção do seu interior.

Após tratamento desses registos fotográficos, foi possível a construção da base de informação apresentada de seguida (Tabela 6 à Tabela 10).

Tabela 6 – Registos fotográficos da embalagem e da porção retirada do seu interior com o respetivo nome atribuído a cada amostra, para o tipo “Ecológicas”, bem como a origem e data de aquisição.

Ecológicas (E)				
Nome comercial	Embalagem	Porção do interior	Origem/data de aquisição	Identificação da amostra
UP			Coimbra Novembro 2018	E1
Continente			Lisboa Outubro 2018	E2
Flamefast ECO			Lisboa Outubro 2018	E3
Haigo			Lisboa Outubro 2018	E4

<i>Flames</i>			Lisboa Novembro 2018	E5
<i>Flash</i>			Lisboa Novembro 2018	E6

Tabela 7 – Registos fotográficos da embalagem e da porção retirada do seu interior com o respetivo nome atribuído a cada amostra, para o tipo “Géis”, bem como a origem e data de aquisição.

Géis (G)				
Nome comercial	Embalagem	Porção do interior	Origem/data de aquisição	Identificação da amostra
<i>Barbecuek</i>			Lisboa Junho 2010	G1
<i>MaxLumen</i>			Lisboa Desconhecida	G2

Tabela 8 – Registos fotográficos da embalagem e da porção retirada do seu interior com o respetivo nome atribuído a cada amostra, para o tipo “Líquidas”, bem como a origem e data de aquisição.

Líquidas (L)				
Nome comercial	Embalagem	Porção do interior	Origem/data de aquisição	Identificação da amostra
M			Lisboa Outubro 2018	L1
Zippo			Desconhecida Desconhecida	L2
Flamefast			Lisboa Desconhecida	L3

Tabela 9 – Registos fotográficos da embalagem e da porção retirada do seu interior com o respetivo nome atribuído a cada amostra, para o tipo “Diferentes”, bem como a origem e data de aquisição.

Diferentes (D)				
Nome comercial	Embalagem	Porção do interior	Origem / data de aquisição	Identificação da amostra
SuperFoc			Lisboa Outubro 2018	D1

Tabela 10 – Registos fotográficos da embalagem e da porção retirada do seu interior com o respetivo nome atribuído a cada amostra, para o tipo “Clássicas”, bem como a origem e data de aquisição.

Clássicas (C)				
Nome comercial	Embalagem	Porção do interior	Origem/data de aquisição	Identificação da amostra
Flamefast			Lisboa Outubro 2018	C1
Neoflame			Guarda Outubro 2018	C2
Continente			Lisboa Outubro 2018	C3
Azunder			Lisboa Outubro 2018	C4
Extra+			Lisboa Outubro 2018	C5
Braisal			Guarda Outubro 2018	C6
Samba			Guarda Outubro 2018	C7
Quinas			Lisboa Setembro 2018	C8

Amanhecer			Lisboa Outubro 2018	C9
Acendex			Coimbra Novembro 2018	CI0
Golondrina			Lisboa Outubro 2018	CI1
FireShop			Lisboa Novembro 2018	CI2
Flash			Lisboa Dezembro 2018	CI3
Labareda			Lisboa Dezembro 2018	CI4
TratoReal			Lisboa Dezembro 2018	CI5
Zas			Lisboa Dezembro 2018	CI6
FuegNet			Lisboa Dezembro 2018	CI7
64pastilhas			Lisboa Dezembro 2018	CI8
Domus			Lisboa Dezembro 2018	CI9

Home7			Coimbra Dezembro 2018	C20
Huj			Coimbra Dezembro 2018	C21
Flammat			Santarém Dezembro 2018	C22
Diprochama			Coimbra Dezembro 2018	C23
PartyDeco			Faro Janeiro 2019	C24

Seguidamente ao registo fotográfico, agrupamento por composição e nomenclatura adotada, procedeu-se à recolha de pequenas porções de aproximadamente 1 cm³ para as amostras em estado sólido* e de 3 ml para géis e líquidos para dentro de frascos de vidro devidamente esterilizados e etiquetados, onde permaneceram até à fase seguinte de análise (Figura 18).

*Nota: A amostra DI, apesar de se apresentar no estado sólido, devido à consistência da mesma foi necessário desfazer a porção de 1 cm³ em partículas de menor dimensão.



Figura 18 – Aparência dos diversos tipos de amostras depois de recolhidas e como ficaram acondicionadas e armazenadas até à fase seguinte de análise.

De acordo com as normas internacionais adotadas para análise de líquidos inflamáveis em resíduos de incêndio e tendo sido estas adaptadas para a análise de acendalhas nas mesmas condições de recolha, foi utilizada neste trabalho a técnica analítica de Cromatografia Gasosa acoplada com Espectrometria de Massa (GC-MS). Assim, e dada a complexidade das matrizes onde geralmente se encontram amostras deste tipo, é necessário recorrer a processos de extração como “Extração por headspace” e “Diluições”.

Apesar de nesta fase serem analisadas amostras “puras”, ou seja, sem a presença de matrizes externas e complexas, é necessário que sejam utilizadas exatamente as mesmas técnicas que serão adotadas nos trabalhos de rotina dos laboratórios, de maneira a que seja possível a utilização deste método para qualquer que seja a matriz recolhida.

2.2.2 Extração por headspace e diluições

De acordo com a norma *E1388-12* do Guia de Boas Práticas Laboratoriais da *ASTM International*, foi utilizado como processo de extração para as acendalhas sólidas a extração por headspace e, para os líquidos e géis, foram feitas diluições para poderem ser analisadas no cromatógrafo [50]. As amostras foram preparadas de acordo com procedimentos internos do Sector de Físico-Química do Laboratório de Polícia Científica, da Polícia Judiciária.

2.2.3 GC-MS

De acordo com a norma *E1618-14* do Guia de Boas Práticas Laboratoriais da *ASTM International*, foi utilizado como técnica de análise a Cromatografia Gasosa acoplada por Espectrometria de Massa recorrendo ao cromatógrafo da marca Agilent Technologies modelo 5977B MSD / 7890B GC System. [46] Equipado com uma coluna de sílica fundida (30 m x 25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme). As injeções foram realizadas a uma temperatura de 300 °C. O gás de arraste utilizado foi hélio (99,9995% pureza) com um fluxo de aproximadamente 1,7 mL/min. O programa de temperatura utilizado iniciou-se a 60 °C durante 8 min, subindo 20 °C/min até 280 °C onde permaneceu durante 8 min, subindo de seguida a uma razão de 10 °C/min até aos 300 °C onde ficou por 3 min.

O espetrómetro de massa utilizou um detetor quadrupolo operando no modo *scan* para um intervalo de razões *m/z* entre os 20 a.m.u e os 550 a.m.u. Com o método de ionização de impacto eletrónico.

2.2.4 Processo de queima

Após a análise das amostras sem qualquer intervenção e tal como se encontram nas embalagens comercializadas, procedeu-se a uma nova recolha a partir das mesmas embalagens seguida do processo de queima dessas amostras. No entanto, apenas foram sujeitas a este processo os grupos de acendalhas catalogadas como “*Diferentes (D)*” e “*Clássicas (C)*”.

Assim, a blocos de cerca de 3 cm³ foi ateado fogo com o auxílio de um isqueiro e estes arderam durante aproximadamente 30s a 50s sendo posteriormente parada a queima. O pedaço de amostra queimada foi então armazenado em frasco próprio para o efeito, de modo a ser analisado por GC-MS após extração das substâncias de interesse. Todo o processo de queima pode ser melhor explicado através da sequência de imagens apresentada de seguida (Figura 19).



Figura 19 – Sequência de imagens representativa do processo de queima realizado.

O mesmo processo de extração e análise foi utilizado para as amostras queimadas. Foi utilizado o método de extração por headsapce e utilizada a cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massa.

2.2.5 Comparação cromatográfica e análise quimiométrica

Após obtenção dos cromatogramas e respectivos espectros de massa, estes foram analisados, comparados e tratados tendo em vista a análise visual e identificativa dos cromatogramas. Numa primeira abordagem, para identificação dos compostos presentes em cada amostra, recorreu-se a uma biblioteca espectral de espectros de massa e às normas internacionais para análise de líquidos inflamáveis já referenciadas anteriormente. Numa segunda abordagem tentou encontrar-se agrupamentos e subagrupamentos, tendo em conta não só os compostos presentes, mas também o padrão de eluição observado respetivas intensidades relativas dos picos de interesse.

Assim, para além da análise por comparação visual e identificativa dos cromatogramas obtidos, foram também utilizadas análises quimiométricas com o objetivo de agrupar as amostras por semelhança e corroborar a distinção feita visualmente, o tratamento de dados foi feito com recurso ao *software* informático R_{project} .

Foram utilizadas duas análises quimiométricas comumente utilizadas para gerar e definir agrupamentos, isto é, a Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) [51] e a Análise de Componentes Principais (PCA) [52].

A primeira, a Análise Hierárquica de Agrupamentos tem como objetivo interligar os objetos em questão utilizando critérios de semelhança/diferença definidos, produzindo um resultado, neste caso uma estrutura hierárquica conhecida como dendrograma. Nesta estrutura, os objetos estão agrupados entre si segundo a sua semelhança. Este tipo de agrupamentos baseia-se na distância euclidiana e coeficientes de correlação (uma menor distância entre os objetos traduz-se numa maior semelhança entre eles).

Já a Análise de Componentes Principais é um método quimiométrico que vai permitir reorganizar a informação do conjunto de dados de interesse. Esta análise pode ser utilizada quando o conjunto amostrado contém informações apenas em algumas variáveis, mas torna-se ainda mais útil quando as amostras em questão possuem um grande número de variáveis associadas, como acontece em conjuntos de dados espectroscópicos e cromatográficos.

Capítulo III

Resultados e Discussão

3. Resultados e discussão

Seguindo o pressuposto inicial, as amostras já haviam sido separadas em cinco grupos distintos (ecológicas, géis, líquidas, diferentes e clássicas) devido à diferença de estado físico e da aparência visual e olfativa, como se encontra descrito no ponto 2.2.1 *Amostragem* do Capítulo 2. *Materiais e Métodos*.

3.1 GC-MS

3.1.1 Análise cromatográfica e composição química de amostras “puras”

A análise cromatográfica e identificação da composição química entre os cinco grupos já formados, apenas veio confirmar as suspeitas que o fariam prever, tendo em conta a composição indicada nos rótulos comerciais, assim como o aspeto visual e olfativo de cada uma as amostras. Na figura seguinte (Figura 20) podem ser facilmente perceptíveis as diferenças encontradas nos cromatogramas obtidos para cada grupo de amostras.

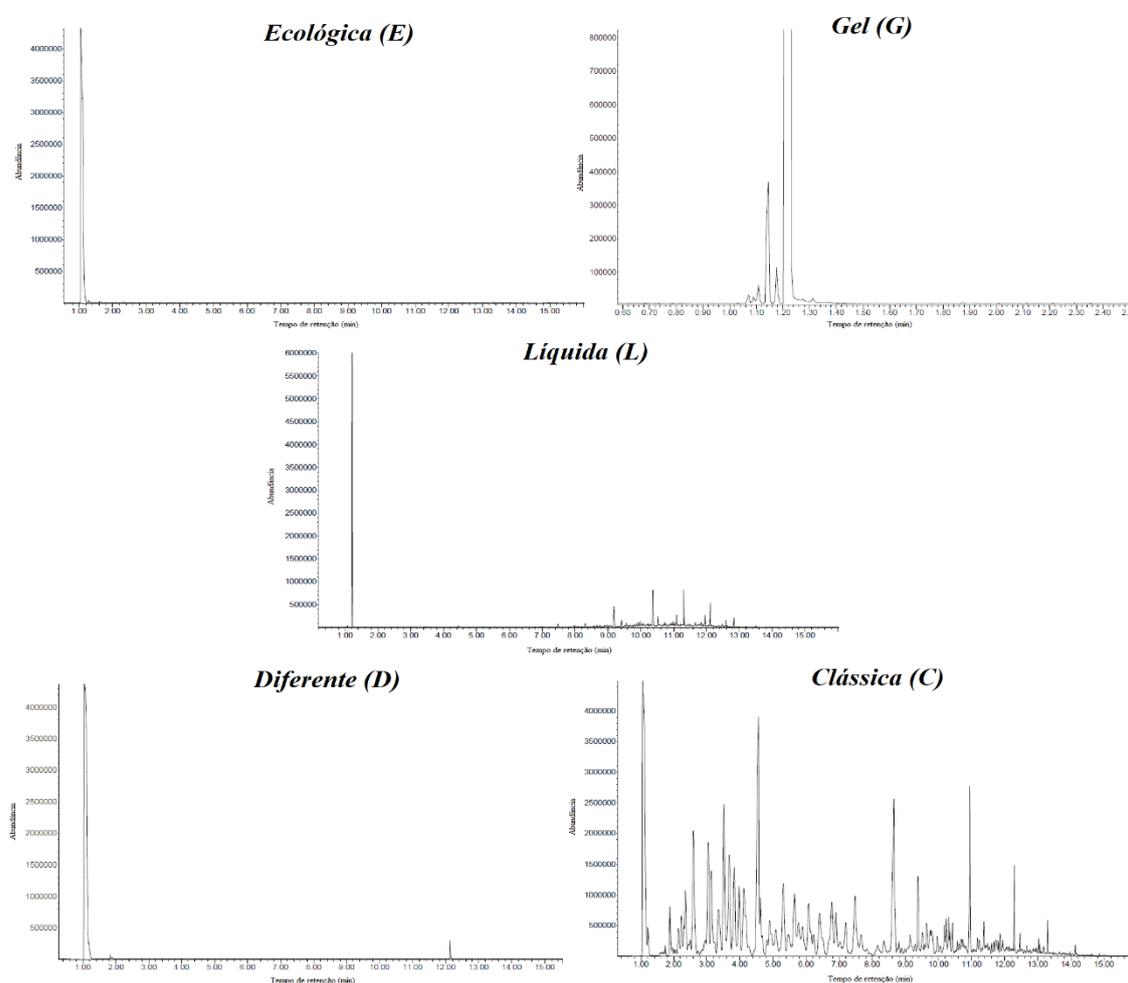


Figura 20 – Cromatogramas das amostras dos vários grupos formados.
Análise e Caracterização de Acendalhas por GC-MS.

Como comprovado pela Figura 20, pode entender-se uma grande diferença no tipo de cromatograma obtido, assim como, nos compostos que constituem cada uma das amostras, podendo ser observados intervalos de tempos de retenção completamente distintos para componentes voláteis ou até mesmo ausência de qualquer componente volátil pelo menos utilizando este método de detecção. Através da espectrometria de massa acoplada à técnica cromatográfica é possível identificar os vários componentes presentes nas amostras recorrendo à biblioteca espectral a que o LPC tem acesso.

I. Ecológicas (E)

As amostras classificadas como *Ecológicas* (E1 a E6) apresentam cromatogramas bastante distintos dos encontrados para os restantes grupos, no entanto, são muito idênticos entre si, uma vez que não é possível observar picos característicos de hidrocarbonetos, e, quando encontrados, não se assemelham com os descritos na norma para as substâncias inflamáveis. Isto pode ser comprovado através das figuras apresentadas de seguida (Figura 21 a Figura 23).

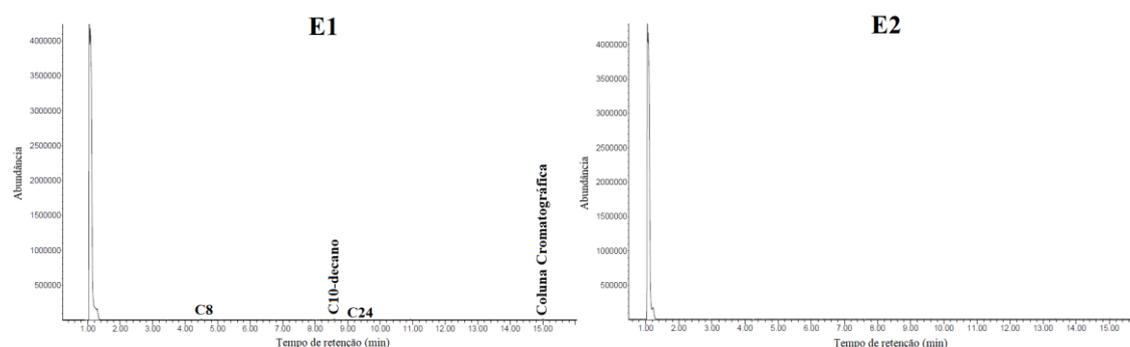


Figura 21 – Cromatogramas obtidos para as amostras Ecológicas E1 e E2, respetivamente.*¹

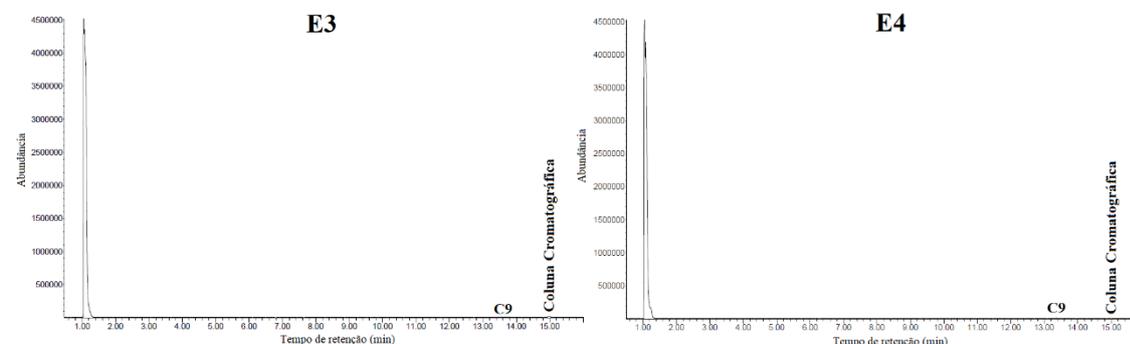


Figura 22 – Cromatogramas obtidos para as amostras Ecológicas E3 e E4, respetivamente.*¹

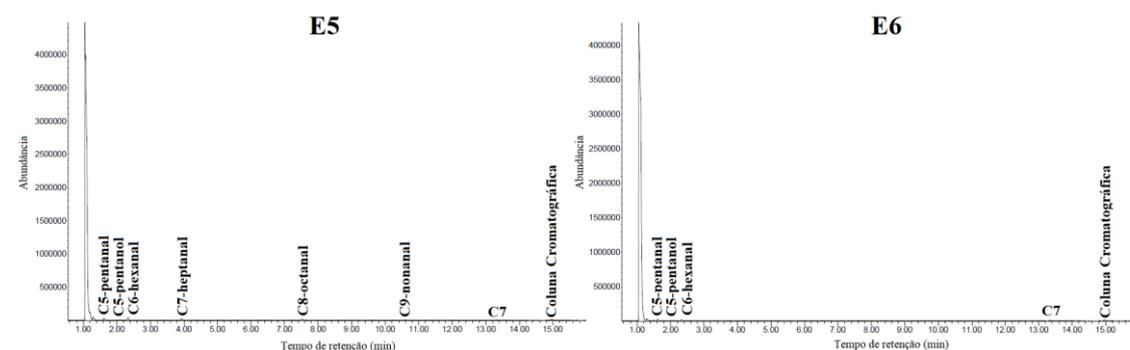


Figura 23 – Cromatogramas obtidos para as amostras Ecológicas E5 e E6, respetivamente.*¹

*!¹Nota: Imagens dos cromatogramas em tamanho maior podem ser encontrados nos anexos.

Entre os compostos encontrados nestas amostras, podem observar-se derivados funcionais de hidrocarbonetos como o C5-Pentanal, C7-Heptanal, C9-Nonanal entre outros, no entanto estes hidrocarbonetos não correspondem aos hidrocarbonetos característicos das substâncias inflamáveis. Assim, não é possível identificar este grupo de amostras por esta técnica analítica caso esteja presente em “amostras problema” recolhidas em locais onde tenha ocorrido um incêndio, isto acontece uma vez que não se detetam hidrocarbonetos característicos de substâncias inflamáveis por GC-MS com extração por headspace.

II. Géis (G)

As amostras classificadas como Géis (G1 e G2) apresentam cromatogramas idênticos entre si, mas bastante distintos dos restantes grupos, uma vez que apenas apresentam compostos como o metanol (CH_3OH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) e álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) com tempos de retenção entre 1.00 min e 1.40 min. Os cromatogramas correspondentes às amostras G1 e G2 encontram-se representados nas Figuras 24 e 25 respetivamente.

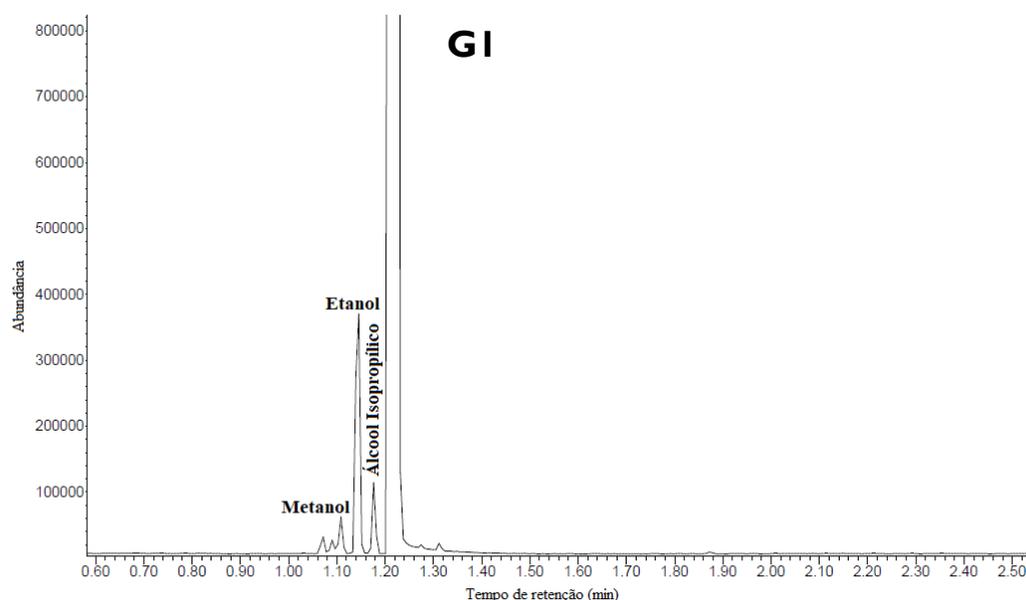


Figura 24 – Cromatograma obtido para a amostra G1.

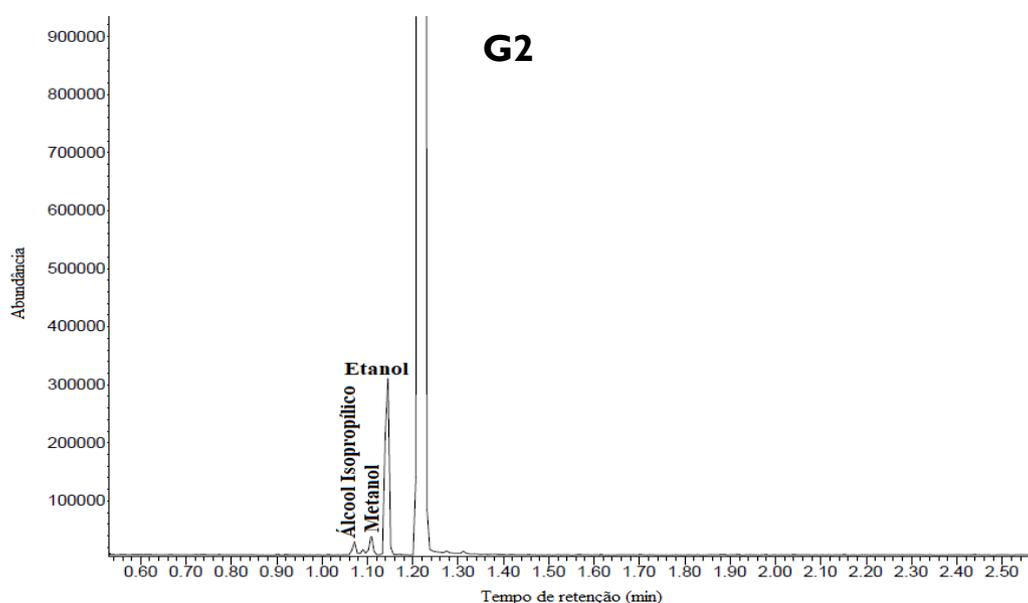


Figura 25 – Cromatograma obtido para a amostra G2.

Quimicamente, os componentes encontrados nos Géis são classificados como álcoois, e uma vez que os acelerantes de combustão são caracterizados por hidrocarbonetos específicos, no qual os álcoois não têm expressão, é possível distingui-los dos restantes grupos com alguma facilidade.

III. Líquidas (L)

As amostras classificadas como *Líquidas* (L1, L2 e L3) apresentam dois tipos de cromatogramas distintos. Ainda que possuam ambos hidrocarbonetos característicos de substâncias inflamáveis o padrão de eluição dos alcanos presentes e tempos de retenção obrigam a uma distinção dentro do mesmo grupo. Os cromatogramas relativos às três “acendalhas” analisadas para a categoria das amostras *Líquidas* (L) encontram-se representados nas figuras seguintes (Figura 26 a Figura 28).

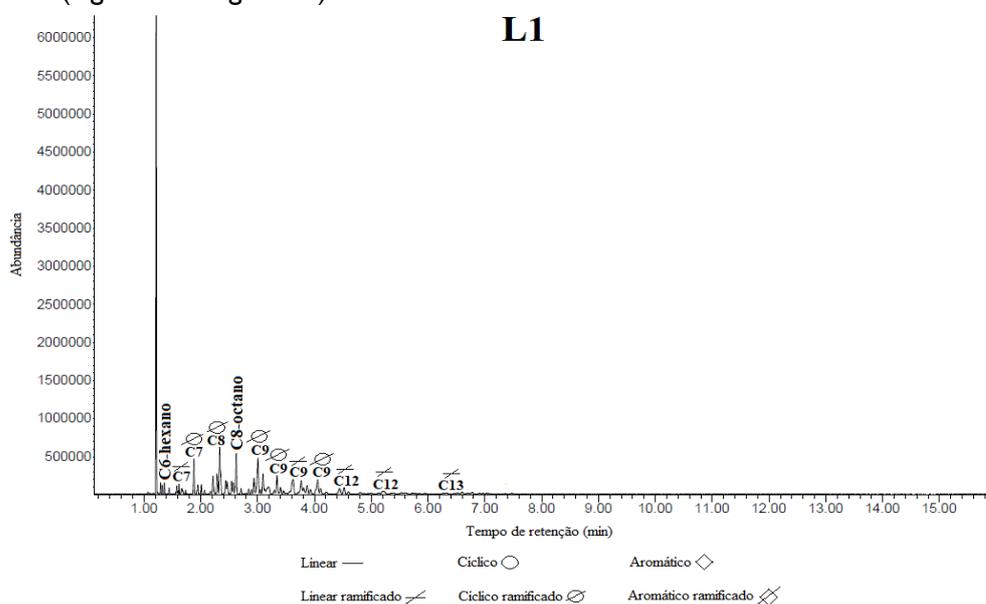


Figura 26 – Cromatograma obtido para a amostra L1.

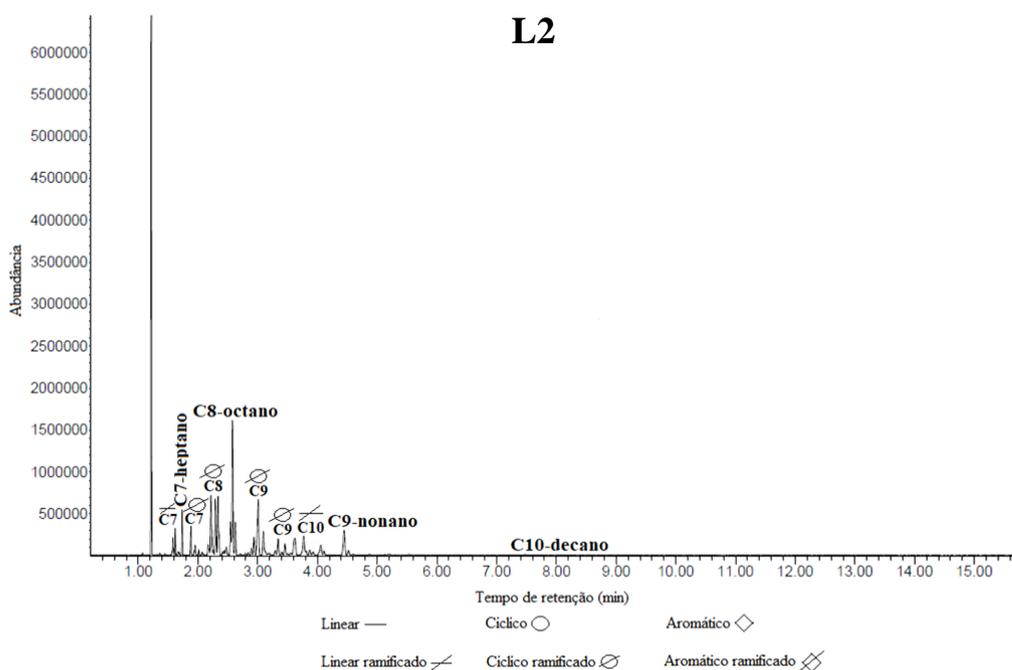


Figura 27 – Cromatograma obtido para a amostra L2.

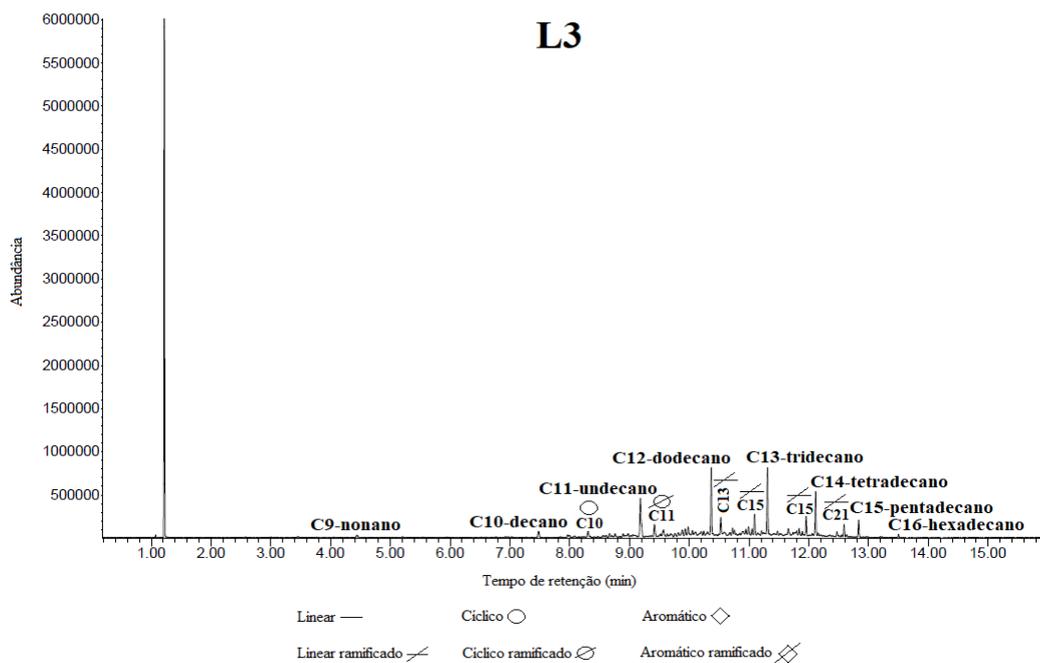


Figura 28 – Cromatograma obtido para a amostra L3.

Através dos cromatogramas apresentados é possível subdividir-se o grupo das amostras classificadas como *Líquidas* em dois subgrupos, neste caso a amostra L1 e L2 num mesmo grupo e a L3 num distinto. As três amostras apresentam compostos classificados como hidrocarbonetos característicos de substâncias inflamáveis. No entanto, as amostras L1 e L2 apresentam na sua constituição hidrocarbonetos mais voláteis (desde C_7H_{16} -Heptano a $C_{10}H_{22}$ -Decano) num intervalo de tempos de retenção de 1.00 min a 7.30 min. Por outro lado, a amostra L3 tem na sua composição hidrocarbonetos menos voláteis (desde C_8H_{18} -Octano a $C_{16}H_{34}$ -Hexadecano) apresentando um intervalo de tempos de retenção de 4.50 min a 13.50 min.

Para além da distinção encontrada dentro do grupo das amostras *Líquidas* (L), este grupo pode ser ainda comparado com o grupo das amostras *Clássicas* (C) por existir uma semelhança nos hidrocarbonetos encontrados para estes grupos. No entanto, o padrão de eluição, tempos de retenção e intensidade relativa dos picos cromatográficos são bastante distintos, como foi demonstrado na Figura 20. Assim, é possível distinguir com facilidade as amostras que se encontram no estado líquido das amostras em estado sólido, apesar de serem constituídas pelos mesmos componentes.

Isto pode dever-se à forma de organização das moléculas constituintes das amostras e de todos os ajustes químicos e físicos necessários para a alteração do estado físico das mesmas.

IV. Diferentes (D)

Para o grupo *Diferentes (D)*, apenas foi analisada uma acendalha, uma vez que se trata de um grupo constituído por tudo aquilo que não foi possível relacionar de maneira alguma com as restantes amostras. O cromatograma obtido para esta amostra encontra-se de seguida na Figura 29.

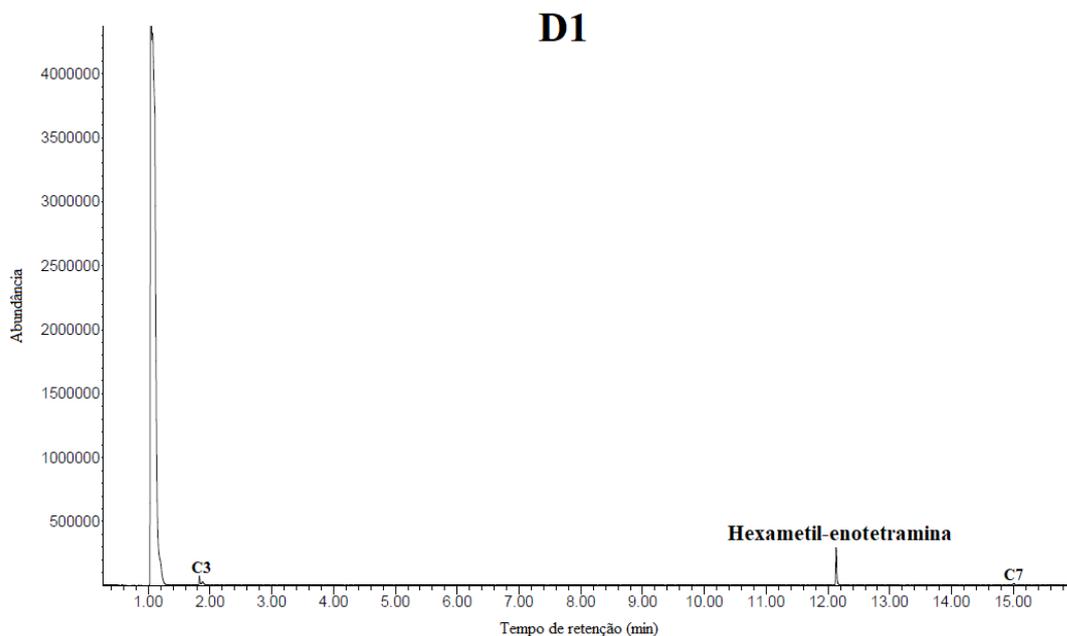


Figura 29 – Cromatograma obtido para a amostra D1.

Como pode ser observado pelo cromatograma da Figura 29, apenas foi detetado com relevância o composto hexametil-enotetramina ($C_6H_{12}N_4$) que não está diretamente relacionado com os hidrocarbonetos característicos de substâncias inflamáveis. Trata-se de um composto utilizado na indústria na produção de resinas, produção de altos explosivos, acelerantes de vulcanização, agentes corrosivos, conservantes alimentares, tintas, acabamentos, e ainda no ramo médico como agente antibacteriano para o trato urinário. [53]

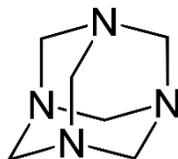


Figura 30 – Estrutura química da hexametil-enotetramina.

Dadas as suas utilizações na indústria e a sua capacidade de arder relativamente rápido e com facilidade, pode justificar a sua utilização em produtos como as acendalhas. Assim, e não apenas pela aparência visual completamente diferente que justificou a separação inicial, a composição e aparência do cromatograma encontradas permitem que este grupo seja distinguido de entre os outros com facilidade.

V. Clássicas (C)

As amostras classificadas como *Clássicas* (C1 a C24) apresentam cromatogramas bastante distintos dos restantes grupos, como já foi indicado acima na Figura 20, mas bastante semelhantes entre si, conferindo-lhes assim uma identidade própria que permite a clara distinção destas amostras quando detetadas em “amostras problema”. No entanto, uma das amostras inicialmente classificada como *Clássica* (C) pela sua aparência física, foi reclassificada tendo por base a aparência cromatográfica, padrão de eluição e constituição, apresentando um comportamento bastante distinto das restantes 23, e de certo modo semelhante com o observado para a amostra D1 do grupo *Diferentes* (D).

Trata-se da amostra C24 (Figura 31), que apresenta uma aparência de sólido branco semelhante às restantes do grupo, no entanto, foi obtido um cromatograma muito simples, podendo apenas ser identificado um componente com um tempo de retenção na ordem dos 13.50 min, o que contrasta com o que seria de esperar para as amostras do grupo *Clássicas* (C).

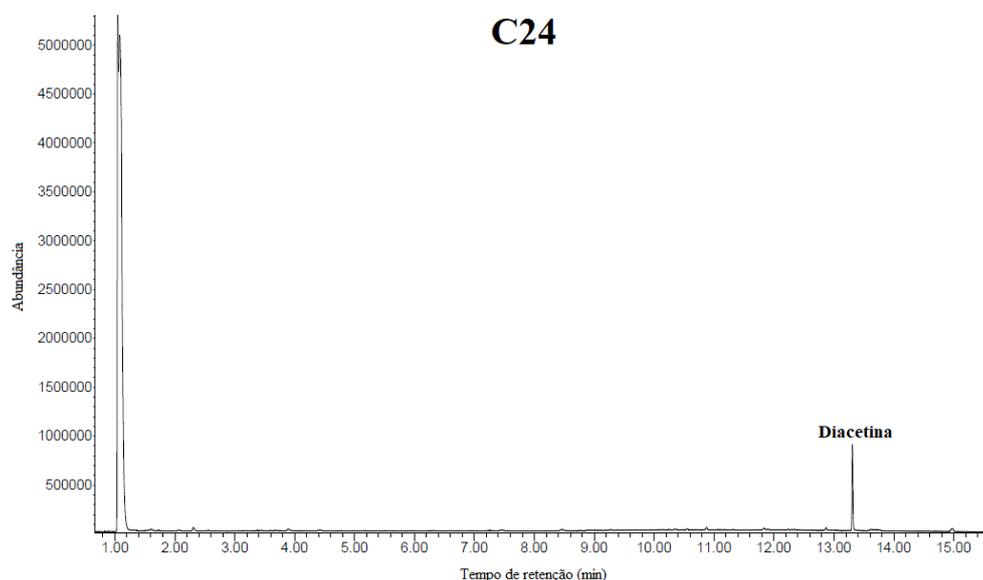


Figura 31 – Cromatograma obtido para a amostra C24.

Esta análise indica-nos que a acendalha C24 não contém na sua composição hidrocarbonetos característicos de substâncias inflamáveis, mas, sim, o composto diacetina ($C_7H_{12}O_5$) que é bastante utilizado como aditivo alimentar [54] [55]. Assim, foi possível reagrupar esta amostra noutro grupo, uma vez que a sua constituição em nada tem que ver com as restantes amostras do grupo *Clássicas* (C), mas em tudo semelhante com o que foi observado para a amostra D1 do grupo *Diferentes* (D).

As restantes amostras classificadas como *Clássicas* (C1 a C23) apresentam uma constituição bastante semelhante entre si, no entanto, a aparência dos cromatogramas, tendo em conta o padrão de eluição, tempos de retenção e intensidade e áreas relativas dos picos cromatográficos, permitiu a formação de subgrupos dentro do grande grupo das amostras *Clássicas* (C).

Foi analisada a constituição das amostras de C1 a C23 e foi possível demonstrar e confirmar o que havia sido indicado nas embalagens comerciais. Este tipo de acendalhas contém grandes quantidades de hidrocarbonetos característicos de substâncias inflamáveis, desde hidrocarbonetos leves, como o heptano ou o octano; até hidrocarbonetos intermédios e pesados, como é o caso do pentadecano. O Gráfico I apresenta a percentagem de existência de cada componente nas 23 amostras *Clássicas (C)* analisadas.

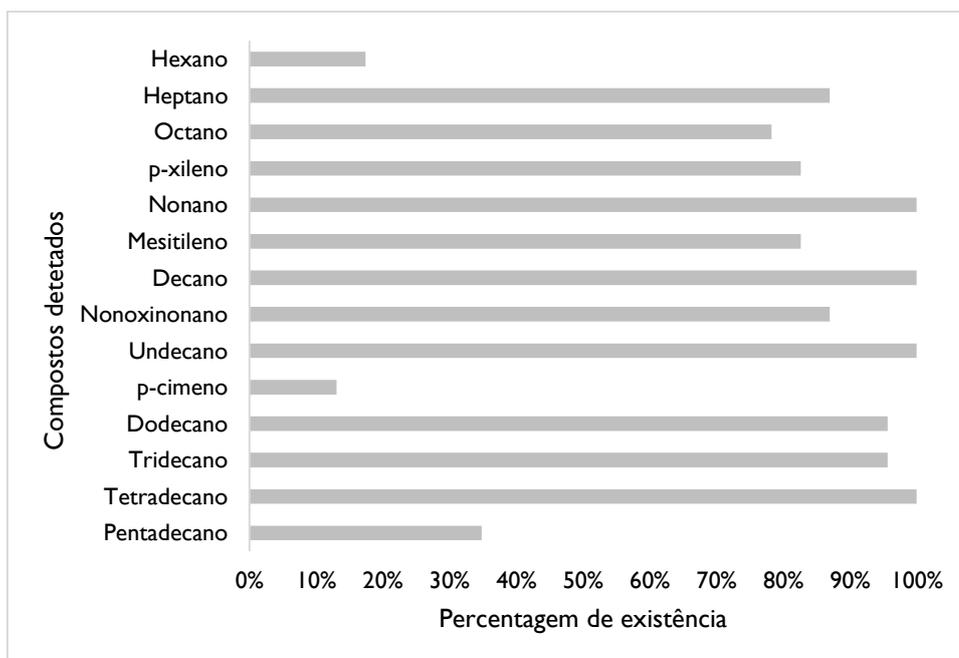


Gráfico I – Percentagem de existência de cada hidrocarboneto nas amostras *Clássicas (C)* analisadas.

Através dos valores presentes no Gráfico I é possível entender que a maioria dos hidrocarbonetos característicos de substâncias inflamáveis pode ser encontrado em quase 80% das amostras, o que demonstra a grande semelhança deste conjunto de amostragem no que diz respeito à sua constituição.

Para além dos hidrocarbonetos de cadeia simples que seriam previsíveis de encontrar tendo em conta os dados presentes na norma *E1618 – 14* do Guia de Boas Práticas Laboratoriais para Líquidos Inflamáveis como os C_6H_{14} -Hexano, C_7H_{16} -Heptano, C_8H_{18} -Octano, C_9H_{20} -Nonano, $C_{10}H_{22}$ -Decano, $C_{11}H_{24}$ -Undecano, $C_{12}H_{26}$ -Dodecano, $C_{13}H_{28}$ -Tridecano, $C_{14}H_{30}$ -Tetradecano ou $C_{15}H_{32}$ -Pentadecano, foram também detetados e identificados, os compostos mesitileno, nonoxinonano e *p*-xileno em mais de 80% das amostras.

Todos estes compostos foram identificados por espectroscopia de massa recorrendo à biblioteca espectral a que o LPC tem acesso, tendo sido obtidos e retirados os respetivos espectros de massa no tempo de retenção aproximado para cada um dos componentes presentes no Gráfico I, como apresentado de seguida (Figura 32 e Figura 33).

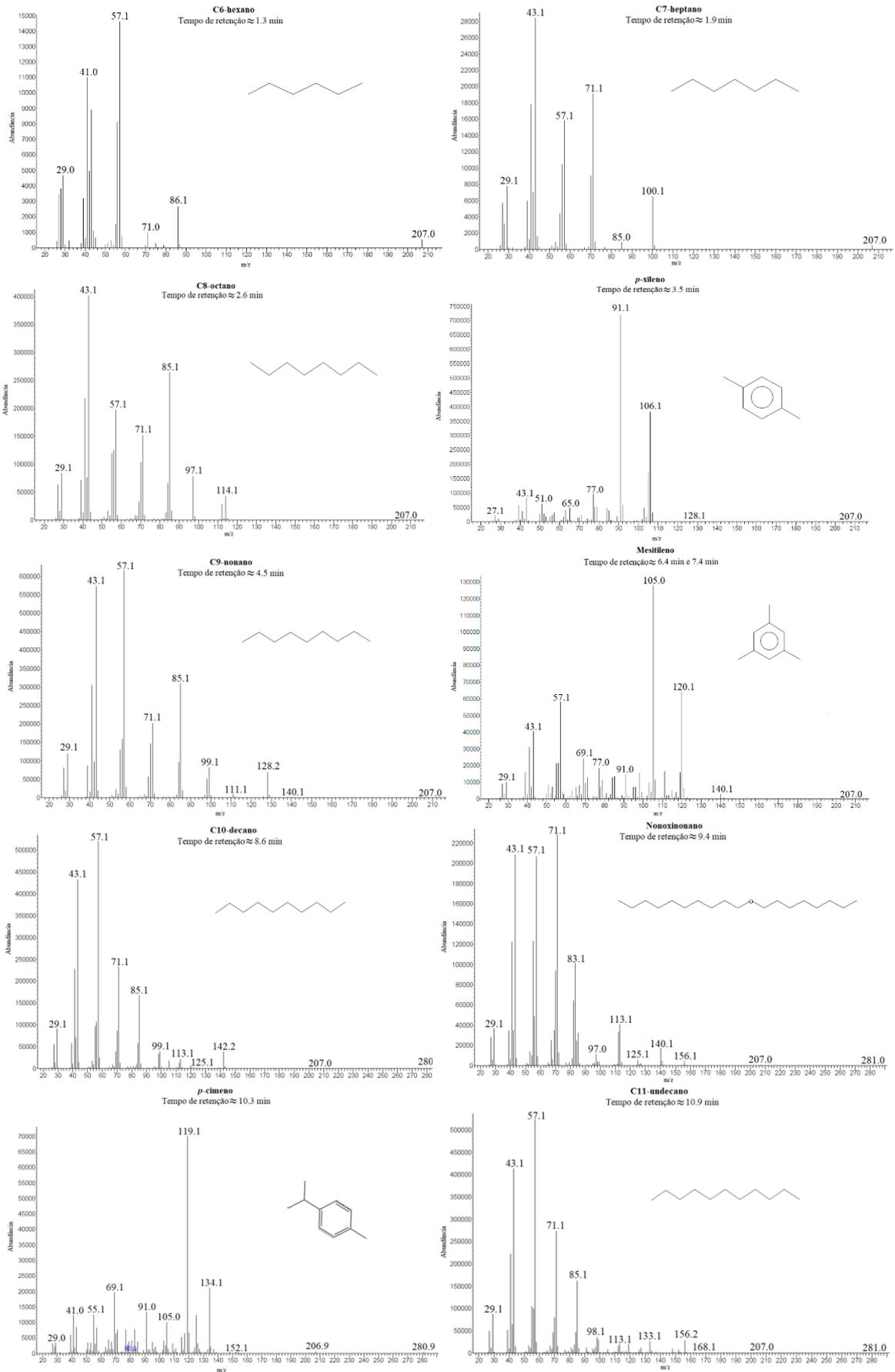


Figura 32 – Espectros de massa obtidos para os hidrocarbonetos principais encontrados nas amostras Clássicas (C).*²

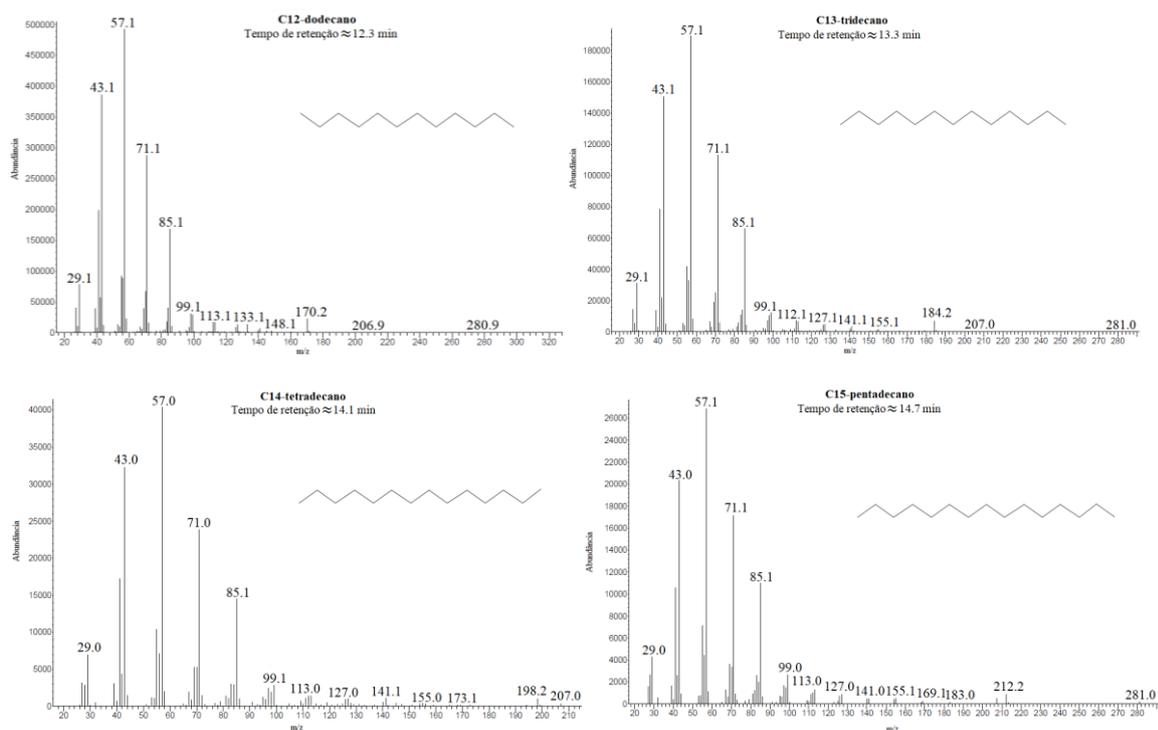


Figura 33 – Espectros de massa obtidos para os hidrocarbonetos principais encontrados nas amostras *Clássicas (C)*.^{*2}

Os espectros de massa obtidos e acima apresentados demonstram a presença destes hidrocarbonetos característicos de substâncias inflamáveis nas amostras *Clássicas (C)*.

^{*2}Nota: As imagens em tamanho maior dos espectros de massa dos compostos mencionados encontram-se nos anexos.

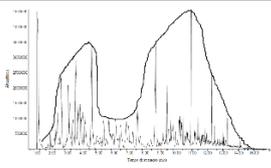
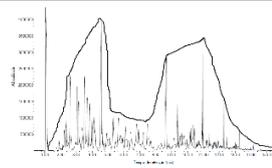
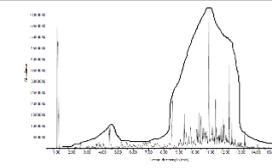
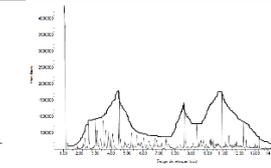
As 23 amostras analisadas são bastante similares entre si no que à sua constituição diz respeito, uma vez que apresentam, quase na totalidade, os mesmos compostos; e para além de apresentarem os hidrocarbonetos simples já mencionados, são encontradas derivações destes mesmos hidrocarbonetos. Esta ação acontece com bastante naturalidade, uma vez que os compostos orgânicos em questão têm a capacidade de se alterar para semelhantes e/ou derivados com muita facilidade. De maneira a ser mais simples e inequívoca a identificação destes derivados nos cromatogramas seguintes foi utilizada uma nomenclatura própria que se encontra descrita na Tabela II.

Tabela II – Nomenclatura utilizada para os derivados dos hidrocarbonetos simples encontrados no conjunto amostrado.

Nomenclatura utilizada					
Linear	Linear ramificado	Cíclico	Cíclico ramificado	Aromático	Aromático ramificado
—	—	○	○	◇	◇

Dada a semelhança na composição química destas 23 amostras, tornou-se impossível distinguir as amostras presentes no grupo *Clássicas (C)* apenas com base nessa informação. No entanto, foi possível agrupar as 23 amostras em quatro subgrupos distintos, atendendo ao padrão de eluição do cromatograma obtido e à intensidade relativa dos picos cromatográficos, como demonstrado pela tabela seguinte (Tabela 12). *3

Tabela 12 – Subgrupos formados dentro do grupo *Clássicas (C)*.

<i>Clássicas (C)</i>			
1	2	3	4
			
C2, C5, C10, C14, C15, C16, C19, C20, C22, C23	C1, C3, C7, C8, C9, C17	C4, C13, C18, C21	C6, C11, C12

*3Nota: Os cromatogramas das 23 amostras com a respetiva identificação dos compostos que justificam estes agrupamentos encontram-se disponíveis nos anexos.

Atendendo à diferença cromatográfica encontrada, baseada no padrão de eluição dos alcanos presentes, foi possível distinguir os quatro subgrupos apresentados na Tabela 12 e agrupar as 23 amostras *Clássicas (C)* segundo a sua semelhança cromatográfica. O primeiro subgrupo tem 10 amostras, o segundo subgrupo 6 amostras, o terceiro 4 amostras; e por último, o quarto subgrupo 3 amostras.

▪ ***Clássicas (C)* – Subgrupo 1**

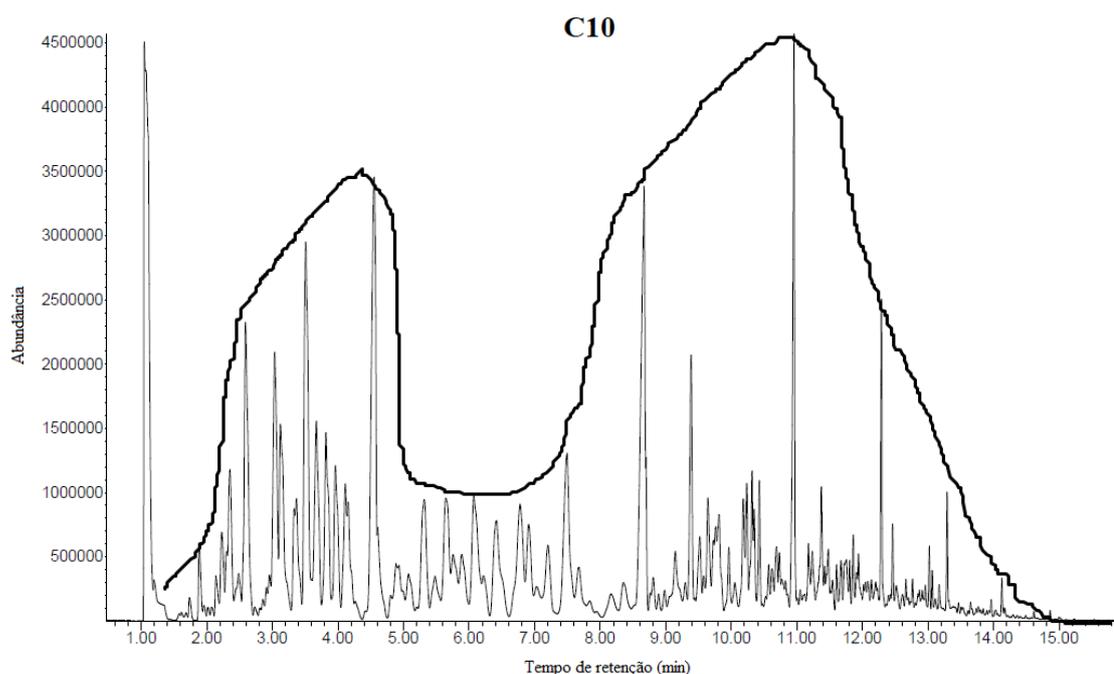


Figura 34 – Cromatograma obtido para a amostra C10 e identificação do padrão de eluição e intensidade relativa dos picos cromatográficos.

O cromatograma da Figura 34 representa o primeiro subgrupo constituído por 10 amostras, onde pode ser identificado um padrão de eluição e intensidade relativa dos picos cromatográficos que se traduz na presença dos hidrocarbonetos característicos na amostra. Os hidrocarbonetos mais voláteis são os primeiros componentes a ser eluídos (1 min – 5 min) e têm uma intensidade relativa menor em relação à intensidade dos picos dos hidrocarbonetos menos voláteis que são eluídos de seguida (8 min – 15 min).

Para além do padrão de eluição e intensidade relativa, foram identificados os compostos presentes em todas as amostras deste subgrupo. Assim, na figura seguinte (Figura 35), a título de exemplo para este subgrupo, pode ver-se o cromatograma referente à amostra C10 com a respetiva identificação.

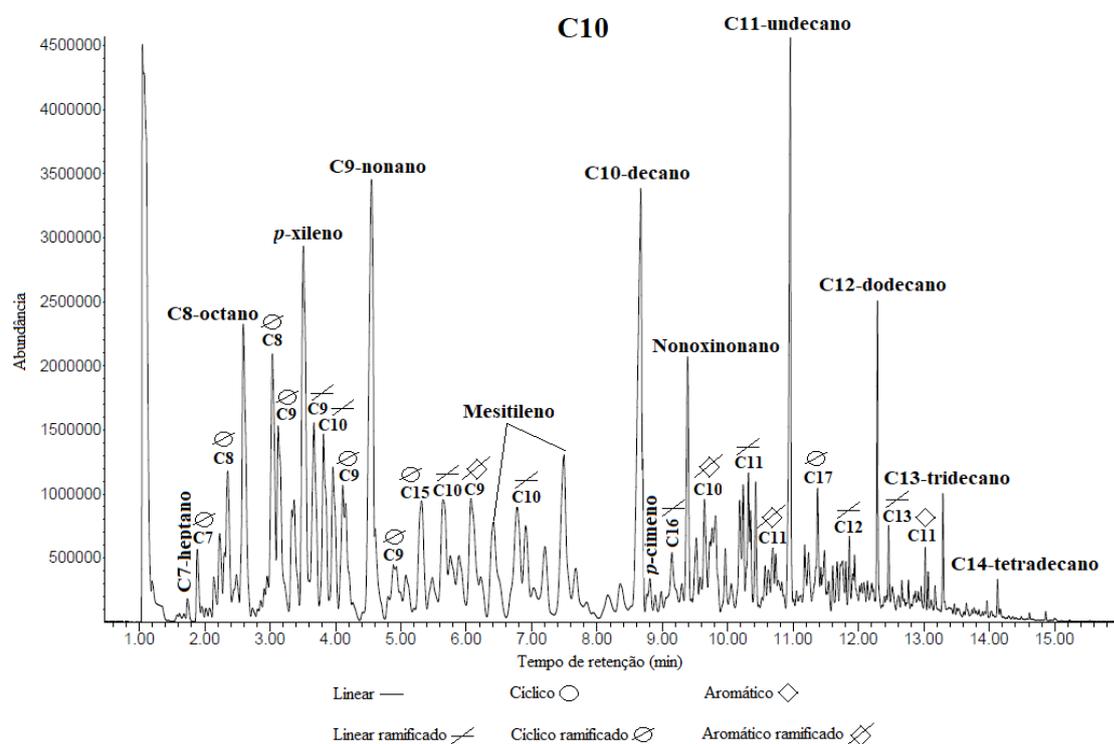


Figura 35 – Cromatograma obtido para a amostra C10 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.

Seguindo o princípio utilizado na norma *E1618 – 14* e os critérios de identificação dos destilados de petróleo e matrizes envolventes, foi possível obter as seguintes identificações:

- **Geral** – Nos destilados tradicionais predomina um padrão de eluição na série de alcanos com uma distribuição gaussiana dos picos, sendo este comportamento verificado nas amostras deste subgrupo.
- **Alcanos simples e ramificados** – Abundância esperada deste tipo de compostos e predominância de alcanos incorporados na matriz sólida, tendo sido identificados como alcanos simples os compostos C_7H_{16} -Heptano (1.90 min), C_8H_{18} -Octano (2.60 min), C_9H_{20} -Nonano (4.60 min), $C_{10}H_{22}$ -Decano (8.60 min), $(C_9H_{19})_2O$ -Nonoxinonano (9.40 min), $C_{11}H_{24}$ -Undecano (10.90 min), $C_{12}H_{26}$ -Dodecano (12.10 min), $C_{13}H_{28}$ -Tridecano (13.30 min) e $C_{14}H_{30}$ -Tetradecano (14.20 min). No caso dos alcanos ramificados foram detetados

compostos como 4-metil-octano (3.60 min), 4-propil-heptano (3.80 min), 2,6-dimetil-octano (5.60 min), 2-metil-nonano (6.80 min), 7-etan-pentadecanol (9.20 min), 2-metil-decano (10.30 min), 2-metil-undecano (11.90 min) e 2,6-dimetil-undecano (12.50 min).^{*4}

→ **Cicloalcanos simples e ramificados** – Abundância destes compostos e incorporação destes na matriz sólida promovendo a alteração estrutural consoante a agregação, absorção ou adsorção do derivado de petróleo na matriz. Assim, foi possível identificar compostos como 1-metil-ciclohexano (1.90 min), 1,4-dimetil-ciclohexano (2.30 min), 1-etil-ciclohexano (3.05 min), 1,1,3-trimetil-ciclohexano (3.10 min), 1-etil-2-metil-ciclohexano (4.05 min), 3-ciclohexil-1-propanol (4.90 min), 1-nonil-ciclohexano (5.15 min) e 1-dequil-ciclohexano (11.35 min).^{*4}

→ **Anéis aromáticos simples e ramificados** – Podem estar presentes nos destilados tradicionais e matrizes envolventes, tendo sido encontrados compostos como *p*-xileno (3.60 min), 1-etil-3-metil-benzeno (6.10 min), mesitileno (6.40 min e 7.50 min), *p*-cimeno (8.80 min), 1-propil-3-metil-benzeno (9.60 min), 1,1-dimetilpropil-benzeno (10.70 min), 1,6-metano(10)anuleno (13.00 min).^{*4}

^{*4}Nota: Os espectros de massa que comprovam a existência destes compostos mencionados encontram-se nos anexos.

▪ **Clássicas (C) – Subgrupo 2**

O segundo subgrupo, constituído por 6 amostras, pode ser definido pelo padrão de eluição observado no cromatograma da Figura 36; assim como no primeiro subgrupo, o padrão de eluição e intensidade relativa dos picos cromatográficos comprova a presença dos hidrocarbonetos característicos das substâncias inflamáveis na amostra.

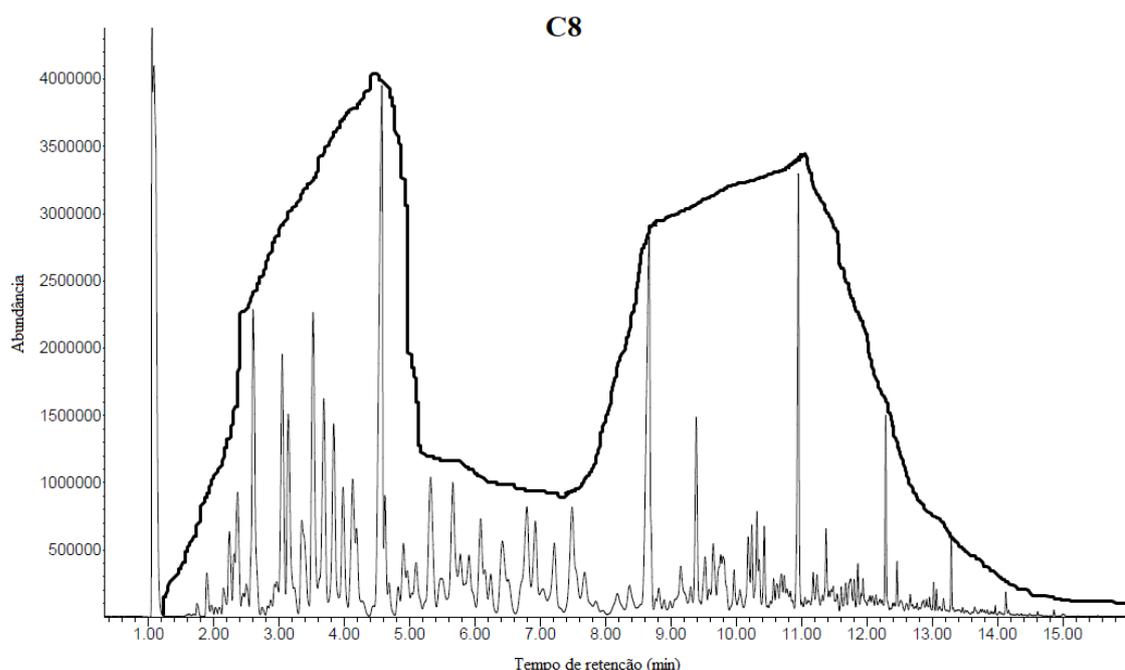


Figura 36 – Cromatograma obtido para a amostra C8 e identificação do padrão de eluição e intensidade relativa dos picos cromatográficos.

Os hidrocarbonetos mais voláteis são os primeiros componentes a ser eluídos (1 min – 5 min) como no subgrupo anterior, no entanto estes apresentam uma intensidade relativa maior em relação aos hidrocarbonetos menos voláteis que são eluídos de seguida (8 min – 15 min). Tal como no primeiro subgrupo, foram identificados os compostos presentes nas amostras deste, e mais uma vez, a título de exemplo, pode ver-se o cromatograma referente a uma das amostras do segundo subgrupo, neste caso a amostra C8 com a respetiva identificação (Figura 37).

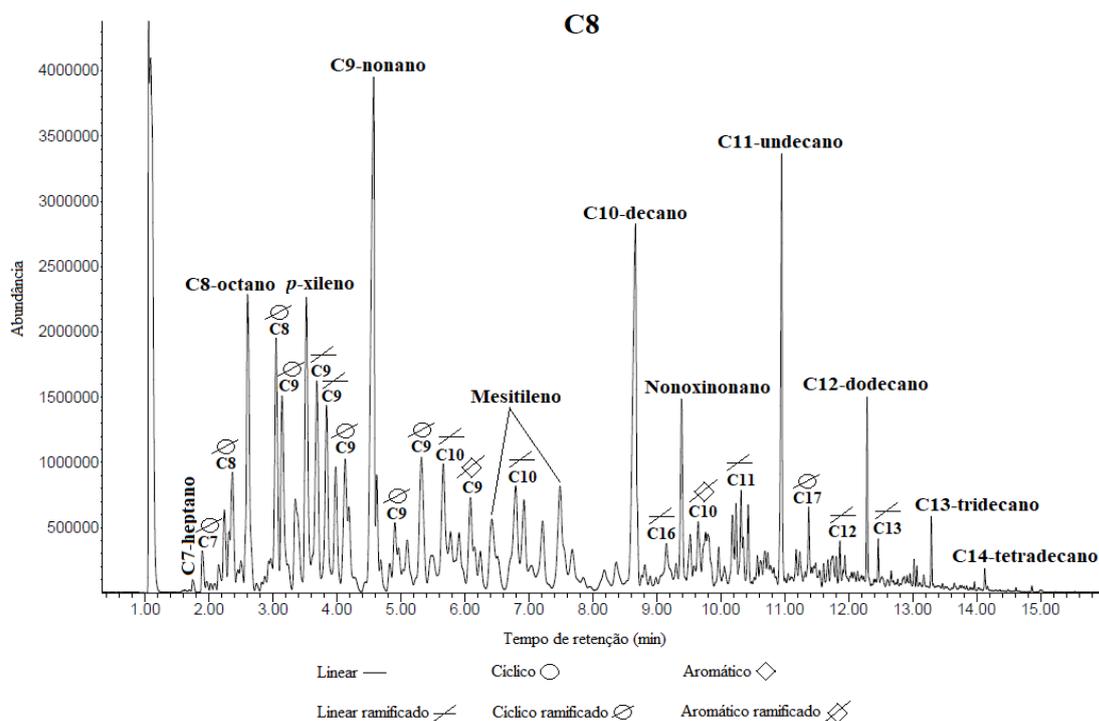


Figura 37 – Cromatograma obtido para a amostra C8 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.

Seguindo novamente o princípio utilizado na norma *E1618 – 14* e os critérios de identificação dos destilados de petróleo e matrizes envolventes foi possível obter as seguintes identificações:

- **Geral** – Nos destilados tradicionais predomina um padrão de eluição na série de n-alcãos com uma distribuição gaussiana dos picos, assim como no subgrupo anterior.
- **Alcãos simples e ramificados** – Também neste segundo subgrupo a abundância esperada deste tipo de compostos e predominância de alcãos incorporados na matriz sólida foi encontrada, tendo sido identificados os compostos C_7H_{16} -Heptano (1.90 min), C_8H_{18} -Octano (2.60 min), C_9H_{20} -Nonano (4.60 min), $C_{10}H_{22}$ -Decano (8.60 min), $(C_9H_{19})_2O$ -Nonoxinonano (9.40 min), $C_{11}H_{24}$ -Undecano (10.90 min), $C_{12}H_{26}$ -Dodecano (12.10 min), $C_{13}H_{28}$ -Tridecano (13.30 min) e $C_{14}H_{30}$ -Tetradecano (14.20 min), como alcãos simples. De alcãos ramificados foram detetados compostos como 4-metil-octano (3.60 min), 4-propil-heptano (3.80 min), 2,6-dimetil-octano (5.60 min), 2-metil-nonano (6.80 min), 7-etan-pentadecanol (9.20 min), 2-metil-decano (10.30 min), 2-metil-undecano (11.90 min) e 2,6-dimetil-undecano (12.50 min).^{*5}

→ **Cicloalcanos simples e ramificados** – Abundância destes compostos e incorporação destes na matriz sólida promovendo a alteração estrutural consoante a agregação, absorção ou adsorção do derivado de petróleo na matriz. Assim, e tal como no subgrupo anterior, foi possível identificar compostos como 1-metil-ciclohexano (1.90 min), 1,4-dimetil-ciclohexano (2.30 min), 1-etil-ciclohexano (3.05 min), 1,1,3-trimetil-ciclohexano (3.10 min), 1-etil-2-metil-ciclohexano (4.05 min), 3-ciclohexil-1-propanol (4.90 min), 1-nonil-ciclohexano (5.15 min) e 1-dequil-ciclohexano (11.35 min).^{*5}

→ **Anéis aromáticos simples e ramificados** – Podem estar presentes nos destilados tradicionais e matrizes envolventes, tendo sido encontrados também neste subgrupo compostos como *p*-xileno (3.60 min), 1-etil-3-metil-benzeno (6.10 min), mesitileno (6.40 min e 7.50 min), 1-propil-3-metil-benzeno (9.60 min).^{*5}

^{*5}Nota: Os espectros de massa que comprovam a existência destes compostos mencionados encontram-se nos anexos.

▪ **Clássicas (C) – Subgrupo 3**

O terceiro subgrupo, constituído por 4 amostras, pode ser definido pelo padrão de eluição observado no cromatograma seguinte (Figura 38). Do mesmo modo que os subgrupos anteriores, também este apresenta um padrão de eluição e intensidade relativa dos picos cromatográficos que comprova a presença dos hidrocarbonetos característicos das substâncias inflamáveis na amostra. Todavia este padrão diferencia-se dos apresentados anteriormente devido aos hidrocarbonetos mais voláteis. Ainda que o intervalo de eluição destes hidrocarbonetos seja o mesmo (1 min – 5 min), foi observada uma intensidade relativa dos picos correspondentes, muito inferior em relação aos hidrocarbonetos menos voláteis eluídos de seguida (8 min – 15 min), bem como em relação a intensidade relativa observada para as amostras dos subgrupos 1 e 2 nos mesmos tempos de retenção.

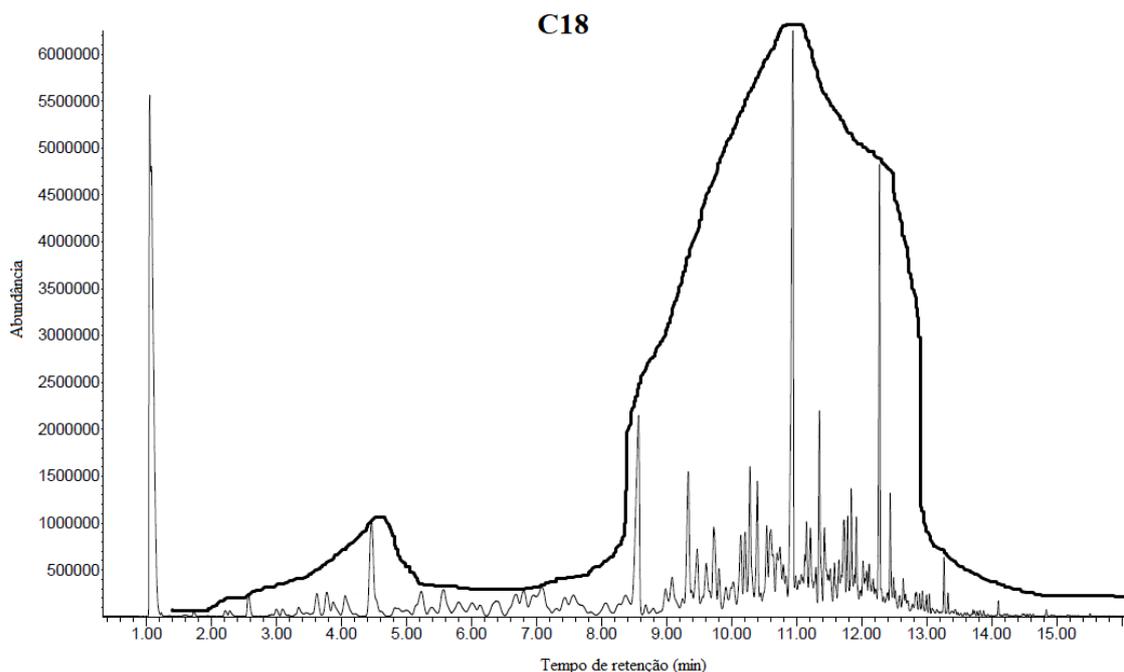


Figura 38 – Cromatograma obtido para a amostra C18 e identificação do padrão de eluição e intensidade relativa dos picos cromatográficos.

Tal como nos subgrupos anteriores, foram identificados os compostos presentes nas amostras do subgrupo 3, e mais uma vez, a título de exemplo, pode ver-se o cromatograma na Figura 39 referente a amostra C18 com a respetiva identificação.

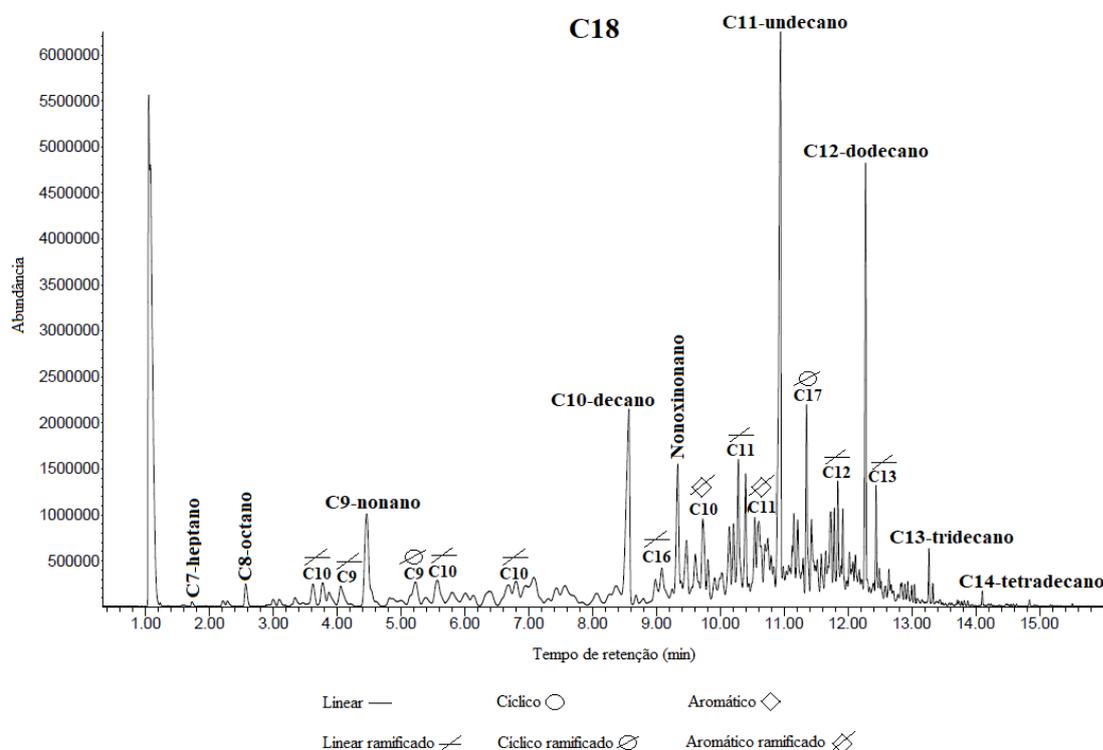


Figura 39 – Cromatograma obtido para a amostra C18 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.

Seguindo de novo os princípios de identificação das substâncias inflamáveis presentes na norma *El 618 – 14*, foi possível obter as seguintes identificações:

- **Geral** – Nos destilados tradicionais predomina um padrão de eluição na série de alcanos com uma distribuição gaussiana dos picos, ainda que diferente dos dois subgrupos anteriores este padrão de eluição comprova também a existência de substâncias inflamáveis na amostra.
- **Alcanos simples e ramificados** – Também neste subgrupo a abundância esperada deste tipo de compostos e predominância de alcanos incorporados na matriz sólida foi encontrada, mesmo que menor em relação aos subgrupos 1 e 2, tendo sido identificados os compostos C_7H_{16} -Heptano (1.90 min), C_8H_{18} -Octano (2.60 min), C_9H_{20} -Nonano (4.60 min), $C_{10}H_{22}$ -Decano (8.60 min), $(C_9H_{19})_2O$ -Nonoxinonano (9.40 min), $C_{11}H_{24}$ -Undecano (10.90 min), $C_{12}H_{26}$ -Dodecano (12.10 min), $C_{13}H_{28}$ -Tridecano (13.30 min) e $C_{14}H_{30}$ -Tetradecano (14.20 min) como alcanos simples. No caso dos alcanos ramificados foram detetados compostos como 4-propil-heptano (3.70 min), 4-metil-octano (4.05 min), 2,6-dimetil-octano (5.60 min), 2-metil-nonano (6.80 min), 7-etan-pentadecanol (9.10 min), 2-metil-decano (10.30 min), 2-metil-undecano (11.90 min) e 2,6-dimetil-undecano (12.50 min).*6
- **Cicloalcanos simples e ramificados** – A abundância destes compostos e incorporação destes na matriz sólida, como observado nos subgrupos 1 e 2, não se faz sentir do mesmo

modo neste subgrupo, tendo sido apenas possível identificar os compostos 3-ciclohexil-1-propanol (5.20 min) e 1-dequil-ciclohexano (11.35 min) com exatidão. Isto pode dever-se à intensidade relativa observada para os hidrocarbonetos menos voláteis, que por norma se encontram sob a forma de cicloalcanos e anéis aromáticos, e à coeluição existente no intervalo de 5.00 min a 8.00 min, que dificulta a identificação clara dos compostos presentes nestes tempos de retenção.*6

→ **Anéis aromáticos simples e ramificados** – Podendo estar presentes nos destilados tradicionais e matrizes envolventes, foram encontrados neste subgrupo apenas os compostos 1-propil-3-metil-benzeno (9.60 min) e 1,1-dimetilpropil-benzeno (10.70 min), pelas mesmas razões acima indicadas.*6

*6Nota: Os espectros de massa que comprovam a existência destes compostos mencionados encontram-se nos anexos.

▪ **Clássicas (C) – Subgrupo 4**

O quarto e último subgrupo, constituído apenas por 3 amostras, pode ser definido pelo padrão de eluição observado no cromatograma seguinte (Figura 40).

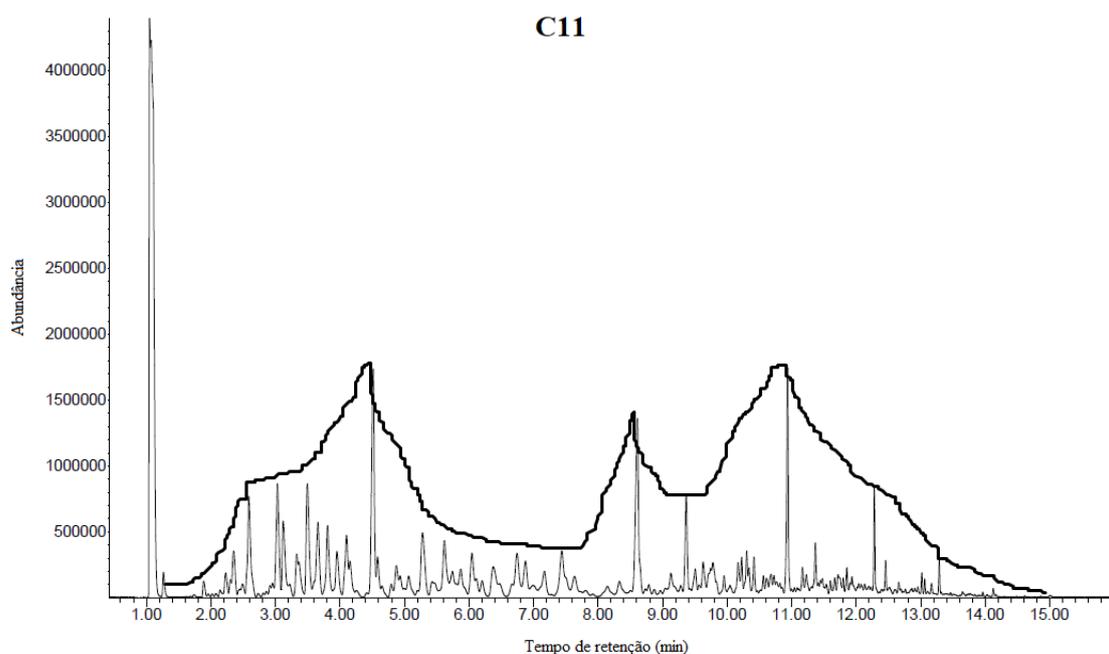


Figura 40 – Cromatograma obtido para a amostra C11 e identificação do padrão de eluição e intensidade relativa dos picos cromatográficos.

Do mesmo modo que os subgrupos anteriores também este apresenta um padrão de eluição e intensidade relativa dos picos cromatográficos que comprova a presença dos hidrocarbonetos característicos das substâncias inflamáveis na amostra. Todavia este padrão diferencia-se grandemente dos três já apresentados. Os intervalos de eluição dos hidrocarbonetos característicos são idênticos (1 min a 5 min para os hidrocarbonetos mais voláteis e 8 min a 15 min para hidrocarbonetos menos voláteis), no entanto, a intensidade relativa dos picos cromatográficos é bastante constante em toda a eluição, algo que não

acontecia nos três subgrupos anteriormente descritos. Assim sendo, torna-se impossível estabelecer uma relação direta entre a intensidade relativa dos picos cromatográficos de hidrocarbonetos mais voláteis com os picos de hidrocarbonetos menos voláteis algo que era possível com as amostras dos restantes subgrupos.

Tal como nos subgrupos anteriores, foram identificados os compostos presentes nas amostras do subgrupo 4, podendo essa identificação ser vista no cromatograma da Figura 41 referente a amostra C11.

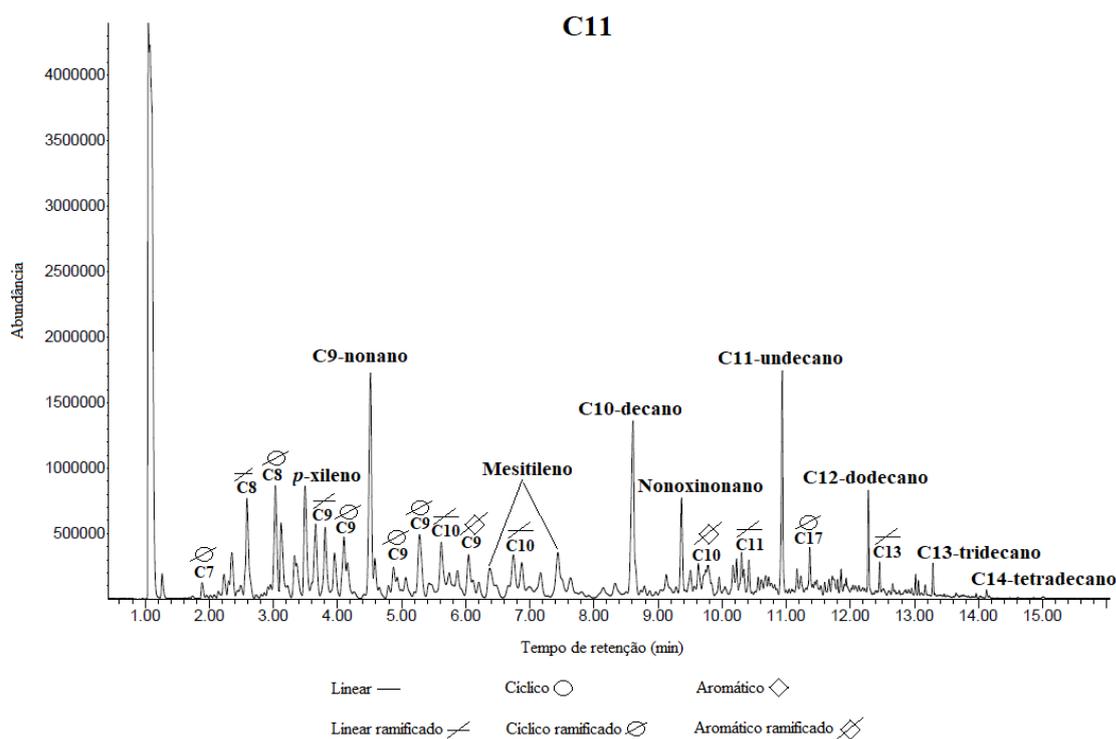


Figura 41 – Cromatograma obtido para a amostra C11 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.

Seguindo o princípio utilizado na norma *El618 – 14*, e utilizando novamente, os critérios de identificação dos destilados de petróleo e matrizes envolventes foi possível obter as seguintes identificações:

- **Geral** – Nos destilados tradicionais predomina um padrão de eluição na série de alcanos com uma distribuição gaussiana dos picos, comportamento este observado também nas amostras deste subgrupo.
- **Alcanos simples e ramificados** – Abundância esperada deste tipo de compostos e predominância de alcanos incorporados na matriz sólida, tendo sido identificados como alcanos simples os compostos C_7H_{16} -Heptano (1.90 min), C_8H_{18} -Octano (2.60 min), C_9H_{20} -Nonano (4.60 min), $C_{10}H_{22}$ -Decano (8.60 min), $(C_9H_{19})_2O$ -Nonoxinonano (9.40 min), $C_{11}H_{24}$ -Undecano (10.90 min), $C_{12}H_{26}$ -Dodecano (12.10 min), $C_{13}H_{28}$ -Tridecano (13.30 min) e $C_{14}H_{30}$ -Tetradecano (14.20 min). Quanto aos alcanos ramificados foram detetados

compostos como 4-metil-octano (3.60 min), 2,6-dimetil-octano (5.60 min), 2-metil-nonano (6.80 min), 2-metil-decano (10.30 min) e 2,6-dimetil-undecano (12.50 min).^{*7}

→ **Cicloalcanos simples e ramificados** – Abundância destes compostos e incorporação destes na matriz sólida, promovendo a alteração estrutural consoante a agregação, absorção ou adsorção do derivado de petróleo na matriz. Assim, foi possível identificar compostos como 1-metil-ciclohexano (1.90 min), 1-etil-ciclohexano (3.05 min), 1-etil-2-metil-ciclohexano (4.05 min), 3-ciclohexil-1-propanol (4.90 min) e 1-dequil-ciclohexano (11.35 min).^{*7}

→ **Anéis aromáticos simples e ramificados** – Podem estar presentes nos destilados tradicionais e matrizes envolventes, tendo sido encontrados compostos como *p*-xileno (3.60 min), 1-etil-3-metil-benzeno (6.10 min), mesitileno (6.40 min e 7.50 min) e 1-propil-3-metil-benzeno (9.60 min).^{*7}

^{*7}Nota: Os espectros de massa que comprovam a existência destes compostos mencionados encontram-se em anexo.

A análise cromatográfica detalhada para cada um dos grupos previamente formados (ecológicas, géis, líquidas, diferentes e clássicas) veio confirmar a distinção feita, bem como as diferenças de constituição entre os vários grupos. A variedade de amostras em cada um dos grupos fez com que fosse possível também distinguir os vários tipos de amostras dentro de cada grupo, tornando a recolha de informação mais ampla e identificativa. Apesar da distinção entre grupos ser feita tendo por base a sua constituição, a distinção intragrupos foi feita tendo por base não só a constituição da amostra, mas também a aparência cromatográfica, essencialmente baseada no padrão de eluição da série de alcanos com distribuição gaussiana dos picos. Estas identificações permitiram uma clara distinção deste tipo de acelerante de entre os restantes acelerantes de combustão existentes no mercado, demonstrando qual a “assinatura cromatográfica”, constituição e padrão de eluição das acendalhas quando analisadas por cromatografia gasosa acoplada de espectrometria de massa.

Foi possível, então, distinguir inequivocamente as amostras sólidas das amostras líquidas que são comercialmente apelidadas de “acendalhas líquidas”. Estes produtos não passam de substâncias inflamáveis simples e deveriam ser vendidas como tal e não como acendalhas, uma vez que tanto a sua constituição como o seu padrão de eluição cromatográfico se encontram bem definidos na norma *E1618 – 14* como características específicas dos Líquidos Inflamáveis.

Esta recolha e sistematização de informação para as acendalhas a comercializar em território português, permitiu a construção de uma base de dados cromatográfica em grande escala, a ser usada pelo LPC para comparação com “amostras problema” que surgem nas análises de rotina do mesmo. Tratando-se de um laboratório operacional de apoio à investigação criminal, foi de elevado interesse recolher e analisar amostras tanto no seu estado “puro”, isto é, sem terem sofrido nenhum tipo de desgaste e tal como se encontram dentro das embalagem em que são comercializadas, como analisado e descrito anteriormente; bem como amostras depois de terem sofrido um processo semelhante ao qual serão expostas num caso real, isto é,

depois de serem queimadas para auxiliar a ignição de um fogo, como será abordado e analisado de seguida. Esta problemática surge, uma vez que é possível encontrar, em casos reais de análises de rotina, “amostras problema” com diferentes origens. Podendo ser vestígios encontrados no local do crime ou em locais posteriormente analisados durante as investigações. Tornando-se por isso necessário criar “padrões” o mais idênticos possível com o que pode ser analisado rotineiramente.

3.1.2 Análise cromatográfica e composição química de amostras queimadas

Por forma a fazer face à realidade encontrada nas análises que são pedidas ao LPC, o mesmo tipo de análise foi feito às amostras após terem sido queimadas (como descrito no ponto 2.2.4 *Processo de queima*, do Capítulo 2. *Materiais e Métodos*), numa tentativa de construir uma base de dados o mais próxima possível daquilo que poderá chegar ao laboratório como “amostra problema”. Apenas as amostras dos grupos *Clássicas (C)* e *Diferentes (D)* sofreram este processo de queima: foram queimadas 23 amostras do grupo *Clássicas (C)* e 2 amostras do grupo *Diferentes (D)*, como descrito na tabela seguinte (Tabela 13).

Tabela 13 – Amostras sujeitas ao processo de queima.

Queimas (Q)	
<i>Clássicas (C)</i>	<i>Diferentes (D)</i>
C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12, C13, C14, C15, C16, C17, C18, C19, C20, C21, C22, C23	D1, C24 ^{*8}

^{*8}Amostra C24 foi reagrupada após a análise cromatográfica da amostra “pura”, como anteriormente descrito e justificado.

Aquando do processo de queima foi possível desde logo observar comportamentos diferentes ao nível da mesma para algumas das amostras, isto é, algumas delas arderam com bastante facilidade e autoconsumiram-se em pouco tempo, enquanto outras demonstraram maior dificuldade tanto em iniciar o processo de queima, bem como na velocidade de autoconsumo. Uma vez que as condições de ar, tempo e temperatura a que foram realizados estes testes foram idênticas para todas as amostras, começou a suspeitar-se que também poderiam ser encontrados subgrupos distintos de entre as amostras queimadas. O mesmo acabou por ser comprovado após a análise cromatográfica e identificação dos compostos de interesse.

No entanto, ainda que expostas ao processo de queima e observando comportamentos diferentes através da identificação por espectrometria de massa, foi possível concluir que, nas 23 amostras *Clássicas (C)* analisadas, os compostos de interesse se mantiveram os mesmos antes e depois do processo de queima, o mesmo pode ser comprovado pela figura seguinte (Figura 42), a título de exemplo para uma das amostras.

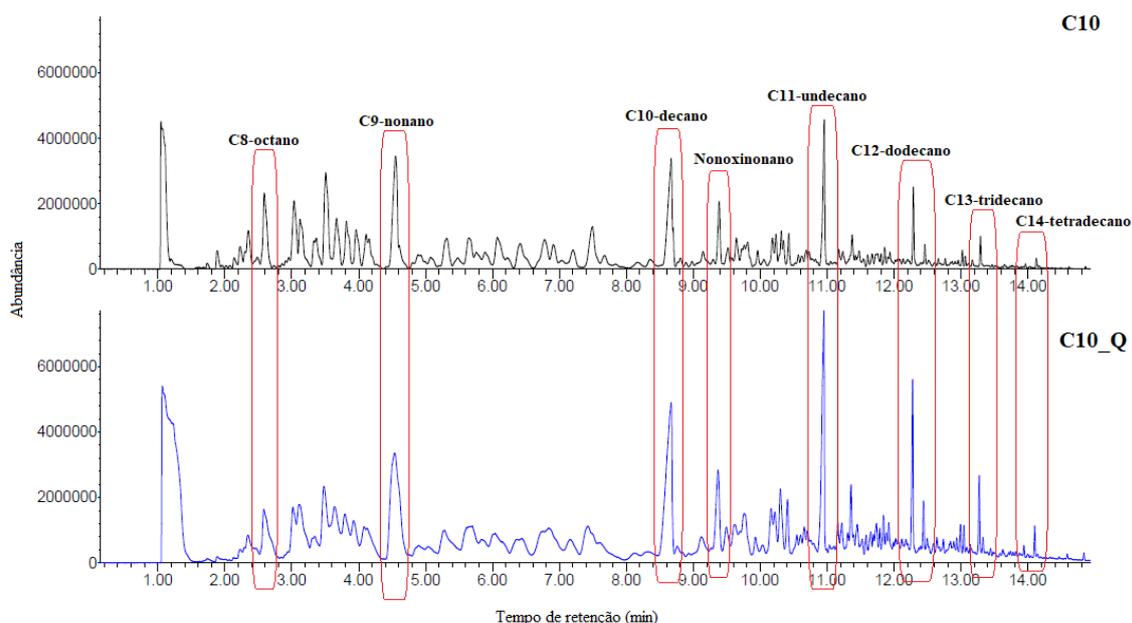


Figura 42 – Cromatogramas obtidos das análises pré-queima (a preto) e pós-queima (a azul) da amostra C10 com a respectiva identificação dos mesmos hidrocarbonetos em ambos os cromatogramas.

Como pode ser observado na Figura 42, para a amostra C10, os compostos de interesse mantiveram-se os mesmos e nos respectivos tempos de retenção antes e depois do processo de queima; para além dos compostos assinalados, também os restantes hidrocarbonetos constituintes da amostra se encontram em concordância com os verificados antes da queima. Os cromatogramas obtidos para as restantes amostras do grupo *Clássicas* (C), após o processo de queima com a respectiva identificação que comprova a existência dos mesmos compostos de interesse antes e depois do processo, podem ser consultados nos anexos.

Uma vez que os compostos detetados após o processo de queima foram os mesmos para as 23 amostras, houve a necessidade de distingui-las entre si, pois já haviam sido observados comportamentos diferentes durante o processo de queima das mesmas. No entanto, apenas foi possível estabelecer-se uma relação entre os cromatogramas obtidos pré e pós-queima para a mesma amostra, isto é, entre a análise da amostra antes da queima e a análise da mesma amostra após o processo de queima.

Deste modo, foi possível o agrupamento das amostras e a formação de subgrupos tendo em conta as diferenças encontradas na intensidade relativa dos picos cromatográficos no mesmo tempo de retenção para amostras pré e pós-queima. Tendo sido observados três tipos de comportamentos distintos, que se encontram descritos na tabela seguinte (Tabela 14) com a respectiva nomenclatura utilizada.

Tabela 14 - Subgrupos formados para o grupo *Clássicas (C)* das amostras queimadas, com a descrição do comportamento observado e respetiva nomenclatura utilizada.

Subgrupo	Comportamento	Nomenclatura
A	Diminuição da intensidade relativa para os hidrocarbonetos mais voláteis (eluídos primeiro) seguida de um aumento da intensidade relativa dos hidrocarbonetos menos voláteis (eluídos de seguida).	↓↑
B	Aumento da intensidade relativa para todos os compostos, sejam eles os hidrocarbonetos mais voláteis (eluídos primeiro) ou os hidrocarbonetos menos voláteis (eluídos de seguida).	↑↑
C	Diminuição da intensidade relativa para todos os compostos, sejam eles os hidrocarbonetos mais voláteis (eluídos primeiro) ou os hidrocarbonetos menos voláteis (eluídos de seguida).	↓↓

Atendendo à diferença cromatográfica encontrada, baseada na intensidade relativa dos picos antes e depois da queima, foi possível distinguir os subgrupos A, B e C e agrupar as 23 amostras *Clássicas (C)* queimadas como descrito na tabela seguinte. Tendo, assim, o primeiro subgrupo 15 amostras, o segundo subgrupo 5 e o terceiro 3 (Tabela 15).

Tabela 15 – Subgrupos formados para o grupo *Clássicas (C)* das amostras queimadas.

<i>Clássicas (a preto) vs Clássicas Queimadas (a azul)</i>		
A (↓↑)	B (↑↑)	C (↓↓)
C1, C2, C4, C5, C6, C8, C9, C10, C12, C14, C16, C17, C18, C21, C22	C3, C7, C11, C20, C23	C13, C15, C19

▪ *Clássicas queimadas – Subgrupo A*

O cromatograma da Figura 43 representa o primeiro subgrupo constituído por 15 amostras, onde pode ser identificada uma diferença na intensidade relativa dos picos cromatográficos para as amostras antes (a preto) e depois (a azul) do processo de queima. Podendo observar-se uma ligeira diminuição da intensidade relativa após a queima para os hidrocarbonetos mais voláteis, que são os primeiros componentes a ser eluídos (1 min – 5 min), e de um aumento considerável da intensidade relativa após a queima para os hidrocarbonetos menos voláteis que são eluídos de seguida (8 min – 15 min).

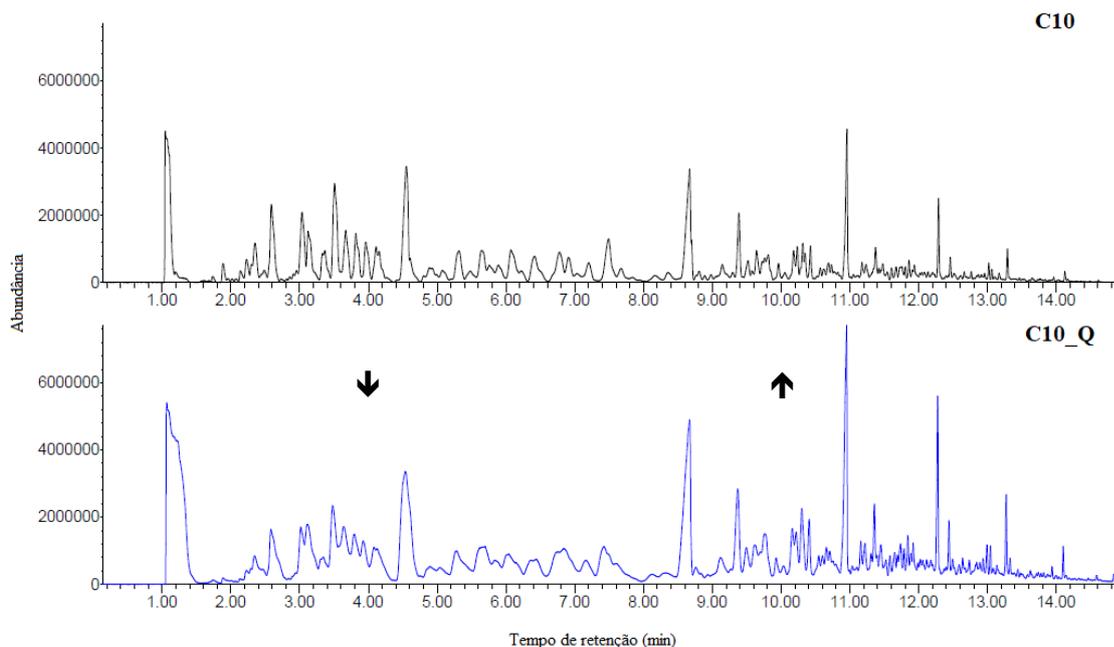


Figura 43 – Cromatogramas obtidos para a amostra C10 pré-queima (a preto) e pós-queima (a azul).

Tal como para a amostra C10, também para as restantes amostras do subgrupo A indicadas na Tabela 15, foi observado este comportamento referente à intensidade relativa dos picos cromatográficos pré e pós-queima e por essa razão foram agrupadas da mesma maneira. Os cromatogramas relativos a essas amostras, que atestam este agrupamento, encontram-se disponíveis para consulta nos anexos.

▪ **Clássicas queimadas – Subgrupo B**

O cromatograma da Figura 44 representa o subgrupo B constituído por 5 amostras.

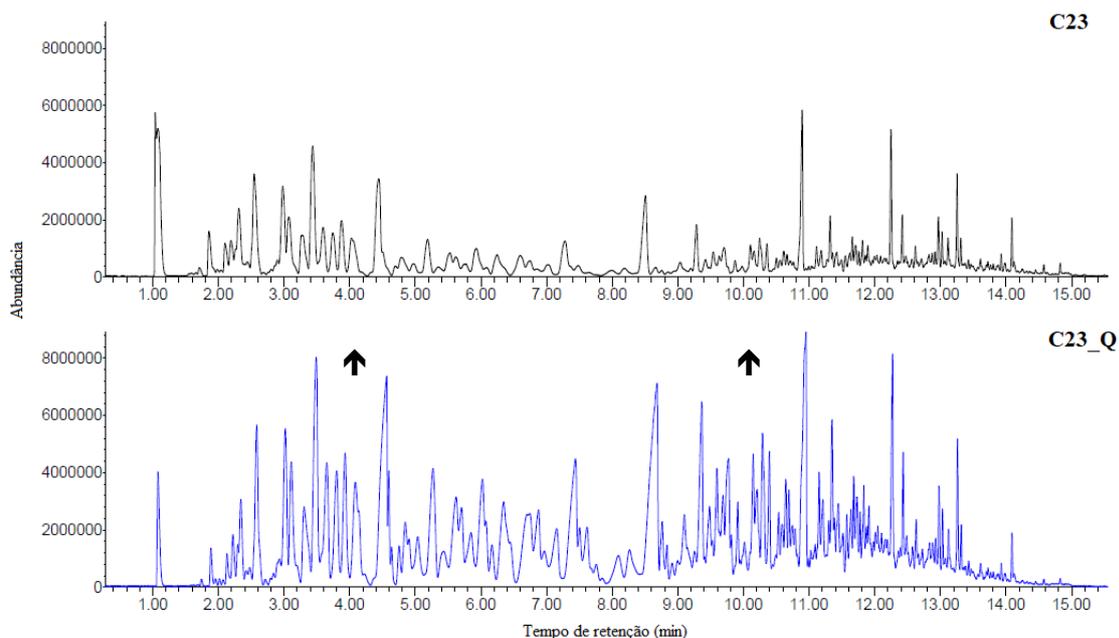


Figura 44 – Cromatogramas obtidos para a amostra C23 pré-queima (a preto) e pós-queima (a azul).

Também para este subgrupo pode ser identificada uma diferença na intensidade relativa dos picos cromatográficos para as amostras antes (a preto) e depois (a azul) do processo de queima. É observado um claro aumento da intensidade relativa após a queima para todos os hidrocarbonetos presentes na amostra, isto é, tanto para os mais voláteis, que são os primeiros componentes a ser eluídos (1 min – 5 min), como para os hidrocarbonetos menos voláteis, que são eluídos de seguida (8 min – 15 min).

O comportamento acima descrito para a amostra C23 foi também observado para as restantes amostras do subgrupo B e os cromatogramas relativos a essas amostras que comprovam esse agrupamento, encontram-se disponíveis para consulta nos anexos.

▪ *Clássicas queimadas – Subgrupo C*

O cromatograma da Figura 45 representa o terceiro e último subgrupo constituído por 3 amostras, onde é identificada mais uma vez uma diferença na intensidade relativa dos picos cromatográficos para as amostras antes (a preto) e depois (a azul) do processo de queima. Podendo observar-se uma clara diminuição da intensidade relativa dos picos cromatográficos após a queima para os hidrocarbonetos mais voláteis, que são os primeiros componentes a ser eluídos (1 min – 5 min), bem como para os hidrocarbonetos menos voláteis, que são eluídos de seguida (8 min – 15 min).

O mesmo comportamento pode ser observado para as restantes amostras do subgrupo C, e os cromatogramas que o comprovam encontram-se disponíveis para consulta nos anexos.

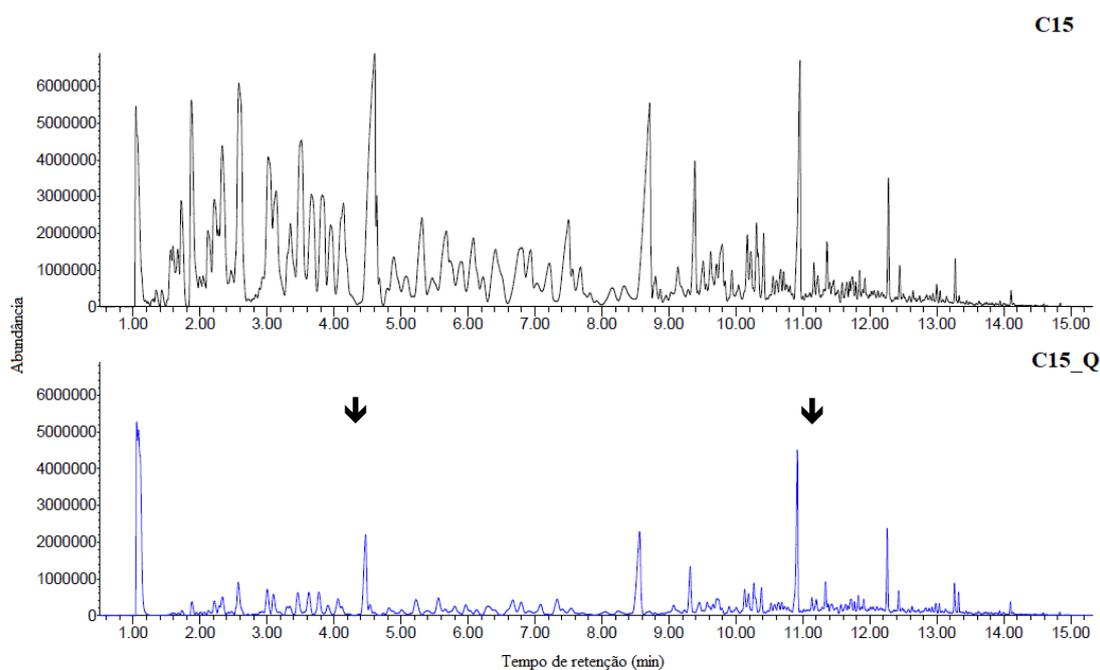


Figura 45 – Cromatogramas obtidos para a amostra C15 pré-queima (a preto) e pós-queima (a azul).

▪ *Diferentes queimadas*

Para as amostras do grupo *Diferentes (D)* era expectável um comportamento completamente diferente do comportamento descrito para as amostras do grupo *Clássicas (C)*, e o mesmo foi confirmado.

A amostra D1 antes do processo de queima, já apresentava grandes diferenças na sua aparência bem como na análise cromatográfica e, durante o processo de queima essa diferença foi ainda mais espelhada, uma vez que esta não chegou a arder, mas, sim, a derreter. A comparação entre o cromatograma obtido para a amostra D1 antes (a preto) e depois (a azul) do processo de queima encontra-se de seguida na Figura 46.

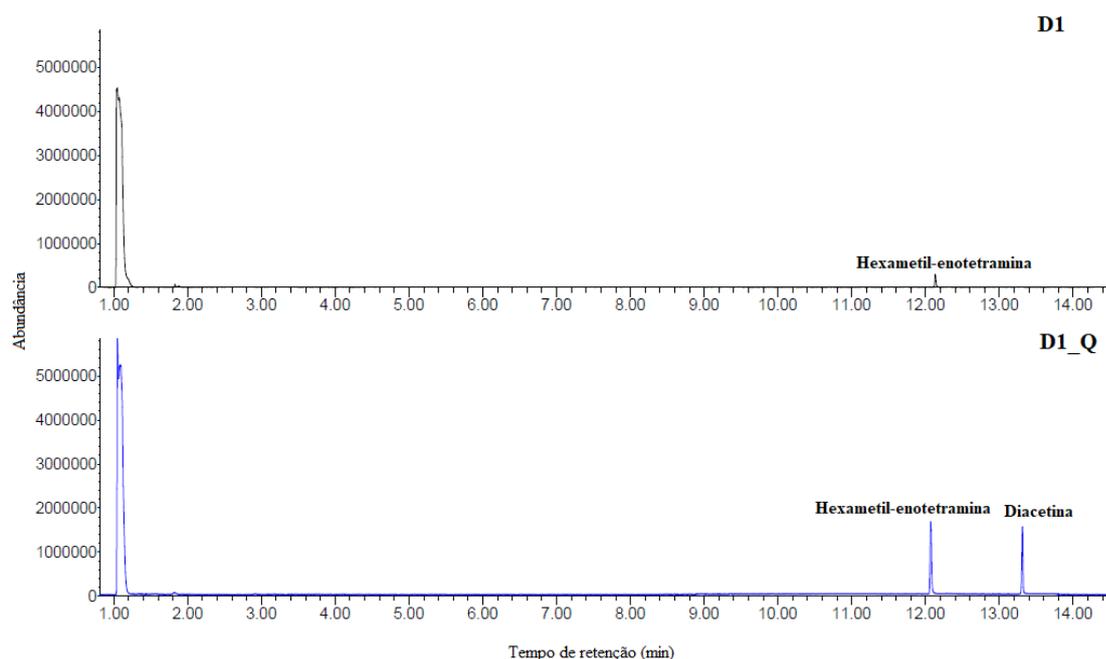


Figura 46 – Cromatogramas obtidos para a amostra D1 pré-queima (a preto) e pós-queima (a azul).

A diferença na composição pré e pós-queima prende-se essencialmente pelo aparecimento de outro composto na amostra, neste caso o composto diacetina ($C_7H_{12}O_5$), e pelo aumento da intensidade relativa do composto hexametil-enotetramina ($C_6H_{12}N_4$), no entanto ambos os compostos continuam a não estar diretamente relacionados com os hidrocarbonetos característicos de substâncias inflamáveis descritos na norma.

Tal como para a amostra D1, o mesmo se verificou para a amostra C24, que, apesar de possuir uma aparência semelhante às amostras do grupo *Clássicas (C)*, apresentou uma constituição bem diferente. Durante o processo de queima essa diferença foi ainda mais retratada, uma vez que esta não ardeu, mas derreteu tal como se verificou para a amostra D1 acima descrita. A comparação entre o cromatograma obtido para a amostra C24, antes (a preto) e depois (a azul) do processo de queima, vê-se de seguida na Figura 47.

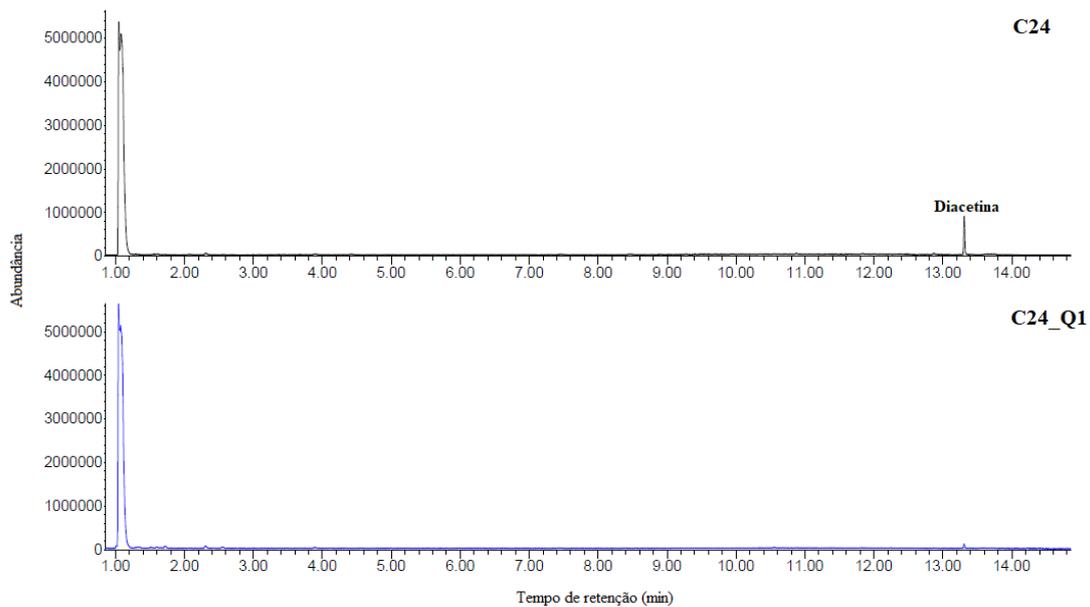


Figura 47 – Cromatogramas obtidos para a amostra C24 pré queima (a preto) e pós queima (a azul).

A amostra C24, antes do processo de queima, já apresentava na sua constituição o composto diacetina ($C_7H_{12}O_5$) no entanto, na análise efetuada após a queima, a presença deste não foi verificada com relevância. Assim, continua a não ser possível estabelecer-se uma relação direta da utilização destes produtos num incêndio de origem suspeita.

3.2 Análise quimiométrica

A análise quimiométrica foi apenas feita tendo por base os cromatogramas obtidos das análises às amostras *Clássicas (C)* “puras”, uma vez que essas apresentavam os mesmos compostos nas 23 amostras. Gerando a necessidade de criar subgrupos tendo em conta a aparência cromatográfica baseada no padrão de eluição e na área relativa de cada um dos picos de interesse. O tratamento estatístico dos dados obtidos teve com principal objetivo a confirmação estatística e computacional das conclusões já retiradas através da análise visual dos cromatogramas.

Uma vez que os resultados obtidos para os dois métodos utilizados, HCA e PCA, se completam foi pertinente fazer esta análise e retirada de conclusões em simultâneo, ainda que a análise computacional e tratamento informático tenha sido efetuado de forma independente para cada método.

Assim, para as 23 amostras *Clássicas (C)*, foram retirados os tempos de retenção e respetiva percentagem de área relativa para cada um dos 14 compostos identificados como mais característicos destas, como descrito na tabela seguinte (Tabela 16).

Tabela 16 – Dados utilizados para o tratamento quimiométrico.

<i>Clássicas (C)</i>		
Composto	Tempo de retenção médio (min)	% área relativa
Ar* ⁹	1.064	
Heptano	1.882	
Octano	2.573	
p-xileno	3.500	
Nonano	4.529	
Mesitileno (1)	6.398	Retirada a cada tempo de retenção para cada uma das 23 amostras.
Mesitileno (2)	7.445	
Decano	8.628	
Nonoxinonano	9.364	
Undecano	10.941	
Dodecano	12.280	
Tridecano	13.282	
Tetradecano	14.115	
Pentadecano	14.746	

(Estes valores podem ser encontrados em detalhe nos anexos.)

*⁹Nota: O componente ar é de elevada importância para o tratamento quimiométrico dos dados uma vez que a percentagem de área relativa dos picos cromatográficos tem em conta todos os picos do cromatograma, sendo o ar um dos componentes com maior área relativa, este valor não pode ser ignorado. Os valores de percentagem calculados pelo aparelho cromatográfico aquando da retirada dos dados para os restantes componentes da amostra têm em conta a área atribuída ao pico relativo à entrada de ar na coluna cromatográfica, como a entrada de ar no aparelho não é constante nas 23 amostras este valor tem de ser tido em conta de maneira eliminar a variável associada à intervenção humana.

Através do processamento dos dados no *software* informático foi possível obter os resultados apresentados nas figuras seguintes (Figura 48 e Figura 49).

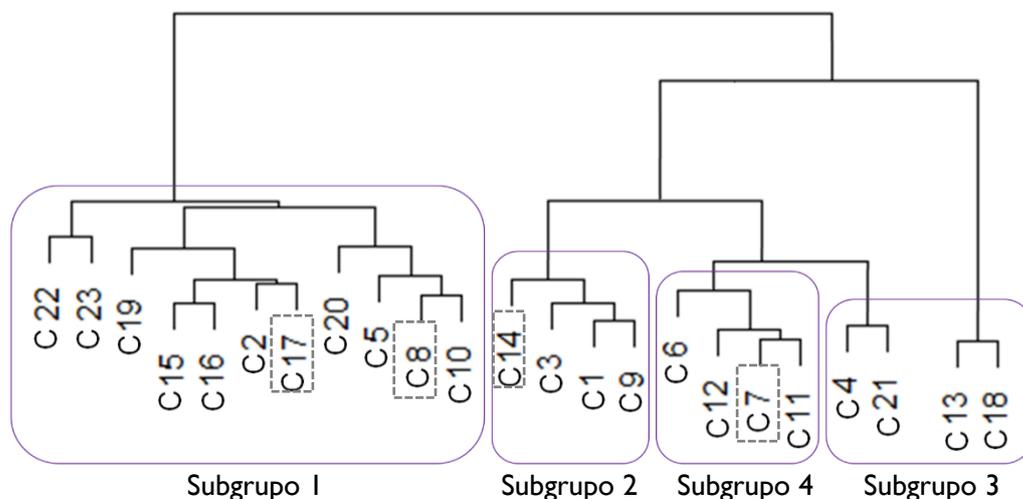


Figura 48 – Dendrograma correspondente ao agrupamento das 23 amostras Clássicas (C).

Através do dendrograma obtido pelo processamento informático dos dados relativos às 23 amostras Clássicas (C) foi possível identificar, no geral, os mesmos quatro subgrupos com uma constituição idêntica aqueles que haviam sido agrupados pela análise visual dos cromatogramas. Com exceção das amostras C7, C8, C14 e C17, que, por motivos de semelhança intragrupos, foram classificadas pelo sistema informático num subgrupo diferente daquele onde haviam sido colocadas pela análise visual. Este limiar de semelhança foi corroborado pela análise de PCA cujo o resultado é apresentado de seguida (Figura 49).

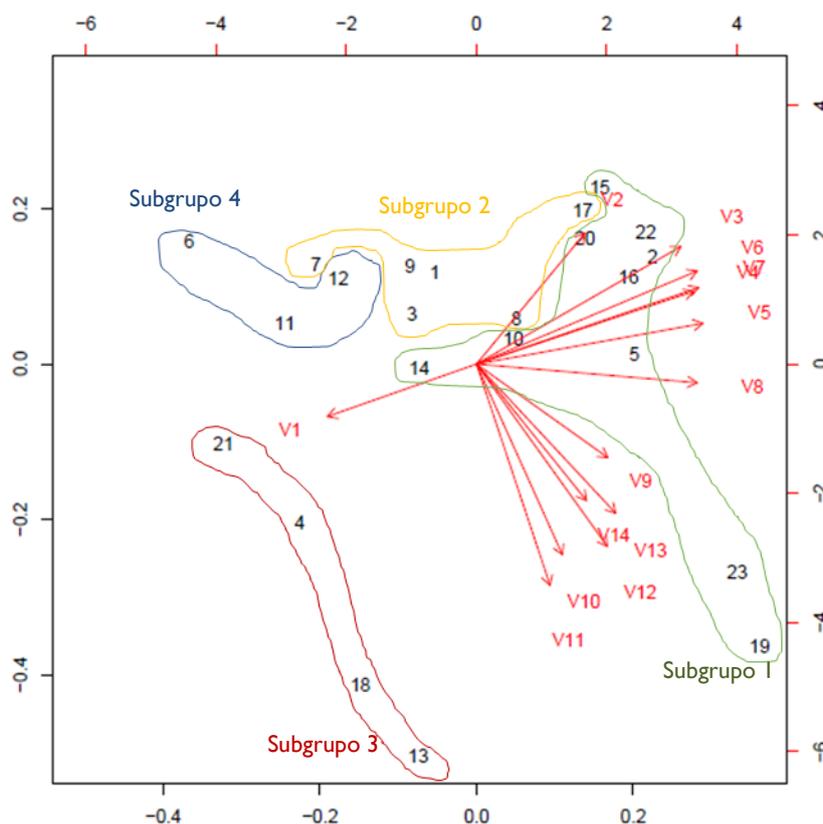


Figura 49 – Resultado da análise de PCA das 23 amostras Clássicas (C).

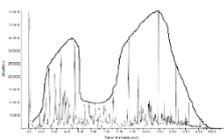
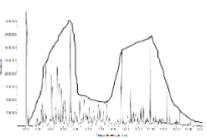
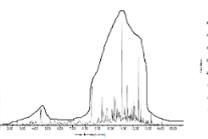
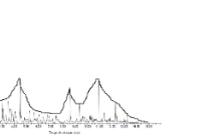
Através do resultado da análise de PCA foi possível definir também 4 subgrupos; no entanto, através deste resultado, foi possível perceber as amostras que se encontram no limiar entre dois subgrupos dada a sua semelhança, e, assim, justificar algumas diferenças entre a análise visual e a análise quimiométrica. Torna-se possível perceber e justificar o porquê do agrupamento relativo a amostra C7 no dendrograma anterior, uma vez que se encontra no limiar de transição entre o subgrupo 4 e o subgrupo 2, o que levou à presença desta amostra no subgrupo 4 em dito dendrograma, apesar de ter sido colocada no subgrupo 2 na análise visual. O mesmo se verifica para as amostras C8, C14 e C17 que se encontram no limiar de transição entre o subgrupo 1 e o subgrupo 2, sendo assim possível justificar o agrupamento diferente encontrado no dendrograma quando comparado com aquele que havia sido feito baseado na análise visual.

Os resultados obtidos pela análise quimiométrica vieram confirmar os resultados obtidos pela análise visual dos cromatogramas, e assim demonstrar as evidências que justificam a distinção das 23 amostras de constituição bastante idêntica em 4 subgrupos.

Para além da importância da identificação dos componentes presentes na amostra, na análise cromatográfica é de elevado interesse perceber e correlacionar (seja visualmente ou recorrendo a métodos estatísticos e computacionais) os padrões de eluição e intensidades relativas dos picos cromatográficos, uma vez que estes vão, e muito, influenciar o aspeto do cromatograma e respetivas conclusões retiradas através dele.

As diferenças no agrupamento entre a análise visual e a quimiométrica foram sintetizadas na tabela seguinte (Tabela 17).

Tabela 17 – Sistematização das diferenças no agrupamento das 23 amostras *Clássicas (C)*.

<i>Clássicas (C)</i>				
Subgrupo	1	2	3	4
Cromatograma (padrão de eluição)				
Análise visual	C2, C5, C10, C14, C15, C16, C19, C20, C22, C23	C1, C3, C7, C8, C9, C17	C4, C13, C18, C21	C6, C11, C12
Análise quimiométrica	C2, C5, C8 , C10, C15, C16, C17 , C19, C20, C22, C23	C1, C3, C9, C14	C4, C13, C18, C21	C6, C7 , C11, C12

Capítulo IV

Conclusão e perspetivas futuras

4. Conclusão e perspectivas futuras

Sendo o fogo parte integrante dos incêndios, e estes uma problemática que assola o nosso país ano após ano apesar de todos os planos e ações de sensibilização em vigência para esta problemática, foi de elevado interesse e imprescindível o auxílio da investigação forense na investigação destes incidentes, de maneira a apurar as causas e origens associadas a episódios como este.

Apesar da evolução da investigação, ainda aproximadamente metade dos incidentes são classificados como causas indeterminadas. Naqueles casos em que é possível determinar uma causa, chega-se à conclusão de que as causas de origem criminosa e ações de uso negligente do fogo são as principais responsáveis.

Assim sendo, para este tipo de investigação é necessário identificar a presença ou ausência de acelerantes de combustão, isto é, hidrocarbonetos. Tratando-se de compostos derivados de petróleo e que por serem utilizados em ambiente doméstico, são facilmente encontrados nas superfícies comerciais e em produtos de venda livre.

Este trabalho incidiu especificamente sobre um grupo restrito dos acelerantes de combustão, isto é, a identificação de acendalhas em cenários onde tenha ocorrido um incêndio. Foram utilizados neste estudo 5 tipos de acendalhas (ecológicas, géis, líquidas, diferentes e clássicas) em dois cenários distintos, de maneira a simular o mais possível o tipo de amostra encontrado no local do crime. Foram ainda analisadas as amostras antes e depois de serem expostas ao processo de queima e a técnica analítica utilizada para todas as amostras foi a Cromatografia Gasosa acoplada com Espectrometria de Massa (GC-MS).

O estudo incidiu essencialmente pela comparação cromatográfica, tendo sido identificados em pormenor os compostos constituintes da amostra, analisado o padrão de eluição característico para cada grupo de acendalhas estudado e comparada a aparência dos cromatogramas obtidos com a bibliografia de apoio já utilizada pelo LPC nas análises de rotina.

Através desta análise em detalhe para cada um dos 5 grupos previamente formados (ecológicas, géis, líquidas, diferentes e clássicas) foi possível confirmar a distinção já feita tendo em conta a aparência física e a informação contida na embalagem. Através da aparência do cromatograma, padrão de eluição e espectro de massa relativo aos tempos de retenção selecionados foi possível identificar com clareza as diferenças existentes entre os vários grupos. A variedade das amostras dentro de cada grupo permitiu ainda fazer subagrupamentos para dois dos grupos. Ainda que a distinção entre grupos tenha sido feita maioritariamente tendo por base a sua constituição, a distinção intragrupos foi feita tendo por base não só a constituição da amostra, mas também a aparência cromatográfica, essencialmente baseada no padrão de eluição da série de alcanos com distribuição gaussiana dos picos. Toda esta análise pormenorizada

culminou numa clara distinção deste tipo de acelerante de entre os restantes acelerantes de combustão existentes no mercado, demonstrando qual a “assinatura cromatográfica”, constituição e padrão de eluição das acendalhas quando analisadas por cromatografia gasosa acoplada de espectrometria de massa.

Foi possível, então, distinguir inequivocamente as amostras de todos dos grupos. As amostras ecológicas distinguiram-se com facilidade das restantes uma vez que esta técnica tem dificuldade em detetar os óleos naturais presentes nas mesmas e por estas também não apresentarem na sua constituição acelerantes de combustão. Já as amostras em gel são também facilmente identificadas como diferentes, tanto pelo estado físico como pela sua constituição, uma vez que apresentam componentes distintos daqueles que se encontram descritos como acelerantes de combustão. Já as amostras líquidas que são comercialmente apelidadas de “acendalhas líquidas” foram agrupadas com relativa facilidade num grupo a parte, apesar destes produtos serem vendidos como acendalhas não passam de substâncias inflamáveis simples onde a sua constituição e padrão de eluição cromatográfico se encontram bem definidos na norma *E1618 – 14* como características específicas dos Líquidos Inflamáveis.

As amostras diferentes, que já haviam sido agrupadas como diferentes de tudo resto, através da análise cromatográfica e identificação dos componentes foram facilmente distinguidas das restantes e a análise feita veio apenas confirmar o agrupamento distinto efetuado à priori, uma vez que os componentes e padrão de eluição em nada têm a ver com os descritos para substâncias inflamáveis.

O grupo das amostras clássicas foi aquele que permitiu a retirada de conclusões mais substanciais, não só, mas também por ser o grupo com maior número de amostras. Para além da identificação e distinção clara deste grupo quando comparado com os restantes, seja pela constituição, padrão de eluição ou aparência cromatográfica, foi também exequível a formação de 4 subgrupos dentro deste grupo.

Esta distinção intragrupo deveu-se muito à aparência cromatográfica e padrão de eluição dos compostos presentes nas 23 amostras analisadas. Esta distinção dentro do grupo clássicas foi ainda corroborada por métodos quimiométricos como o HCA e PCA, que agruparam informaticamente as amostras tendo em conta os *inputs* fornecidos (tempo de retenção e percentagem de área relativa). Estes agrupamentos foram bastante semelhantes àqueles feitos através da análise visual do cromatograma e padrão de eluição da série de alcanos presente nas amostras em estudo.

As amostras sujeitas ao processo de queima permitiram ainda uma análise mais detalhada acerca deste tipo de acelerante, e qual seria o seu comportamento cromatográfico numa amostra problema real, num caso de investigação, após a ocorrência de incêndio. Concluiu-se então que as várias amostras tiveram comportamentos diferentes ao nível da queima, algumas delas arderam com bastante facilidade e autoconsumiram-se em pouco tempo, enquanto outras demonstraram maior dificuldade tanto em iniciar o processo de queima, bem como ainda na velocidade de autoconsumo. Esta diferença na queima veio espelhar logo à partida as diferenças

que levariam à formação de subgrupos distintos de entre as amostras queimadas. O mesmo acabou acontecer após a análise cromatográfica e identificação dos compostos de interesse. Uma vez que os compostos de interesse se mantiveram os mesmos antes e depois do processo de queima, não foi possível estabelecer uma relação entre os cromatogramas das amostras queimadas, mas, sim, estabelecer-se uma relação entre os cromatogramas obtidos pré e pós-queima para a mesma amostra, isto é, entre a análise da amostra antes da queima e da análise da mesma amostra após o processo de queima.

Foi possível então, a formação de 3 subgrupos distintos para as amostras clássicas queimadas tendo em conta as diferenças encontradas na intensidade relativa dos picos cromatográficos no mesmo tempo de retenção para amostras pré e pós-queima.

Esta recolha, análise e sistematização de informação para os vários tipos de acendalhas permitiu a construção de uma base de dados cromatográfica em grande escala, a ser usada pelo LPC nas análises de rotina.

Por ser um laboratório operacional de apoio à investigação criminal, foi primordial que a recolha e análise das amostras fosse feita tanto no seu estado “puro” como depois de terem sofrido um processo semelhante ao qual seriam expostas num caso real, isto é, queimadas depois de utilizadas para iniciar um fogo. Permitindo assim a criação de “padrões” e base de dados o mais idênticos possível com o que pode ser analisado rotineiramente.

Através deste estudo concluiu-se que é possível proceder à identificação dos vários tipos de acendalhas que são comercializadas em território português com relativa facilidade, uma vez que cada grupo tem a sua “assinatura cromatográfica”. Concluiu-se também que é exequível fazer uma distinção mais pormenorizada dentro do mesmo agrupamento de acendalhas e corroborar essa análise com programas informáticos de tratamento estatístico de dados. No entanto, uma das limitações encontradas ao longo deste estudo, prende-se essencialmente pelo facto de toda esta análise ter por base a aparência cromatográfica e padrão de eluição e fazer-se uma análise por comparação com padrões referenciados.

Assim e também como perspectivas futuras seria de elevado interesse científico o estudo aprofundado da constituição da acendalha em si. Isto é, estudar e identificar o tipo de matriz onde está impregnado ou embebido o acelerante de combustão que é líquido. Através da análise e caracterização da matriz sólida da acendalha poderia ser possível fazer outro tipo de identificação e deteção deste tipo de material em cenários de ocorrência de incêndio. Atualmente a identificação é feita através da presença ou não dos hidrocarbonetos característicos, no entanto, uma vez que estes hidrocarbonetos estão presentes nos mais variados materiais e a sua distinção entre materiais prende-se muito pela aparência cromatográfica seria relevante que para além da presença ou ausência de hidrocarbonetos e a sua aparência cromatográfica, fosse possível também identificar um ou mais componentes referentes à matriz sólida da acendalha, permitindo ainda mais estreitar as possibilidades de serem confundidos os materiais utilizados para iniciar um incêndio.

Capítulo V

Referências bibliográficas

5. Referências bibliográficas

- [1] M. Martín-Torres e T. Rehren, “Alchemy, chemistry and metallurgy in Renaissance Europe: a wider context for fire-assay remains,” *Historical metallurgy*, vol. 1, n° 39, pp. 14-28, 2005.
- [2] F. Ferreira-Leite, A. Bento-Gonçalves e L. Lourenço, “Grandes incêndios florestais em Portugal Continental. Da história recente à atualidade,” em *Cadernos de Geografia*, Coimbra, FLUC, 2011/12, pp. 81-86.
- [3] L. C. Eiseley, “Fossil Man and Human Evolution,” em *Yearbook of Anthropology*, The University of Chicago Press, 1955, pp. 61-78.
- [4] W. Roebroeksa e P. Villab, “On the earliest evidence for habitual use of fire in Europe,” *PNAS*, vol. 108, n° 13, p. 5209–5214, 2011.
- [5] J. A. Gowlett, “The early settlement of northern Europe: Fire history in the context of climate change and the social brain,” *Human Palaeontology and Prehistory*, vol. 5, n° 1-2, pp. 299-310, 2006.
- [6] K. S. Brown, C. W. Marean, A. I. R. Herries, Z. Jacobs, C. Tribolo, D. Braun, D. L. Roberts, M. C. Meyer e J. Bernatchez, “Fire As an Engineering Tool of Early Modern Humans,” *Science*, vol. 325, n° 5942, pp. 859-862, 2009.
- [7] S. R. James, R. W. Dennell, A. S. Gilbert, H. T. Lewis, J. A. J. Gowlett, T. F. Lynch, W. C. McGrew, C. R. Peters, G. G. Pope, A. B. Stahl e S. R. James, “Hominid Use of Fire in the Lower and Middle Pleistocene: A Review of the Evidence [and Comments and Replies],” *Current Anthropology*, vol. 30, n° 1, pp. 1-26, 1989.
- [8] R. Saferstein, “Investigation of arson and explosions,” em *Criminalistics: An Introduction to Forensic Science*, Pearson, 2014, pp. 426-453.
- [9] N. N. Daéid, *Fire Investigation*, CRC PRESS, 1967.
- [10] D. R. Redsicker e J. J. O’Connor, *Practical Fire and Arson Investigation*, CRC Press, 1996.
- [11] “https://www.sc.edu/ehs/training/Fire/01_triangle.htm,” [Online]. [Acedido em 16 Outubro 2018].
- [12] “<http://www.bvpenela.pt/formacao/20-materias-perigosas/curso/48-5-materias-comburentes>,” [Online]. [Acedido em 10 Outubro 2018].
- [13] W. M. Haessler, *The extinguishment of fire*, Boston: National Fire Protection Association , 1974.
- [14] ANPC, 2016.

- [15] P. Machado e E. Silva, “Risco de Incêndio em meio urbano. Factos recentes com relevância para a sensibilização das comunidades.,” em *IV Congresso Internacional de Riscos*, Coimbra, 2017.
- [16] V. M. Primo e J. P. C. Rodrigues, “Caracterização do risco de incêndio urbano no Porto,” em *3as Jornadas de Segurança aos Incêndios Urbanos*, Coimbra, 2013.
- [17] PORDATA,
 “<https://www.pordata.pt/Europa/Inc%C3%AAndios+florestais+e+%C3%AAlrea+ardida-1374>,” [Online]. [Acedido em 14 Junho 2019].
- [18] PORDATA,
 “<https://www.pordata.pt/Portugal/Inc%C3%AAndios+rurais+e+%C3%AAlrea+ardida+%E2%80%93+Continente-1192-310374>,” [Online]. [Acedido em 18 Outubro 2018].
- [19] Departamento de Gestão de Áreas Públicas e de Proteção Florestal, “6.º RELATÓRIO PROVISÓRIO DE INCÊNDIOS RURAIS - 2018 - 01 DE JANEIRO A 15 DE SETEMBRO,” ICNF – Sistema de Gestão de Informação de Incêndios Florestais, 2018.
- [20] Departamento de Gestão de Áreas Classificadas, Públicas e de Proteção Florestal, “10.º RELATÓRIO PROVISÓRIO DE INCÊNDIOS FLORESTAIS - 2017 - 01 DE JANEIRO A 15 DE SETEMBRO,” ICNF – Sistema de Gestão de Informação de Incêndios Florestais, 2017.
- [21] ANPC, “<http://www.prociv.pt/pt-pt/PROTECAOCIVIL/LEGISLACAONORMATIVOS/INCENDIOSRURAIS/Paginas/default.aspx>,” [Online]. [Acedido em 20 Outubro 2016].
- [22] ICNF, “<http://www2.icnf.pt/portal/florestas/ppf/peif>,” [Online]. [Acedido em 16 Outubro 2018].
- [23] ICNF, “<http://www2.icnf.pt/portal/florestas/dfci/planos>,” [Online]. [Acedido em 16 Outubro 2018].
- [24] Código Penal e Código de Processo Penal, Almedina, 2018.
- [25] R. J. Dinis-Oliveira e T. Magalhães, *O que são as Ciências Forenses?*, Pactor, 2016.
- [26] Procuradoria-Geral Distrital de Lisboa,
 “http://www.pgdlisboa.pt/leis/lei_mostra_estrutura.php?tabela=leis&artigo_id=&nid=1021&nversao=&tabela=leis&so_miolo=,” [Online]. [Acedido em 26 Outubro 2018].
- [27] Procuradoria-Geral Distrital de Lisboa,
 “http://www.pgdlisboa.pt/leis/lei_mostra_estrutura.php?tabela=leis&artigo_id=&nid=1050&nversao=&tabela=leis&so_miolo=S,” [Online]. [Acedido em 26 Outubro 2018].
- [28] Associação Portuguesa de Ciências Forenses, “http://apcforenses.org/?page_id=40,” [Online]. [Acedido em 26 Outubro 2018].
- [29] A. Pereira, *As Perícias na Polícia Judiciária*, Polícia Judiciária - Directoria do Porto.

- [30] E. Stauffer, J. A. Dolan e R. Newman, "Introduction/History," em *Fire Debris Analysis*, Academic Press - Elsevier, 2008, pp. 8-27.
- [31] I. F. L. Cristal, "A RECOLHA DE VESTÍGIOS NO LOCAL DO CRIME PELA INVESTIGAÇÃO CRIMINAL DA GNR," Academia Militar, Queluz, 2009.
- [32] L. Lourenço, S. Fernandes, A. Bento-Gonçalves, A. Castro, A. Nunes e A. Vieira, "Causas de incêndios florestais em Portugal continental Análise estatística da investigação efetuada no último quinquénio (1996 a 2010)," *Cadernos de Geografia*, nº 30/31, pp. 61-80, 2011/12.
- [33] Departamento de Gestão de Áreas Classificadas, Públicas e de Proteção Florestal, "ANÁLISE DAS CAUSAS DOS INCÊNDIOS FLORESTAIS - 2003 - 2013," 2014.
- [34] A. Nunes, L. Lourenço, S. Fernandes e A. C. M. Castro, "PRINCIPAIS CAUSAS DOS INCÊNDIOS FLORESTAIS EM PORTUGAL: VARIAÇÃO ESPACIAL NO PERÍODO 2001/12," *Territorium 21*, pp. 135-146, 2014.
- [35] "<https://rea.apambiente.pt/content/inc%C3%AAndios-florestais>," [Online]. [Acedido em 29 Outubro 2018].
- [36] Direção-Geral da Política de Justiça, "Relatório de Segurança Interna," 2018.
- [37] A. D. Pert, M. G. Baron e J. W. Birkett, "Review of Analytical Techniques for Arson Residues," *Journal of Forensic Sciences*, vol. 51, nº 5, pp. 1033-1049, 2006.
- [38] B. Tan, J. K. Hardy e R. E. Snavelly, "Accelerant classification by gas chromatography/mass spectrometry and multivariate pattern recognition," *Analytica Chimica Acta*, vol. 422, pp. 37-46, 2000.
- [39] "<https://connect.spe.org/blogs/donatien-ishimwe/2014/09/18/history-of-world-petroleum-industry>," [Online]. [Acedido em 7 Novembro 2018].
- [40] "<https://top10mais.org/top-10-empresas-mais-lucrativas-do-mundo/>," [Online]. [Acedido em 7 Novembro 2018].
- [41] "<https://www.dinheirovivo.pt/empresas/galeria/50-empresas-que-madam-no-mundo-1/>," [Online]. [Acedido em 7 Novembro 2018].
- [42] J. R. Almirall e K. G. Furton, "Characterization of background and pyrolysis products that may interfere with the forensic analysis of fire debris," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 71, pp. 51-67, 2004.
- [43] J. Cacho, N. Campillo, M. Aliste, P. Viñas e M. Hernández-Córdoba, "Headspace sorptive extraction for the detection of combustion accelerants in fire debris," *Forensic Science International*, vol. 238, pp. 26-32, 2014.
- [44] "[https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_\(McMurry\)/Chapter_03%3A_Organic_Compounds%3A_Alkanes_and_Their_Stereochemistry/3.8%3A_Gasoline_-_A_Deeper_Look](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_(McMurry)/Chapter_03%3A_Organic_Compounds%3A_Alkanes_and_Their_Stereochemistry/3.8%3A_Gasoline_-_A_Deeper_Look)," [Online]. [Acedido em 6 Novembro 2018].

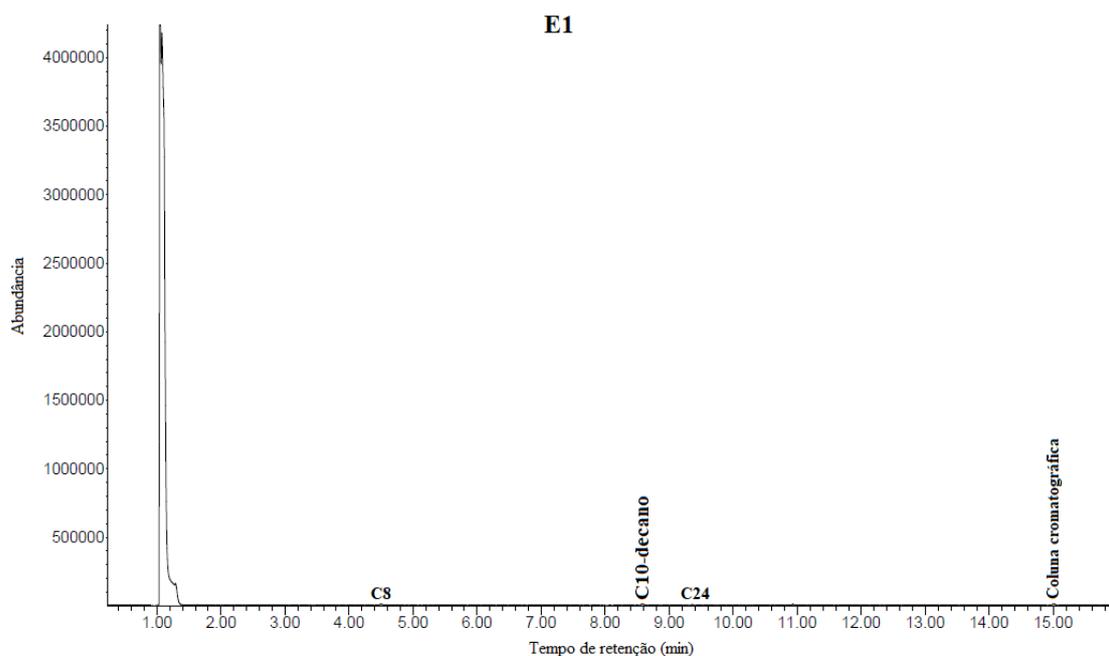
- [45] “https://sites.google.com/site/curiosidadescombustiveis/da_descoberta_ao_produto_final/refinacao/destilacao,” [Online]. [Acedido em 6 Novembro 2018].
- [46] ASTM International, *E1618 - Standard Test Method for Ignitable Liquid Residues in Extracts from Fire Debris, Samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry*, 2014.
- [47] P. A. Salgueiro, C. M. Borges e R. J. B. d. Silva, “Valid internal standard technique for arson detection based on gas chromatography–mass spectrometry,” *Journal of Chromatography A*, vol. 1257, pp. 189-194, 2012.
- [48] “http://ec.europa.eu/taxation_customs/dds2/SAMANCTA/PT/Safety/DangerousSubstances_PT.htm,” [Online]. [Acedido em 13 Novembro 2018].
- [49] ASTM International , *E2451 - Standard Practice for Preserving Ignitable Liquids and Ignitable Liquid Residues, Extracts from Fire Debris Samples*, 2013.
- [50] ASTM International, *E1388 - Standard Practice for Sampling of Headspace Vapors from Fire Debris Samples*, 2012.
- [51] J. Almeida, L. Barbosa, A. Pais e S. Formosinho, “Improving hierarchical cluster analysis: A new method with outlier detection and automatic clustering,” *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 87, p. 208–217, 2007.
- [52] S. Deming, Y. Michotte, D. Massart, L. Kaufman e B. Vandeginste, *Chemometrics*, vol. 2, Elsevier Science, 1988.
- [53] K. Eller, E. Henkes, R. Rossbacher e H. Hoke, “ Encyclopedia of Industrial Chemistry,” em *Aliphatic Amines*, ULLMANN'S, 2000, pp. 647-692.
- [54] “https://www.chemsrc.com/en/cas/102-62-5_2257.html”.
- [55] “Call for food additives usage level and/or concentration data in food and beverages intended for human consumption,” *European Food Safety Authority*, 1 Outubro 2018.

Capítulo VI

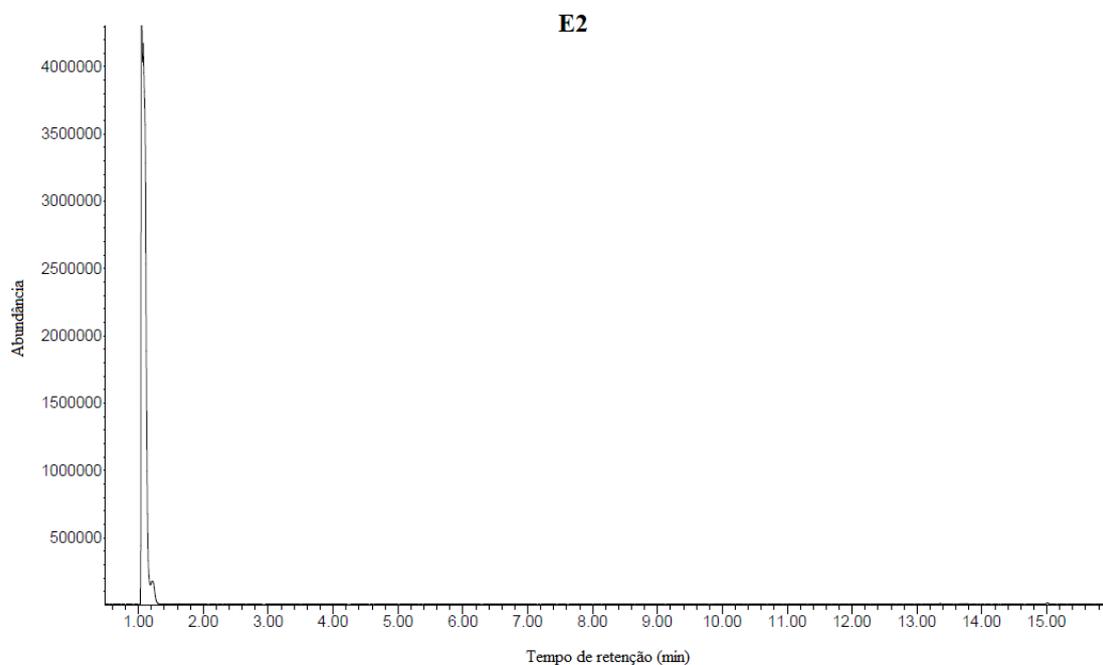
Anexos

6. Anexos

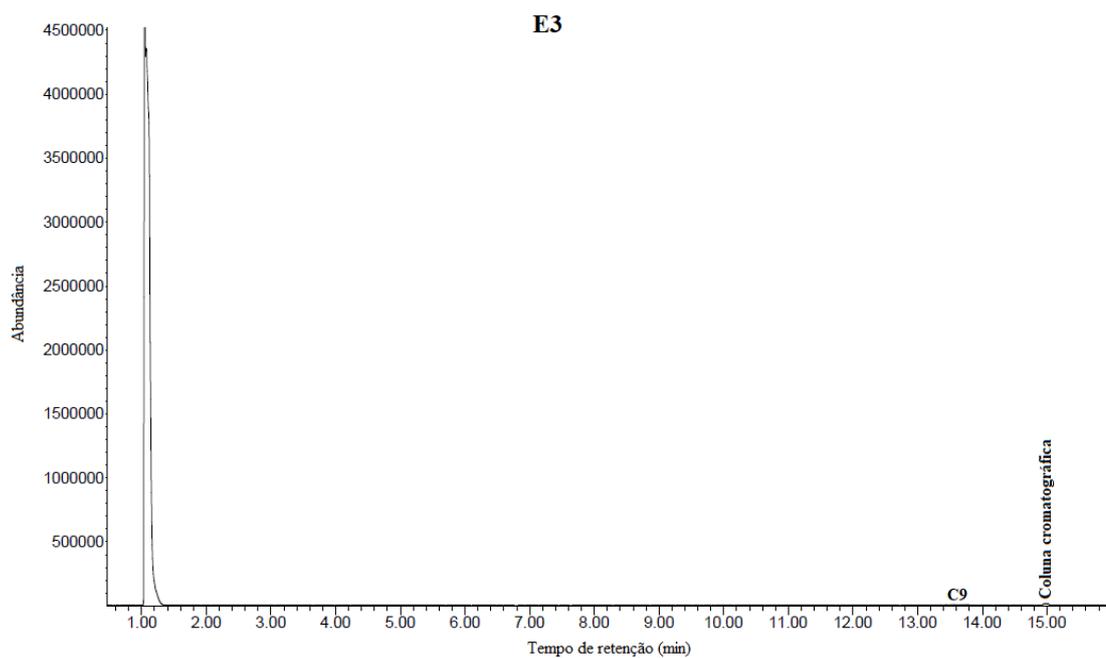
Cromatogramas das amostras Ecológicas (E)



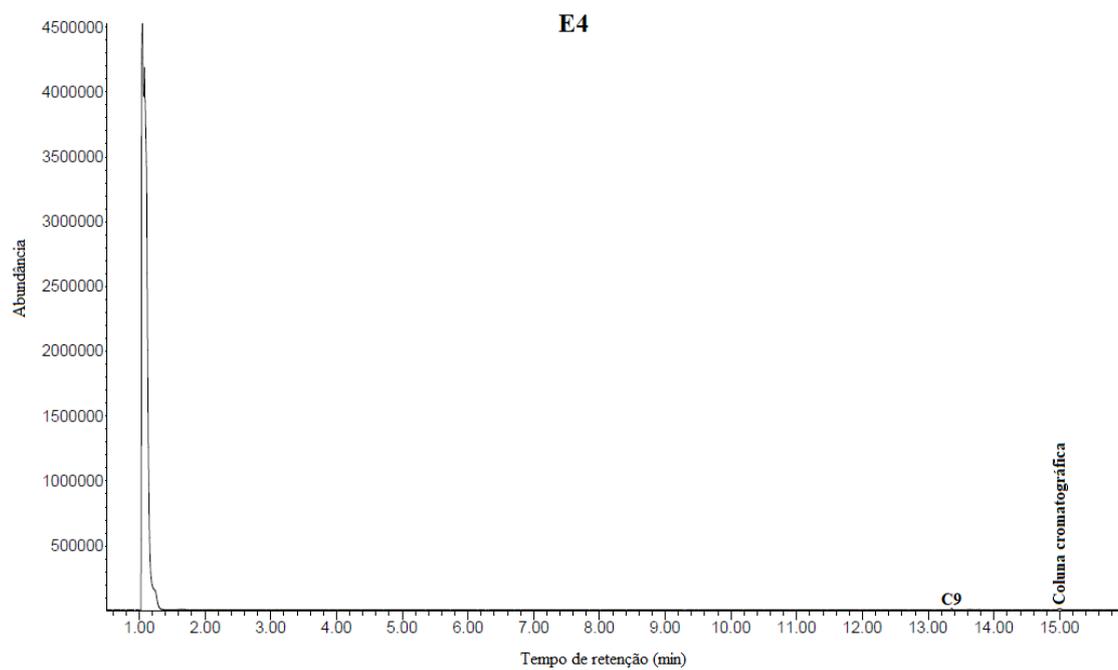
A 1 – Cromatograma obtido para a amostra E1.



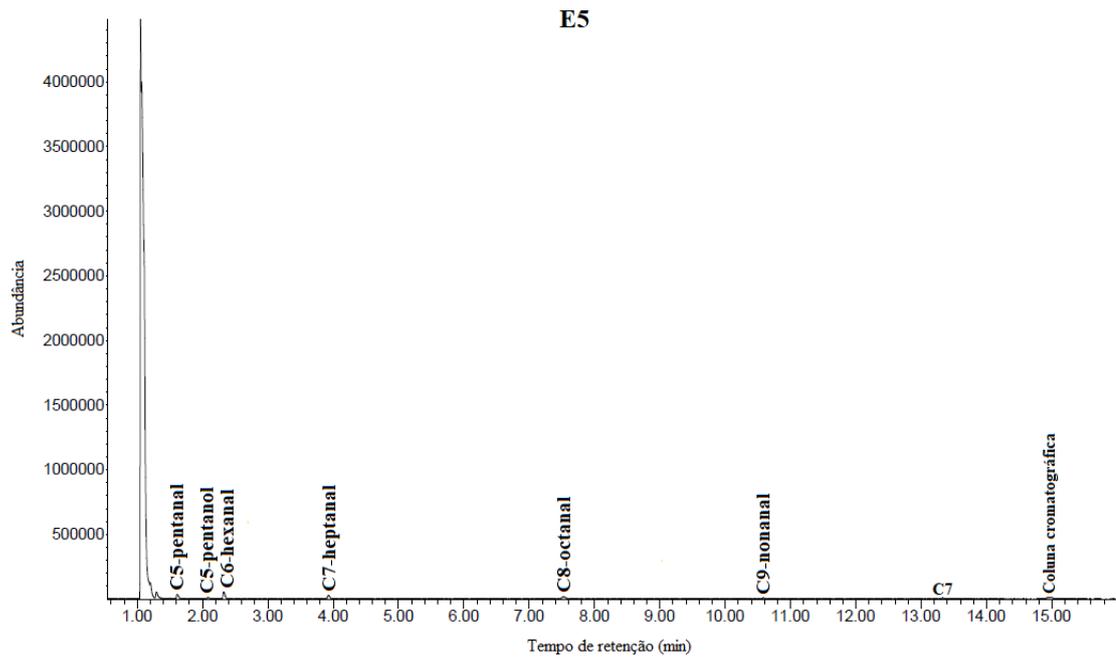
A 2 – Cromatograma obtido para a amostra E2.



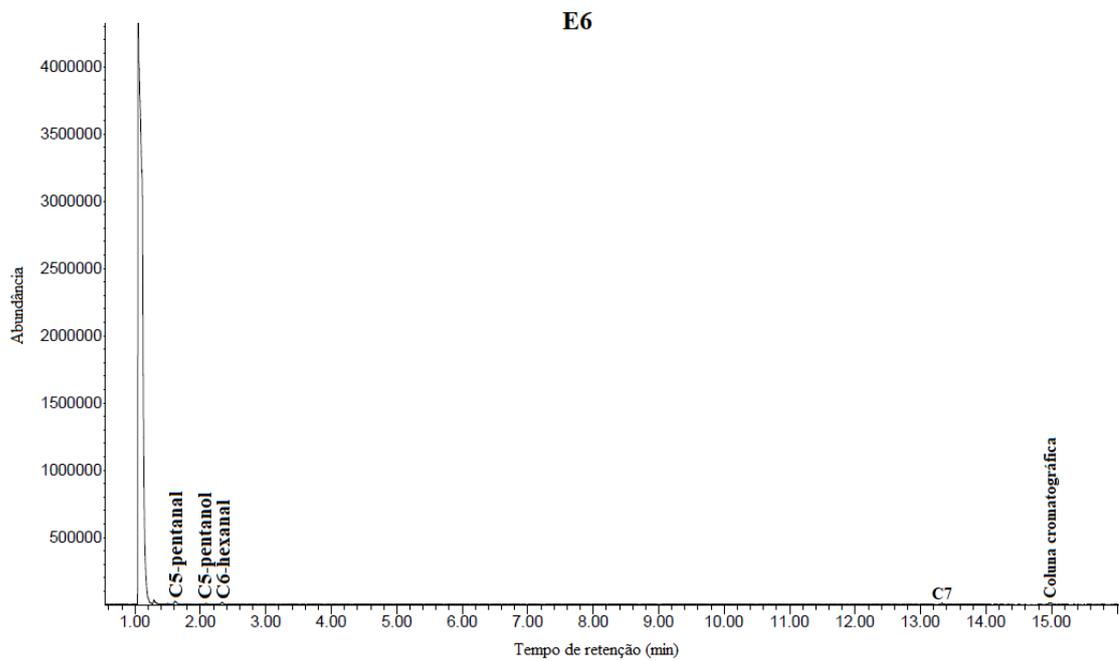
A 3 – Cromatograma obtido para a amostra E3.



A 4 – Cromatograma obtido para a amostra E4.

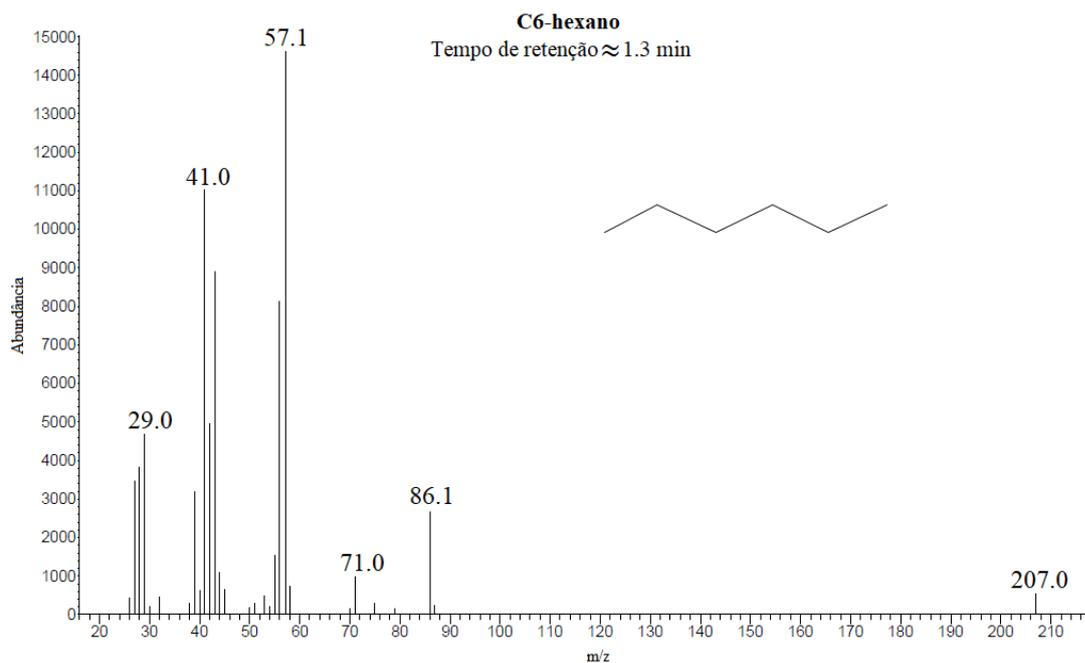


A 5 – Cromatograma obtido para a amostra E5.

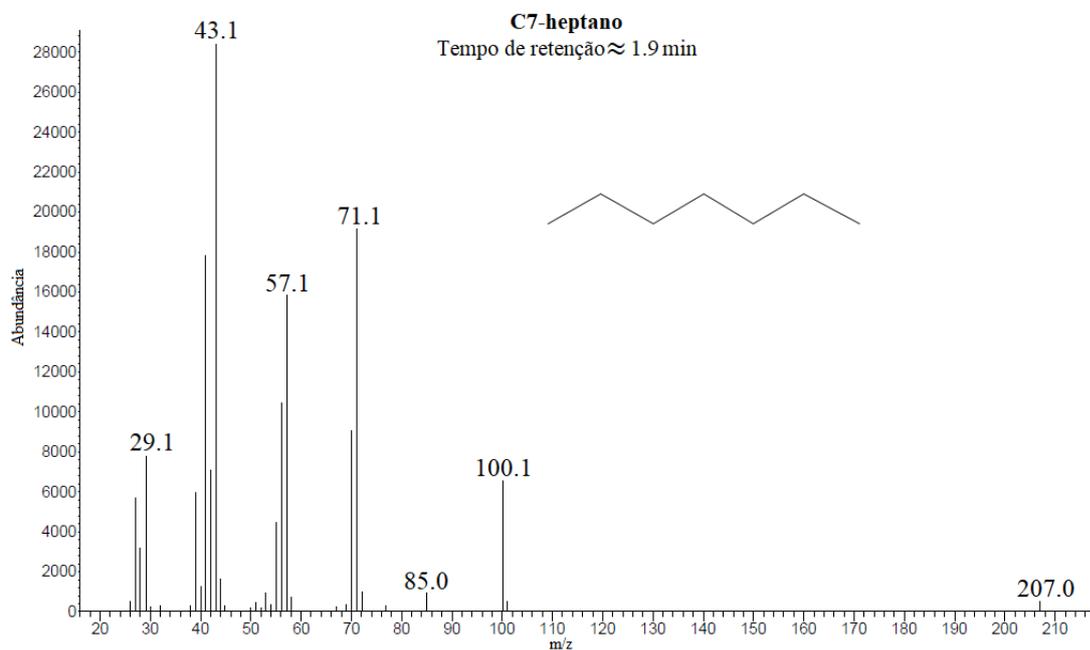


A 6 – Cromatograma obtido para a amostra E6.

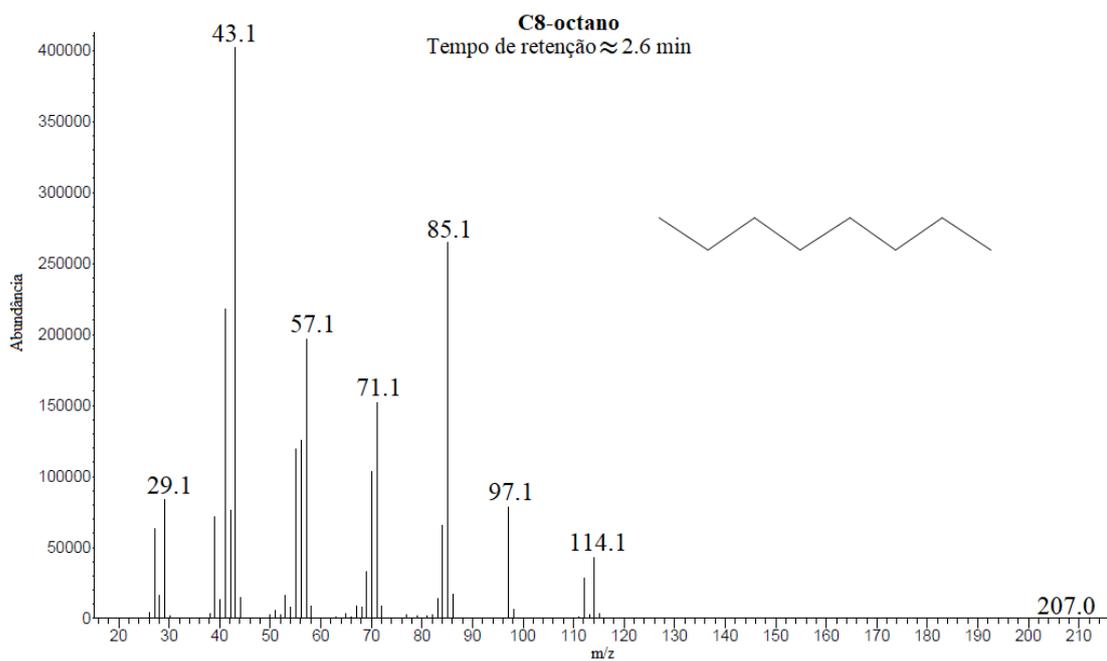
Espectros de massa dos hidrocarbonetos principais identificados



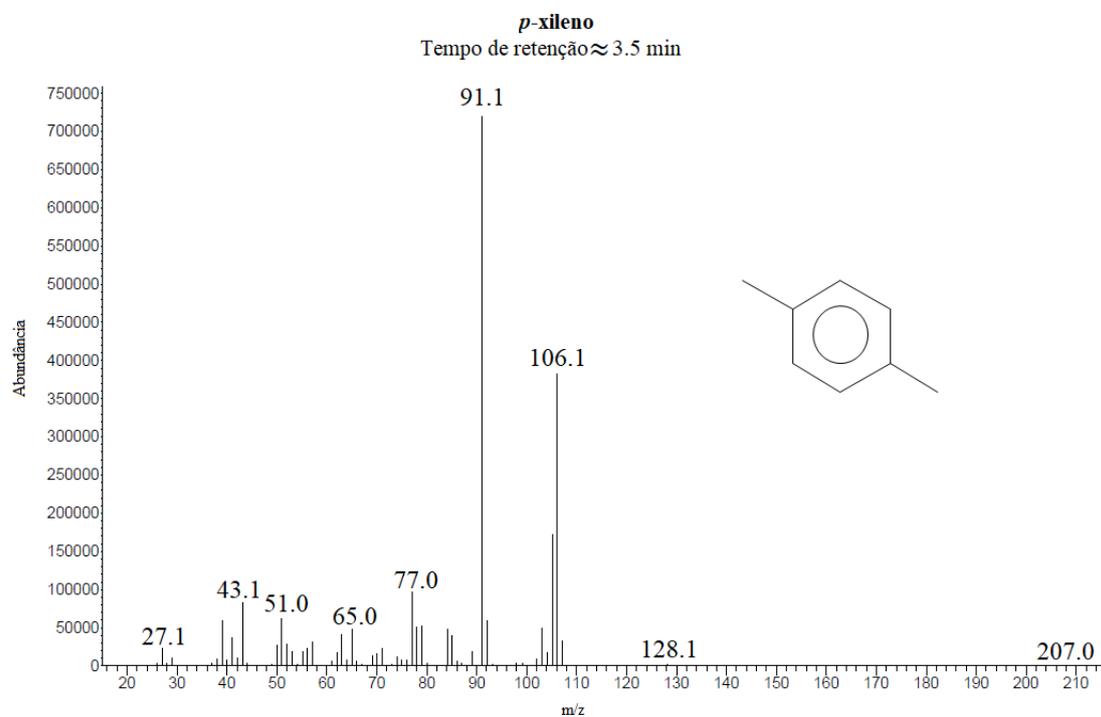
A 7 – Espectro de massa do hidrocarboneto Hexano.



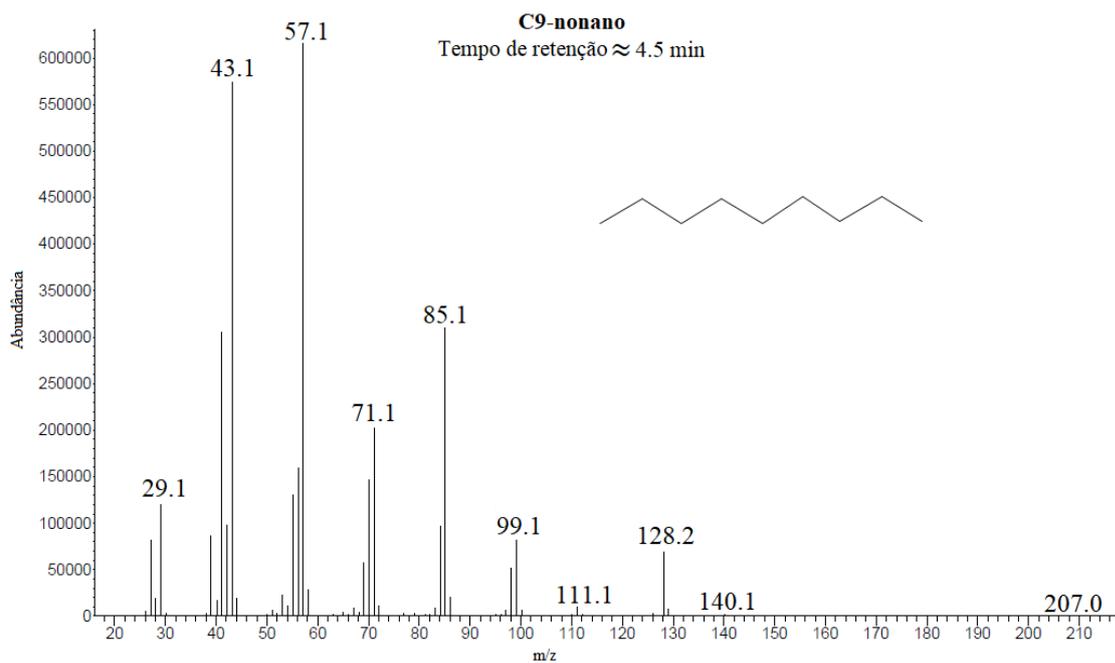
A 8 – Espectro de massa do hidrocarboneto Heptano.



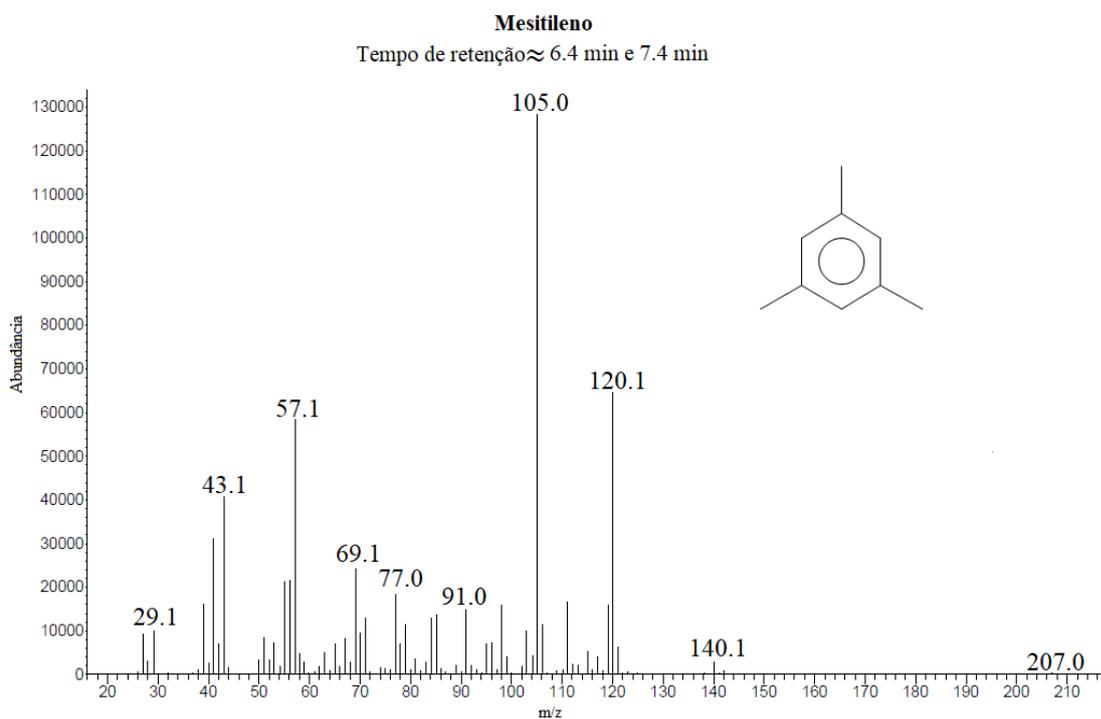
A 9 – Espectro de massa do hidrocarboneto Octano.



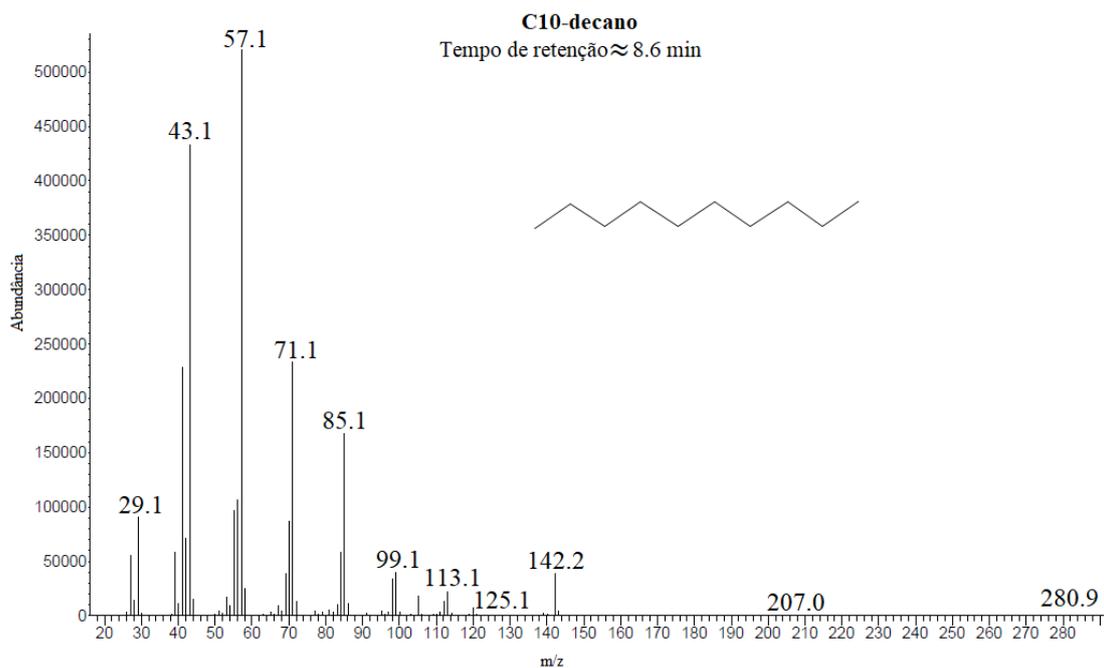
A 10 – Espectro de massa do hidrocarboneto *p*-xileno.



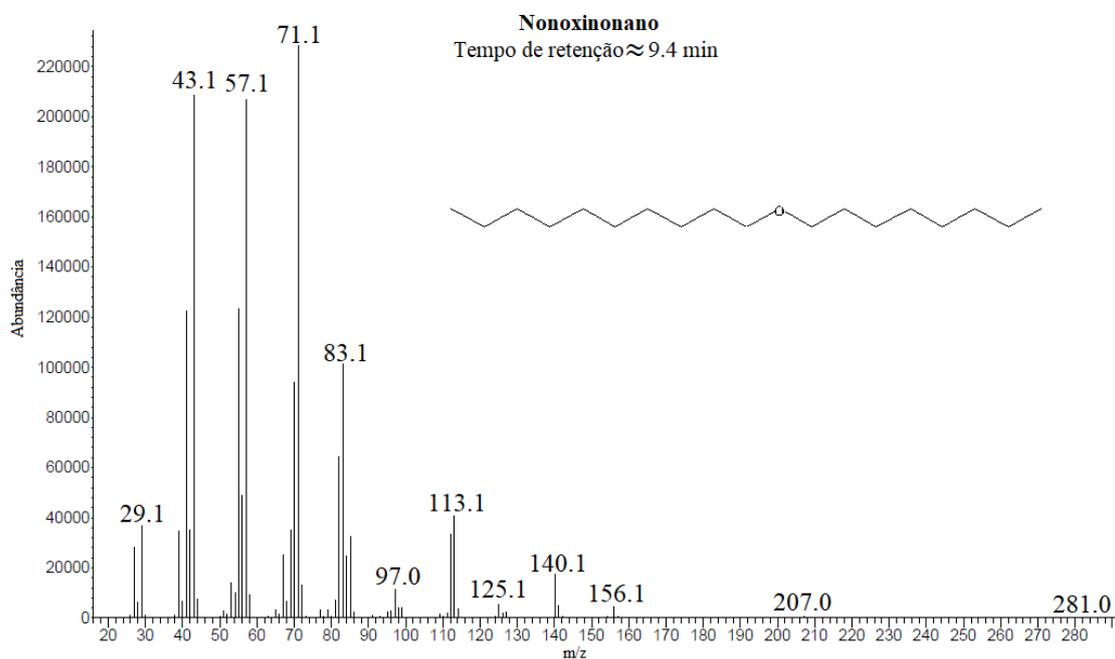
A 11 – Espectro de massa do hidrocarboneto Nonano.



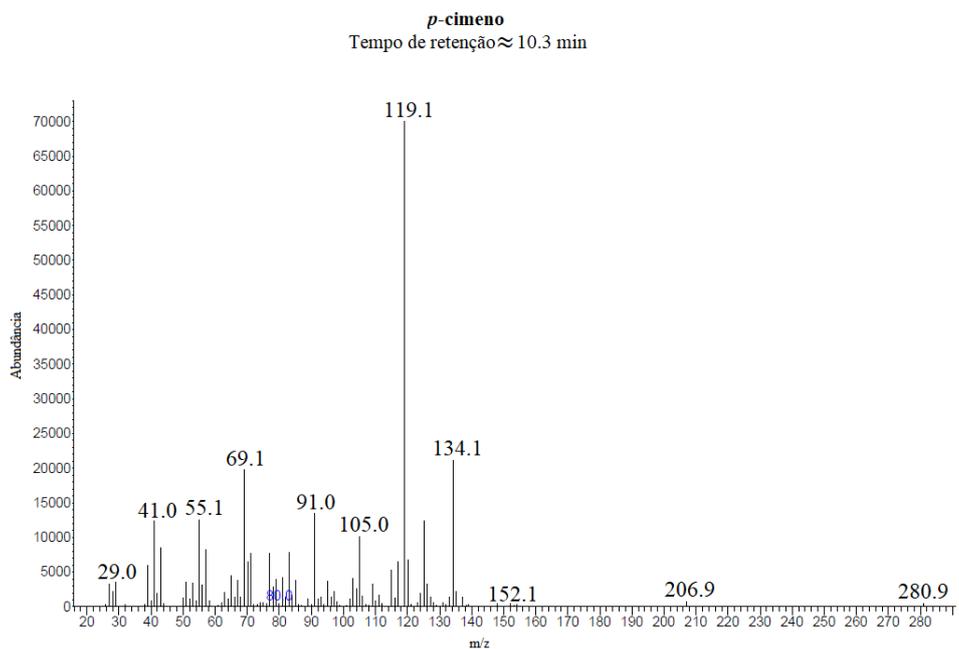
A 12 – Espectro de massa do hidrocarboneto Mesitileno.



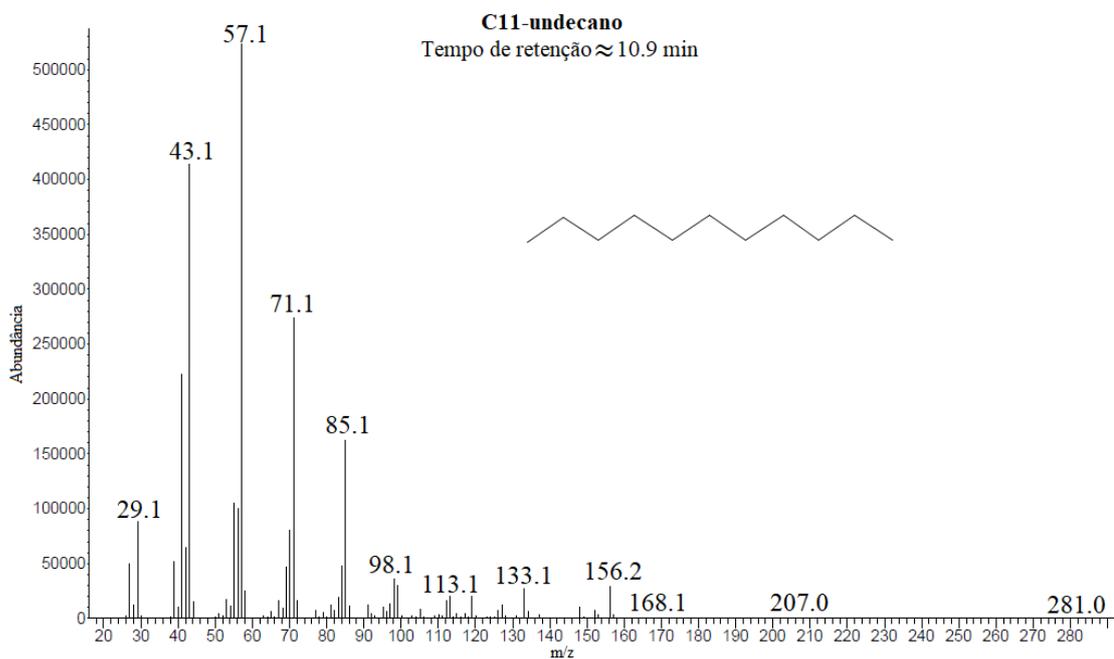
A 13 – Espectro de massa do hidrocarboneto Decano.



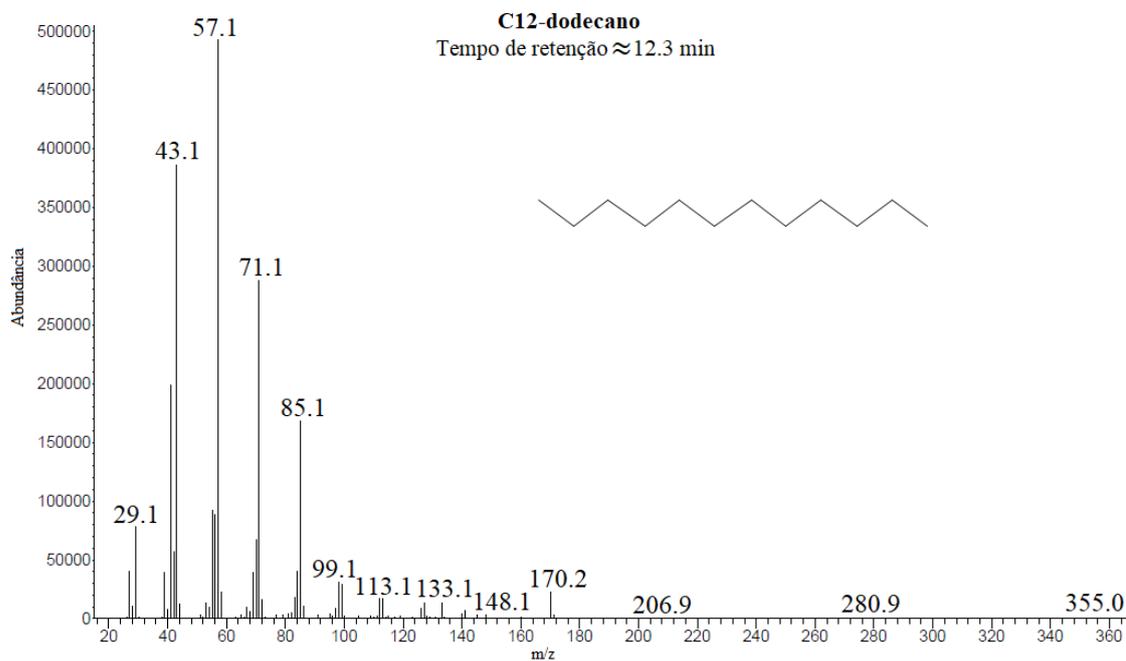
A 14 – Espectro de massa do hidrocarboneto Nonoxinonano.



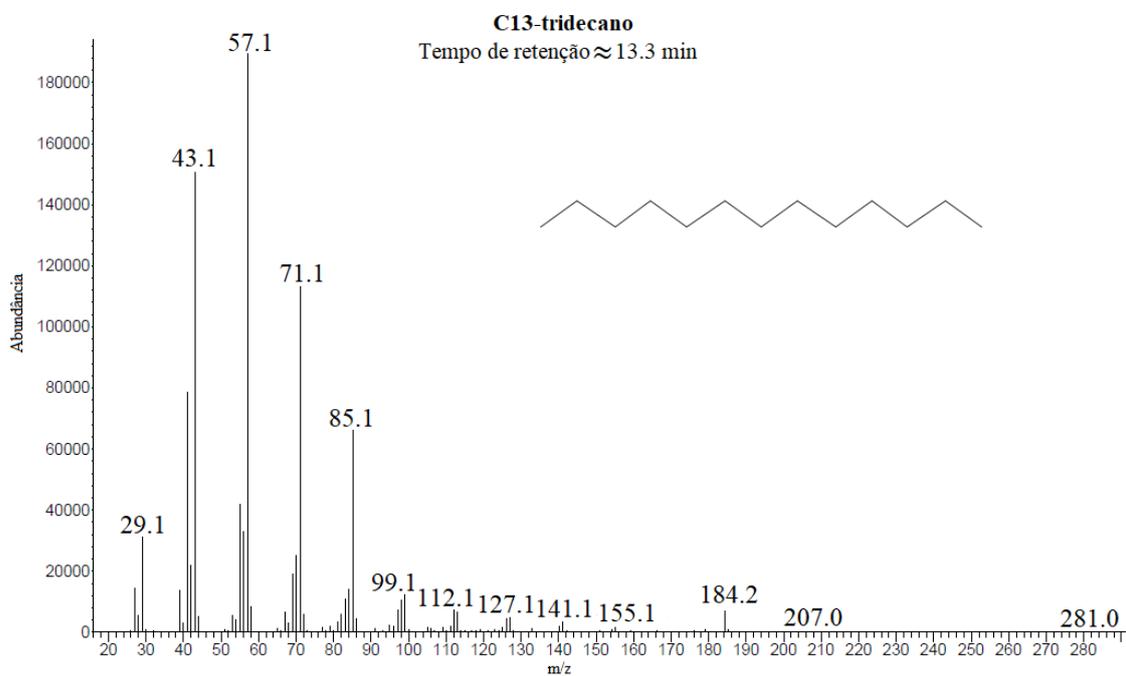
A 15 – Espectro de massa do hidrocarboneto *p*-cimeno.



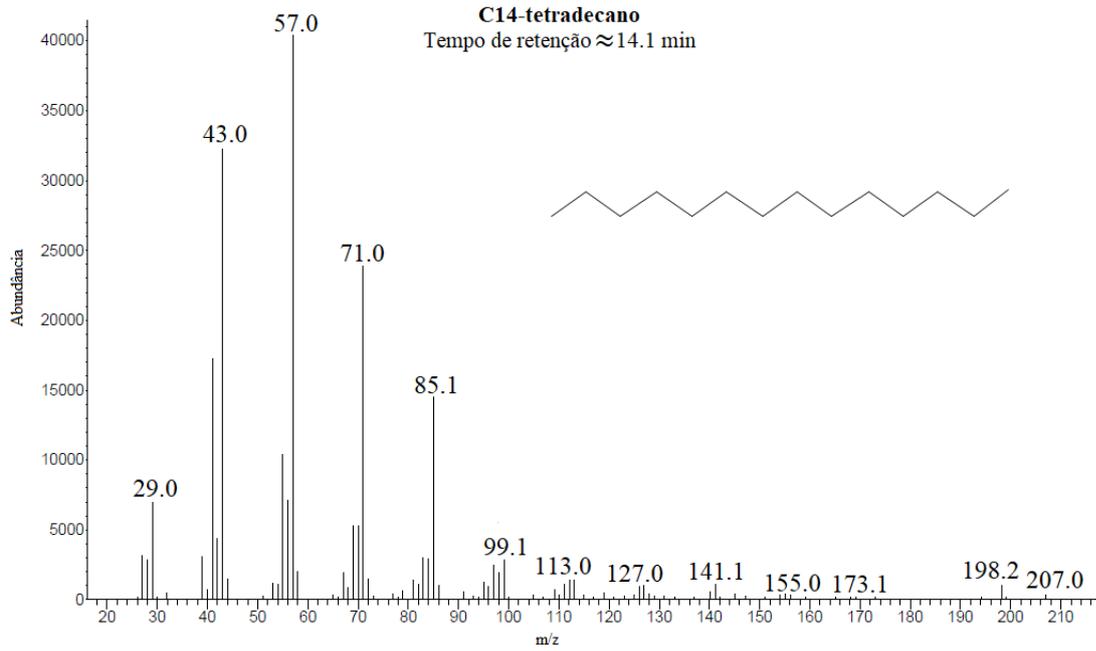
A 16 – Espectro de massa do hidrocarboneto Undecano.



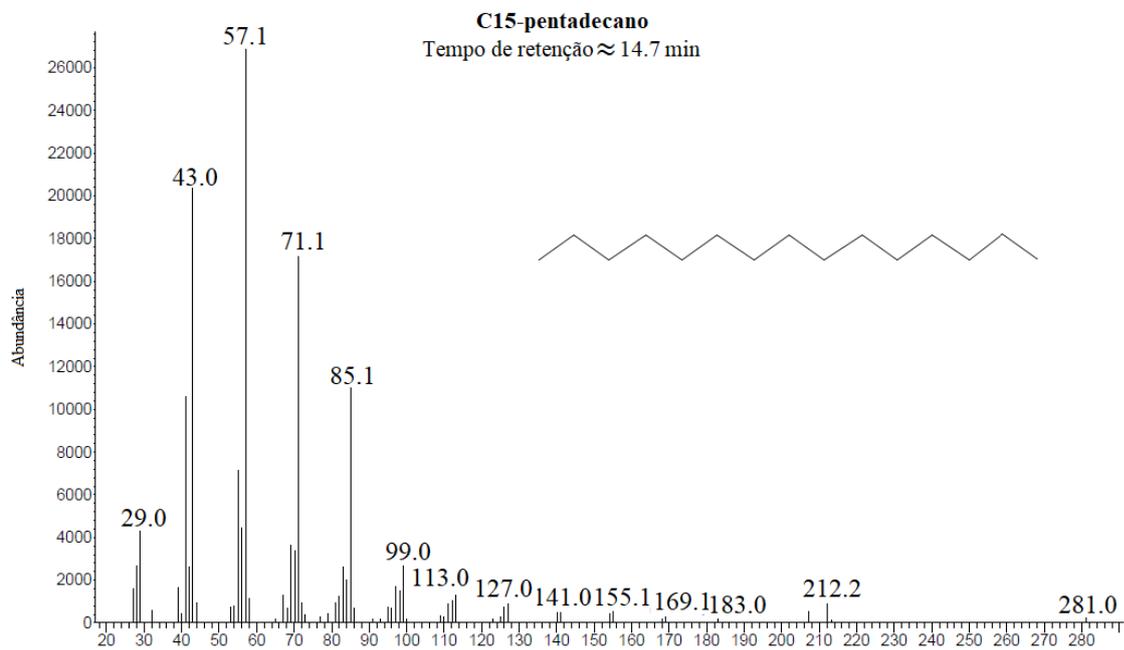
A 17 – Espectro de massa do hidrocarboneto Dodecano.



A 18 – Espectro de massa do hidrocarboneto Tridecano.

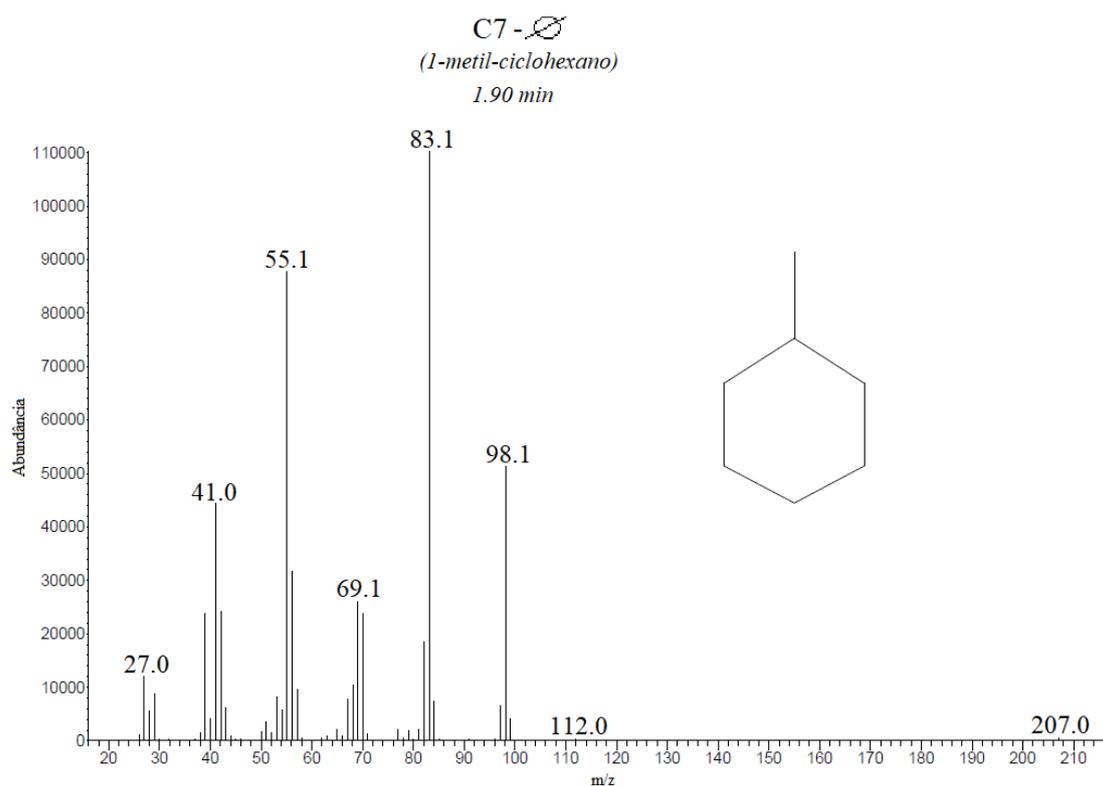


A 19 – Espectro de massa do hidrocarboneto Tetradecano.

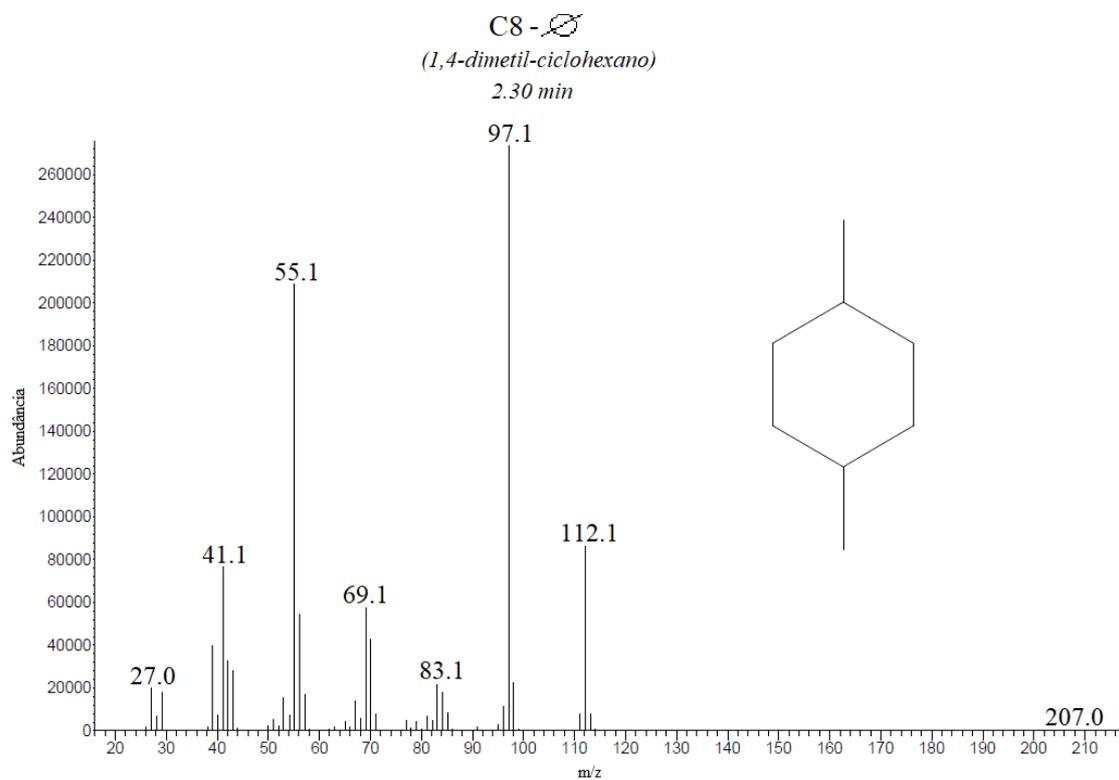


A 20 – Espectro de massa do hidrocarboneto Pentadecano.

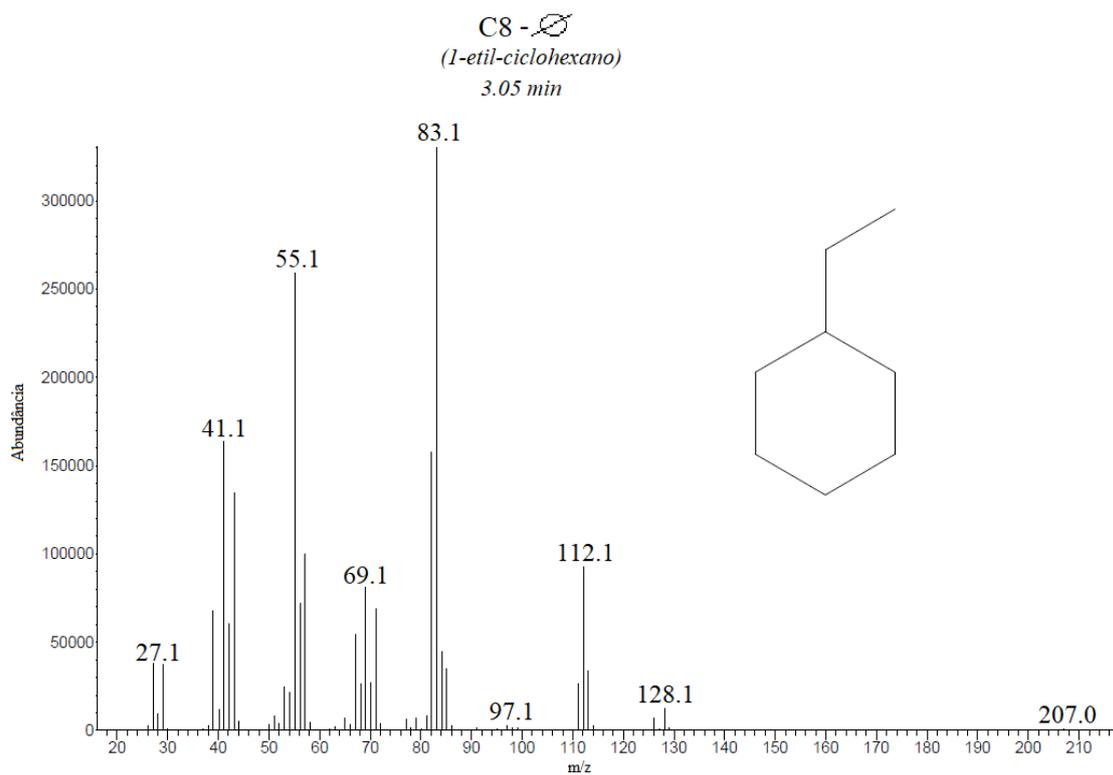
Espectros de massa dos hidrocarbonetos secundários identificados



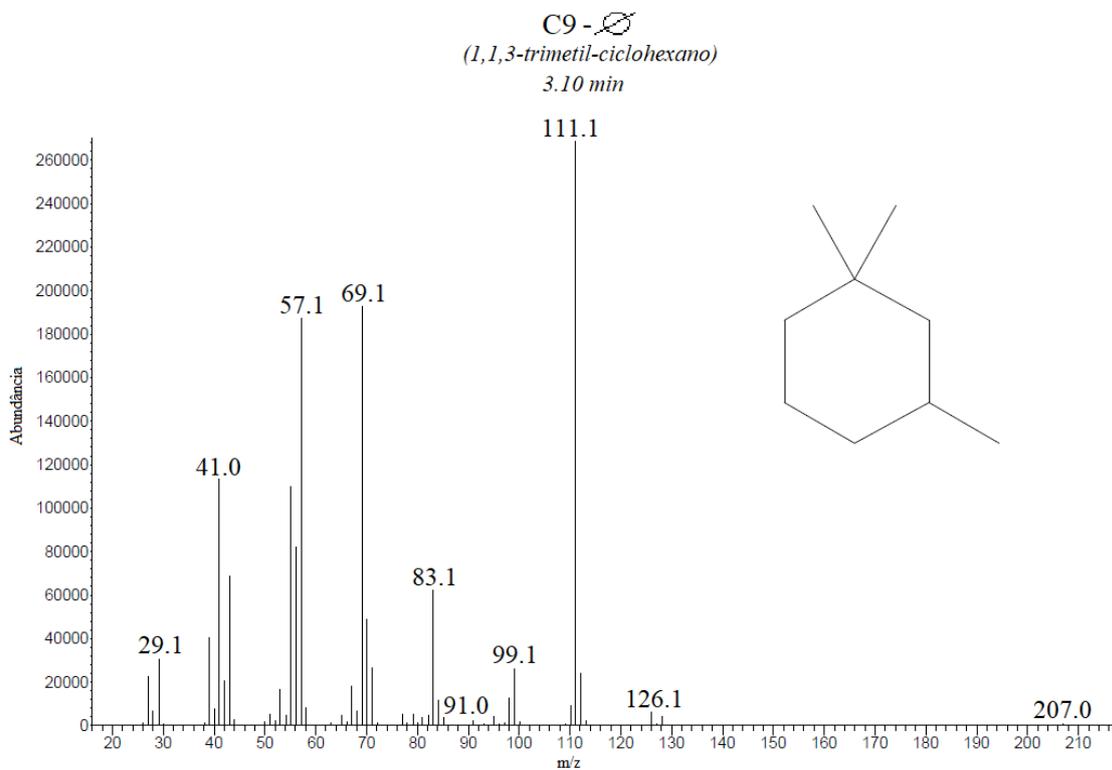
A 21 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1-metil-ciclohexano.



A 22 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1,4-dimetil-ciclohexano.

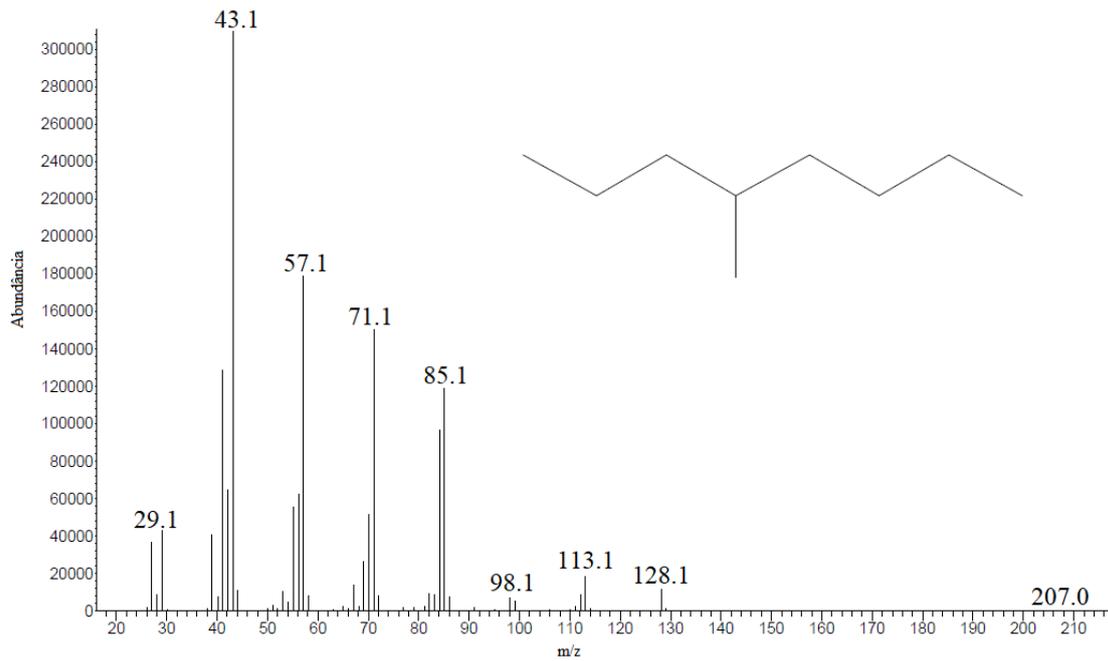


A 23 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1-etil-ciclohexano.



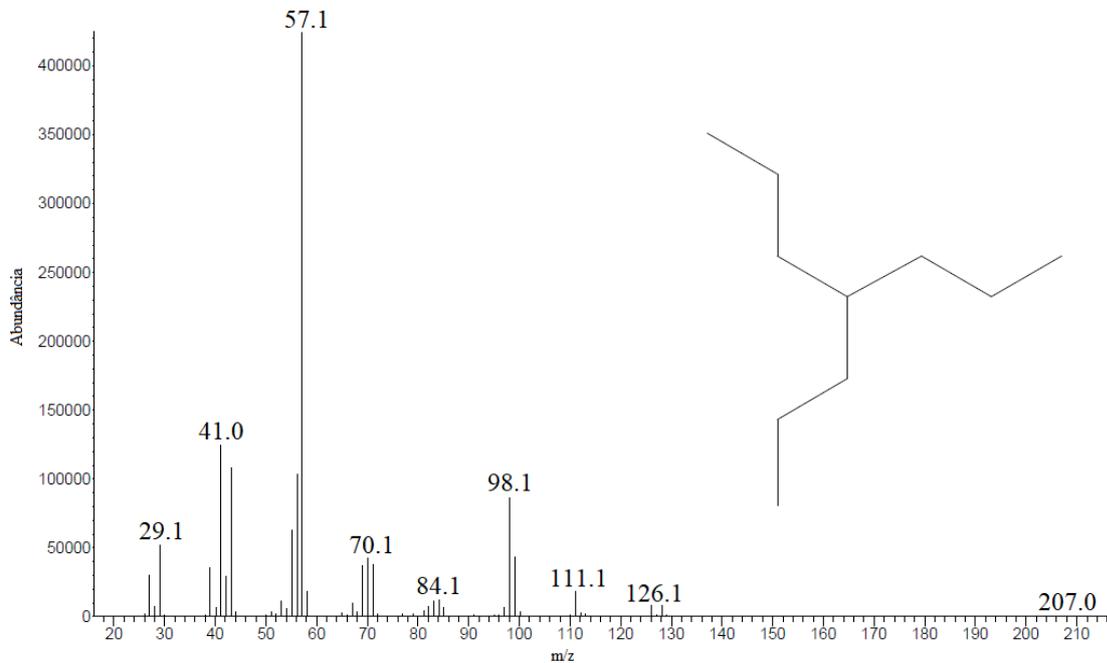
A 24 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1,1,3-trimetil-ciclohexano.

C9 - ~~✓~~
(4-metil-octano)
3.60 min

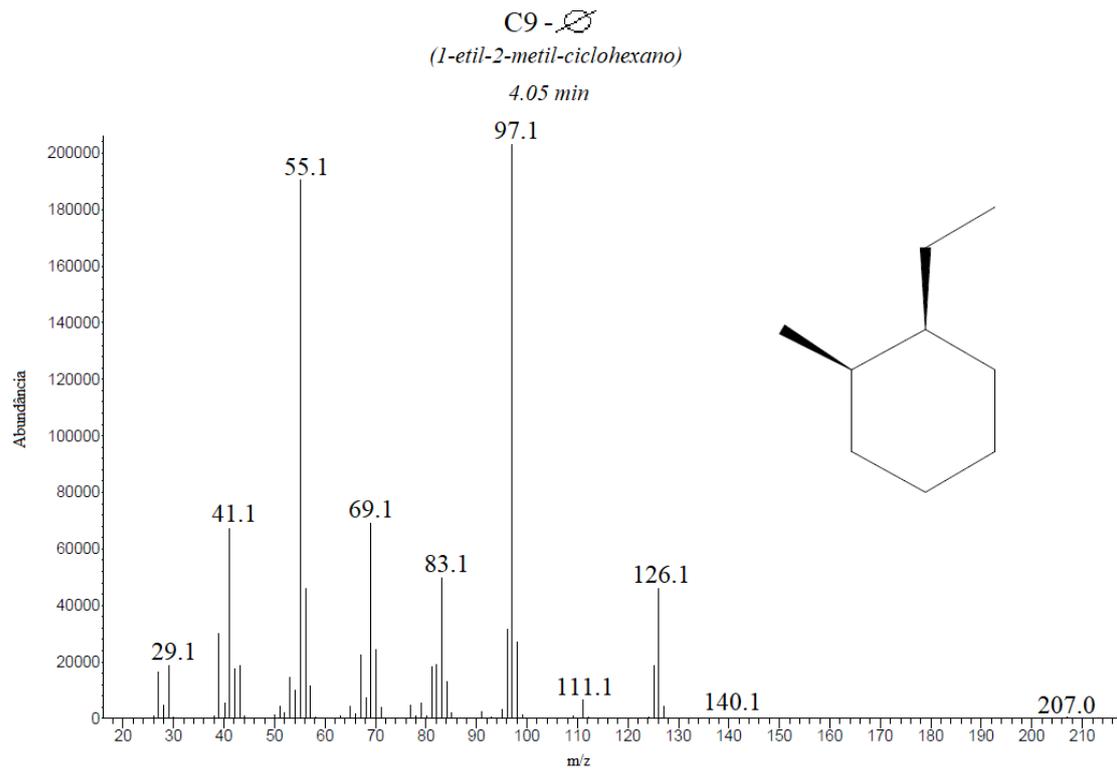


A 25 – Espectro de massa do hidrocarboneto 4-metil-octano.

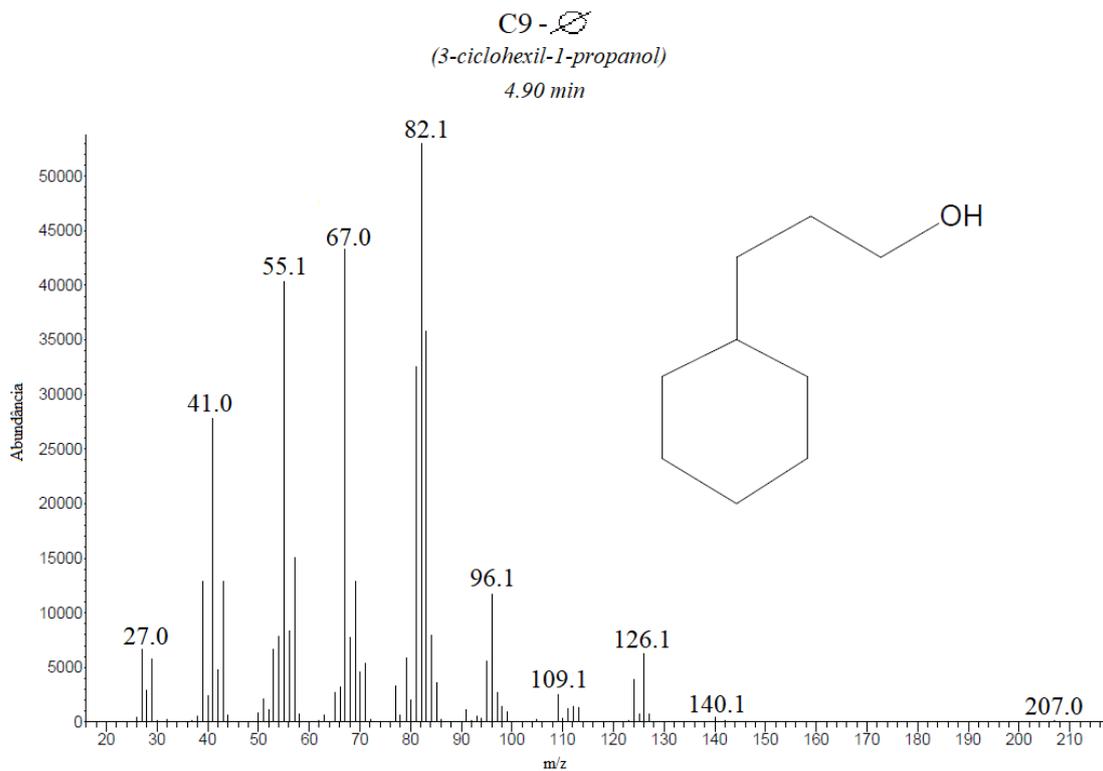
C10 - ~~✓~~
(4-propil-heptano)
3.80 min



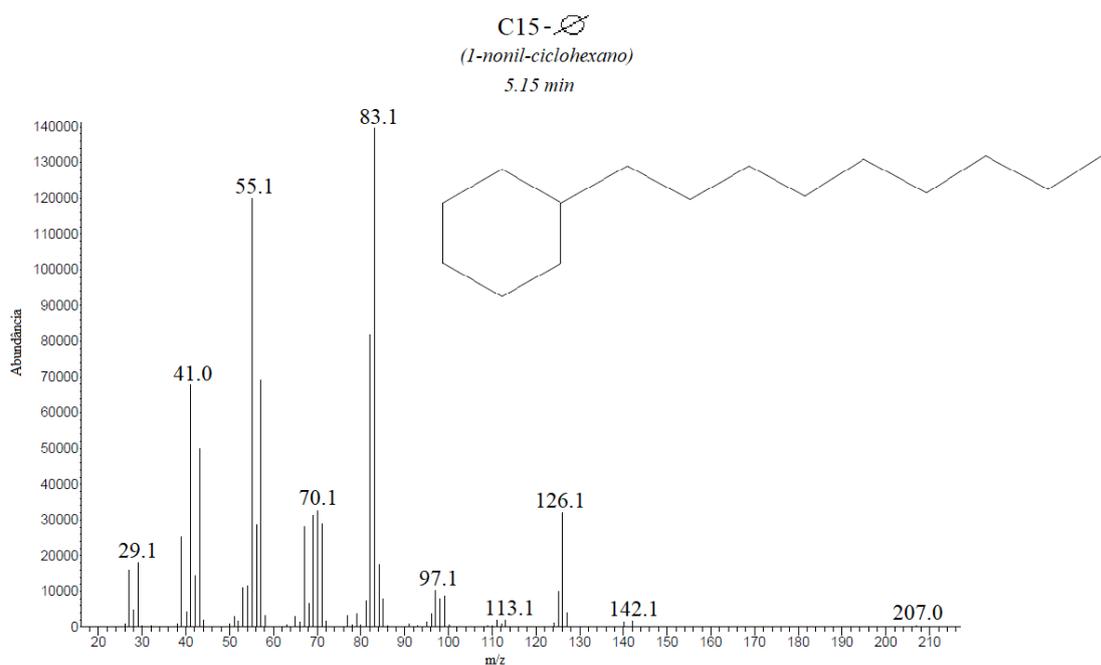
A 26 – Espectro de massa do hidrocarboneto 4-propil-heptano.



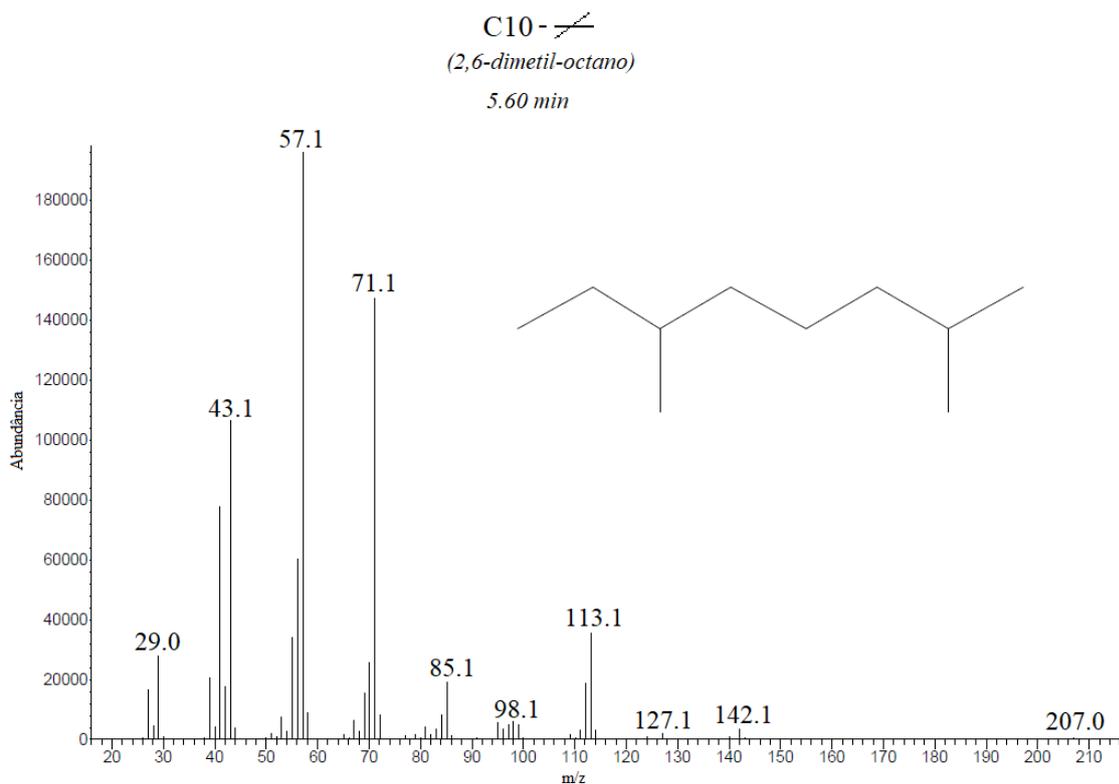
A 27 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1-etil-2-metil-ciclohexano.



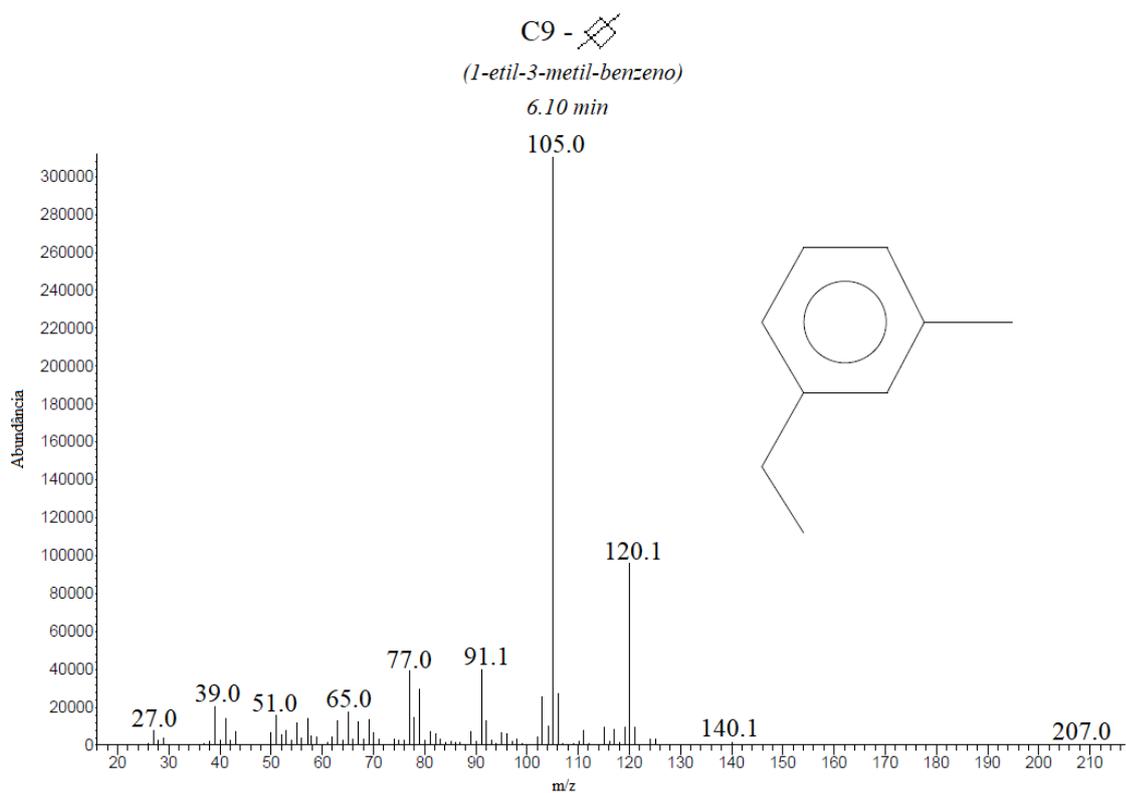
A 28 – Espectro de massa do hidrocarboneto 3-ciclohexil-1-propanol.



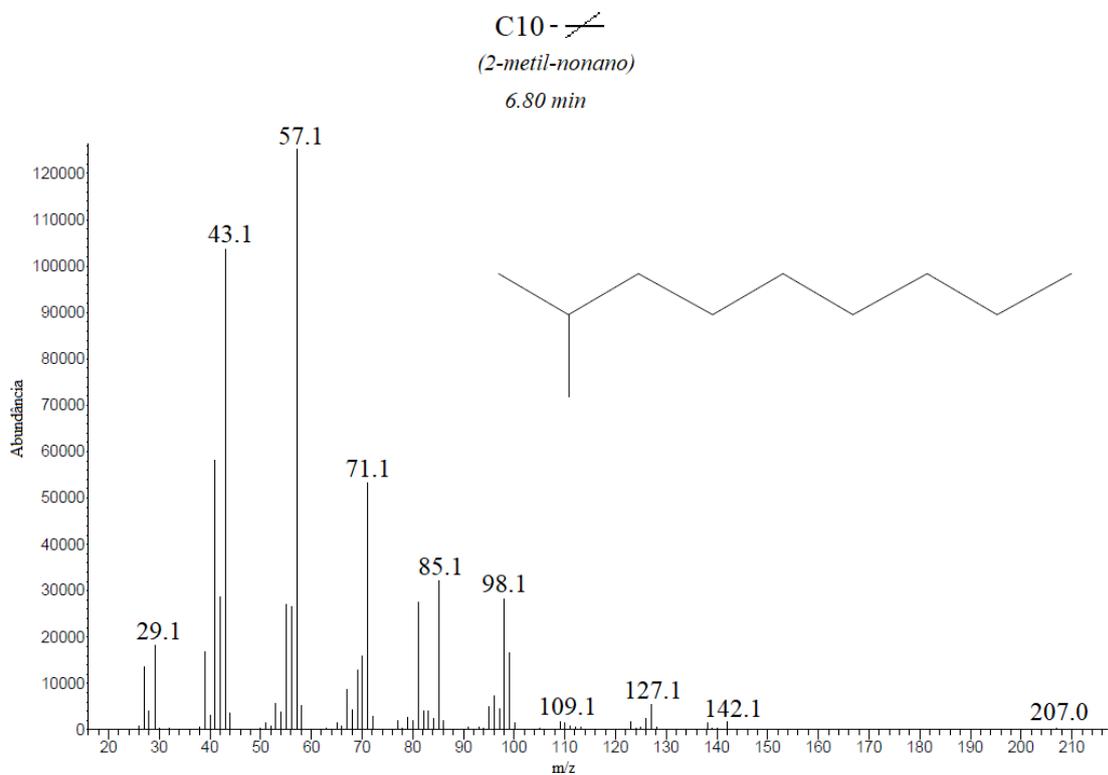
A 29 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1-nonil-ciclohexano.



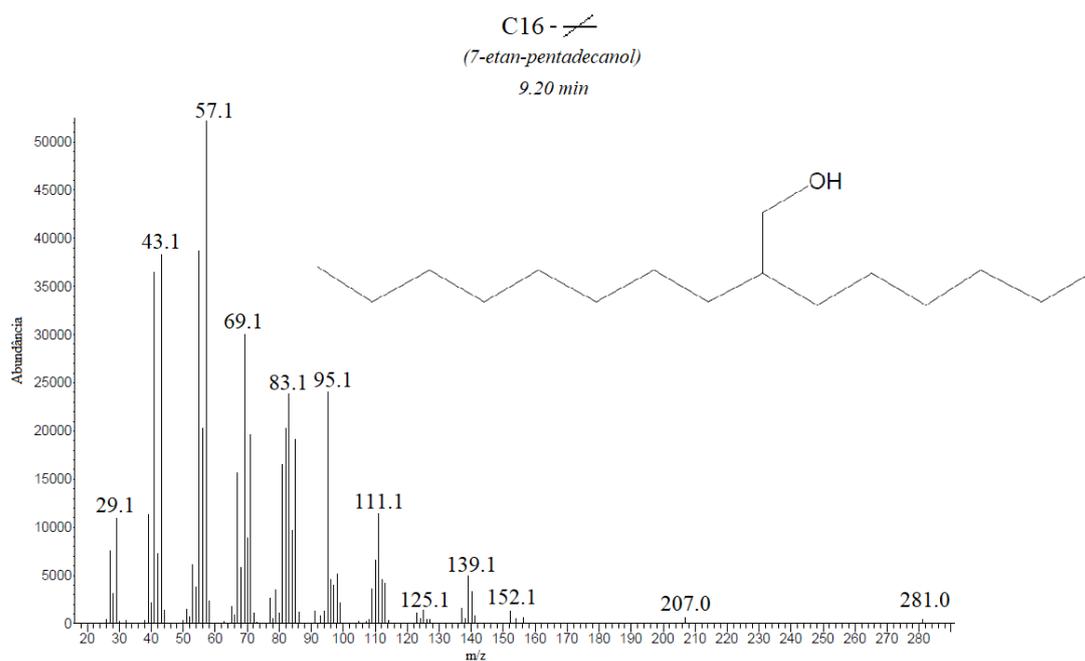
A 30 – Espectro de massa do hidrocarboneto 2,6-dimetil-octano.



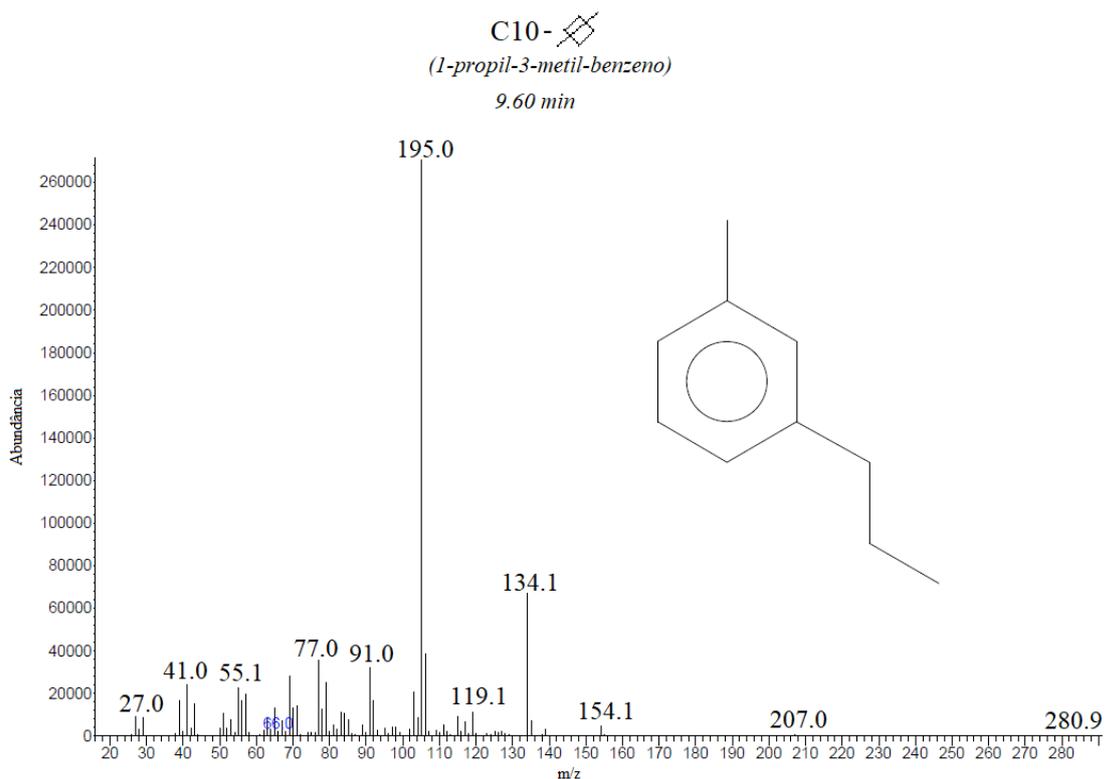
A 31 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1-etil-3-metil-benzeno.



A 32 – Espectro de massa do hidrocarboneto 2-metil-nonano.

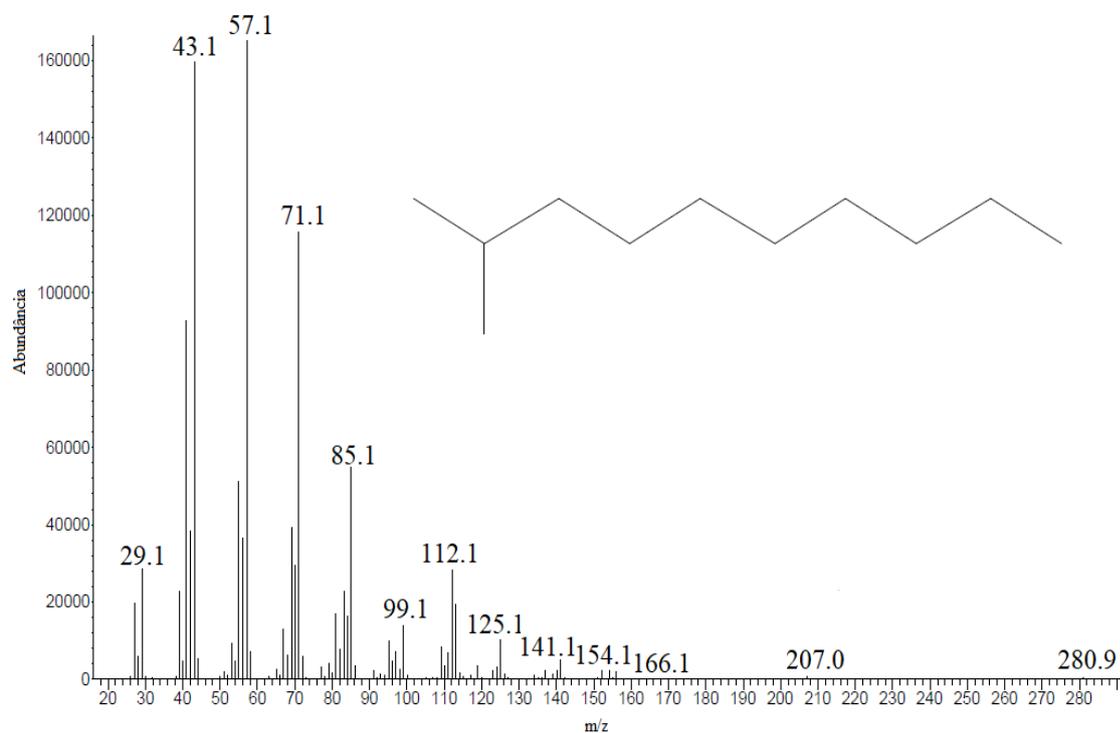


A 33 – Espectro de massa do hidrocarboneto 7-*etan-pentadecanol*.



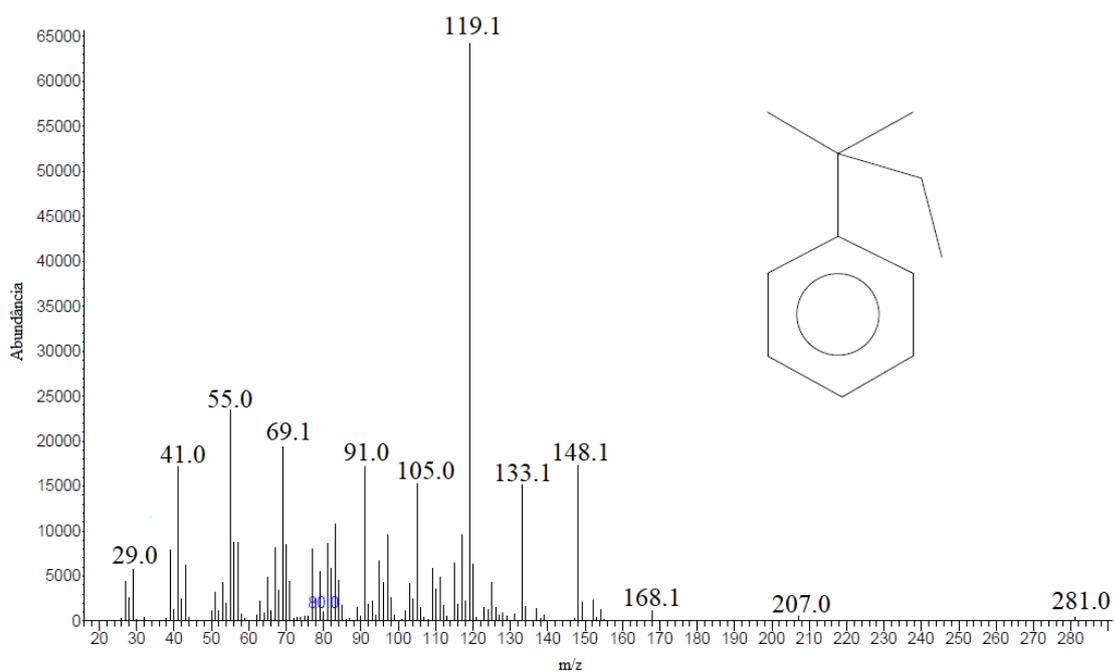
A 34 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1-*propil-3-metil-benzeno*.

C11-~~—~~
(2-metil-decano)
10.30 min

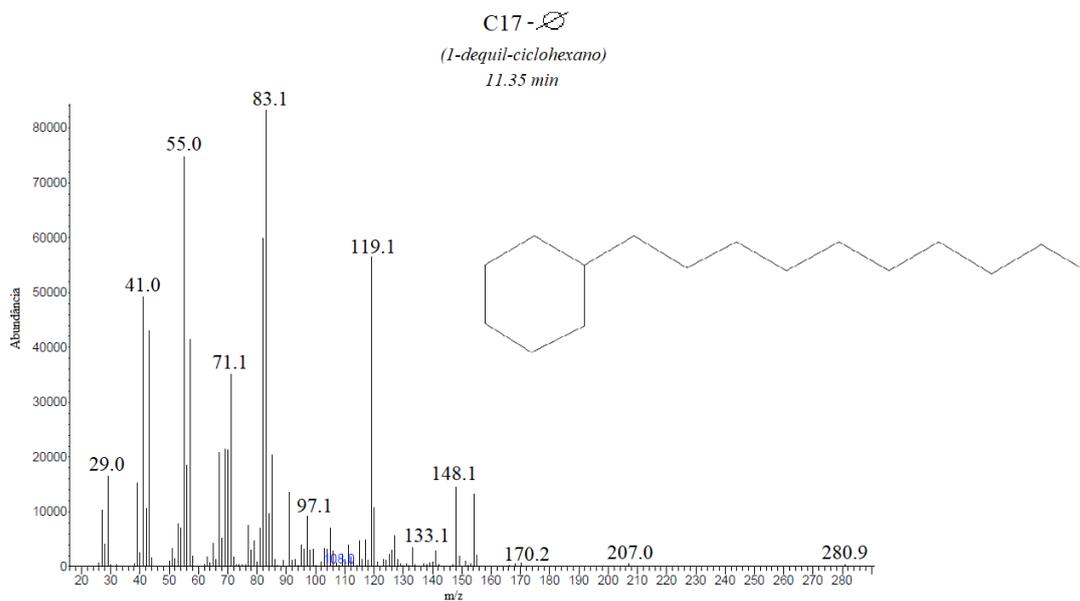


A 35 – Espectro de massa do hidrocarboneto 2-metil-decano.

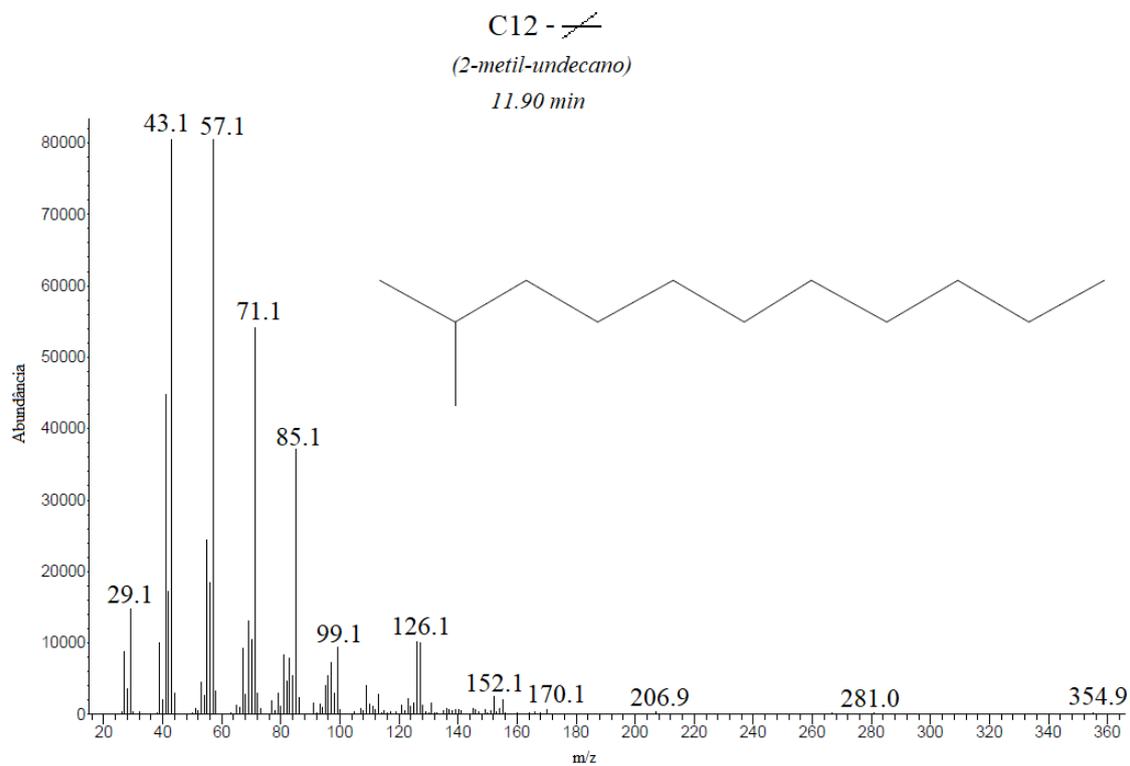
C11-~~—~~
(1,1-dimetilpropilbenzeno)
10.70 min



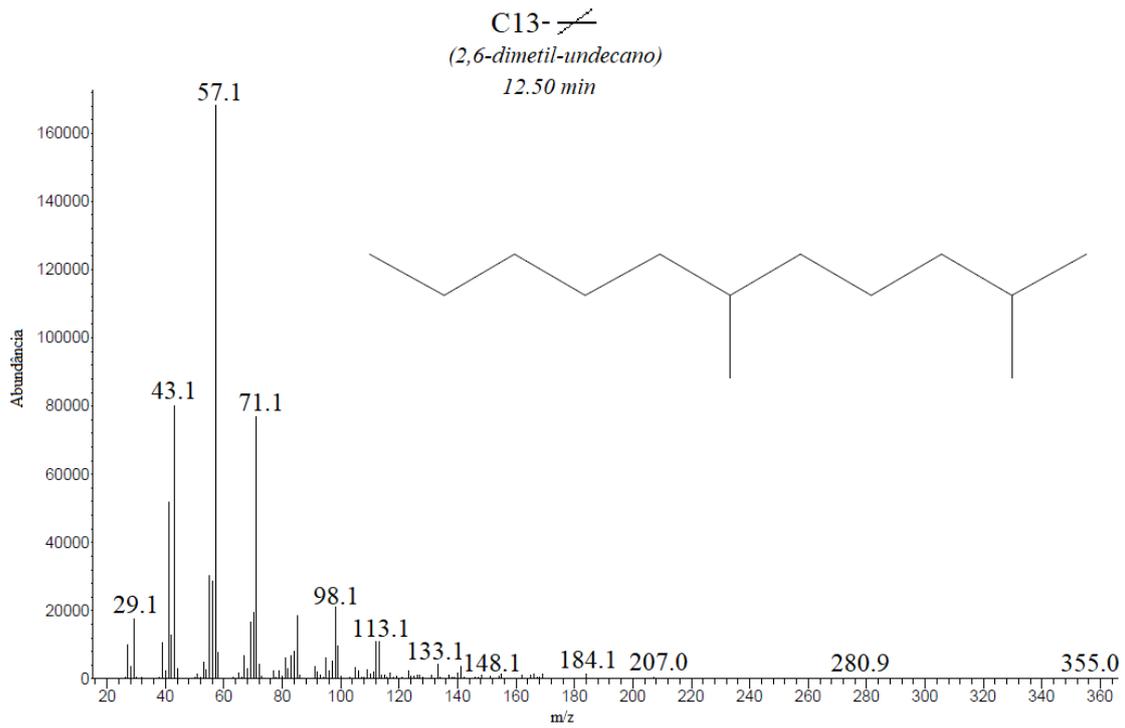
A 36 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1,1-dimetilpropilbenzeno.



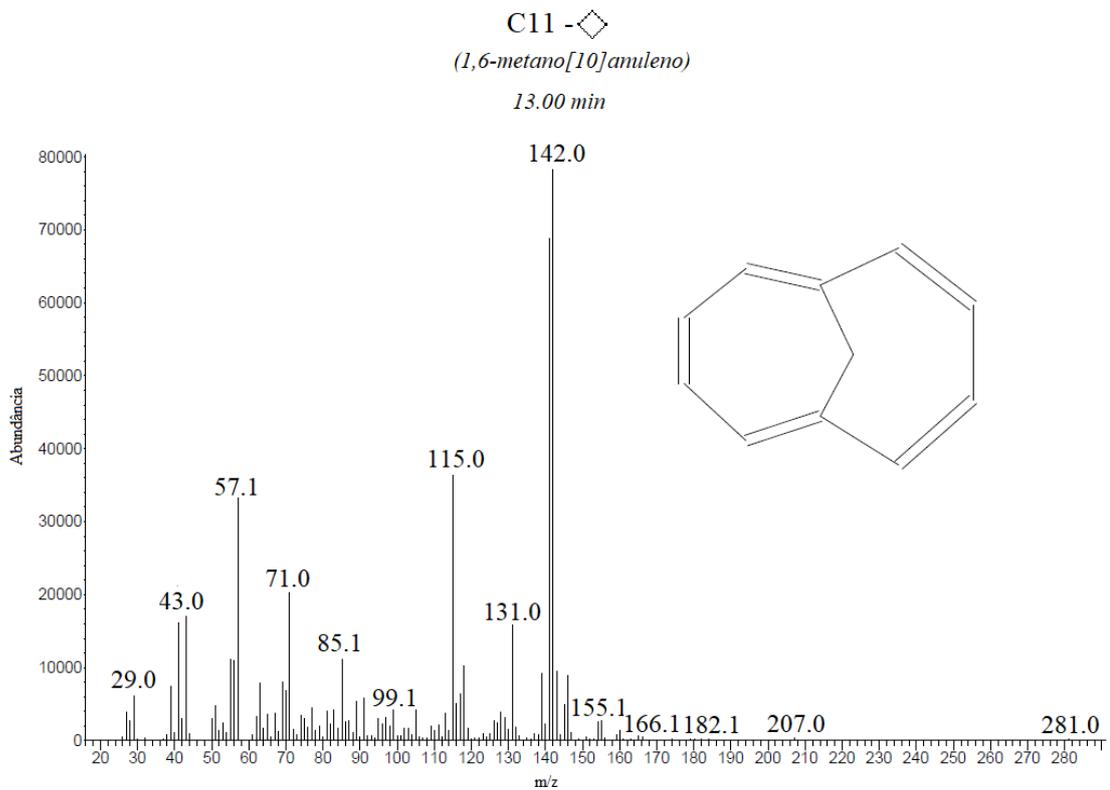
A 37 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1-dequil-ciclohexano.



A 38 – Espectro de massa do hidrocarboneto 2-metil-undecano.

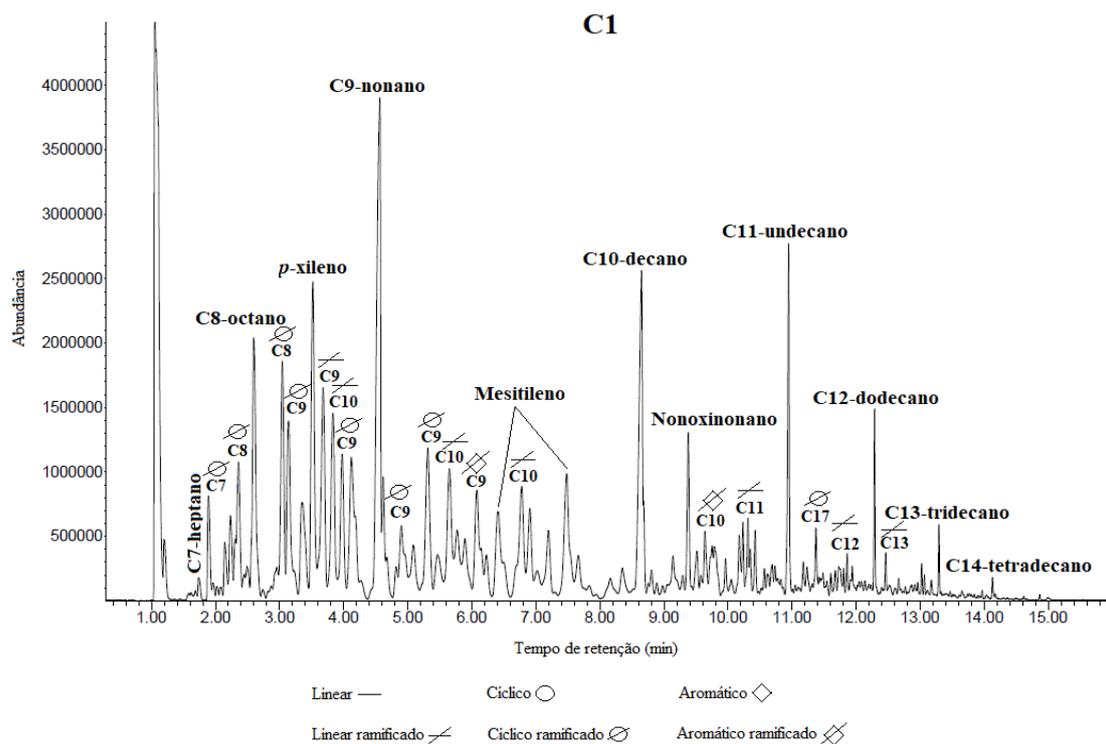


A 39 – Espectro de massa do hidrocarboneto 2,6-dimetil-undecano.

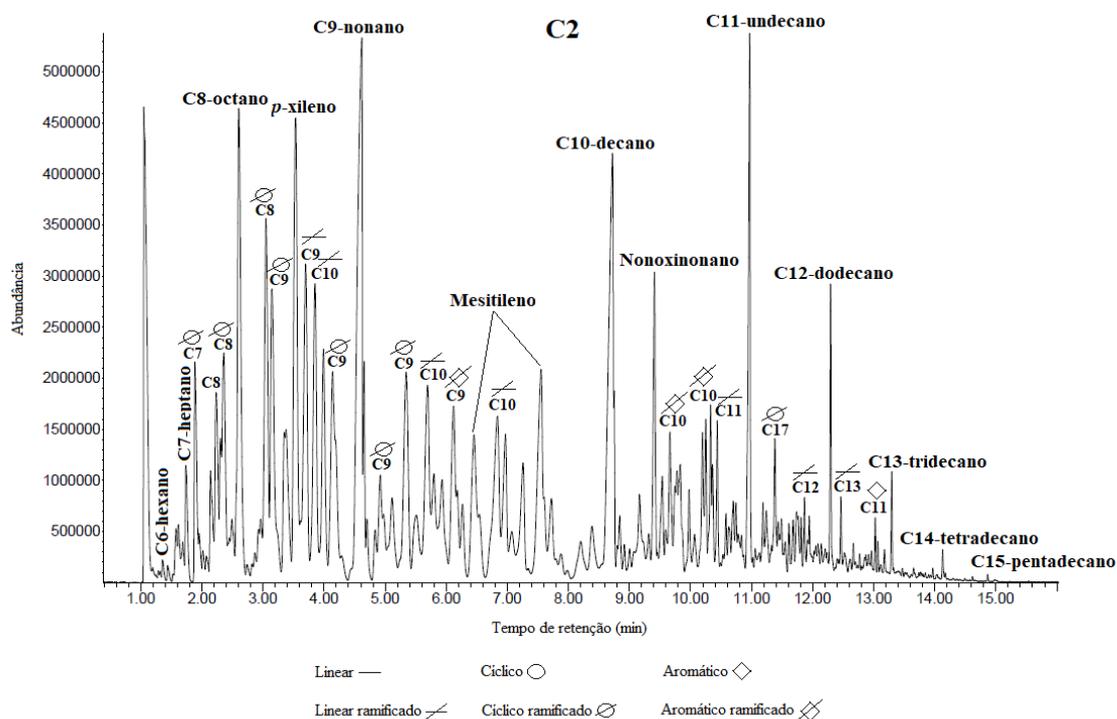


A 40 – Espectro de massa do hidrocarboneto 1,6-metano[10]anuleno.

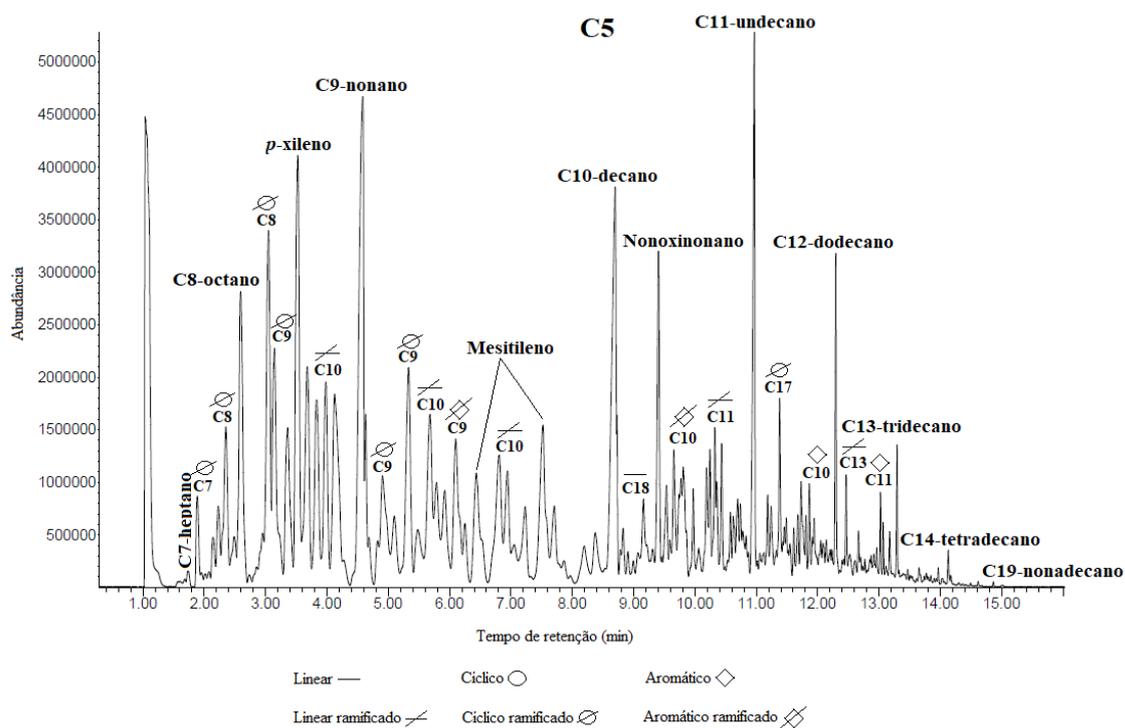
Cromatogramas das 23 amostras Clássicas (C) com respetiva identificação dos compostos



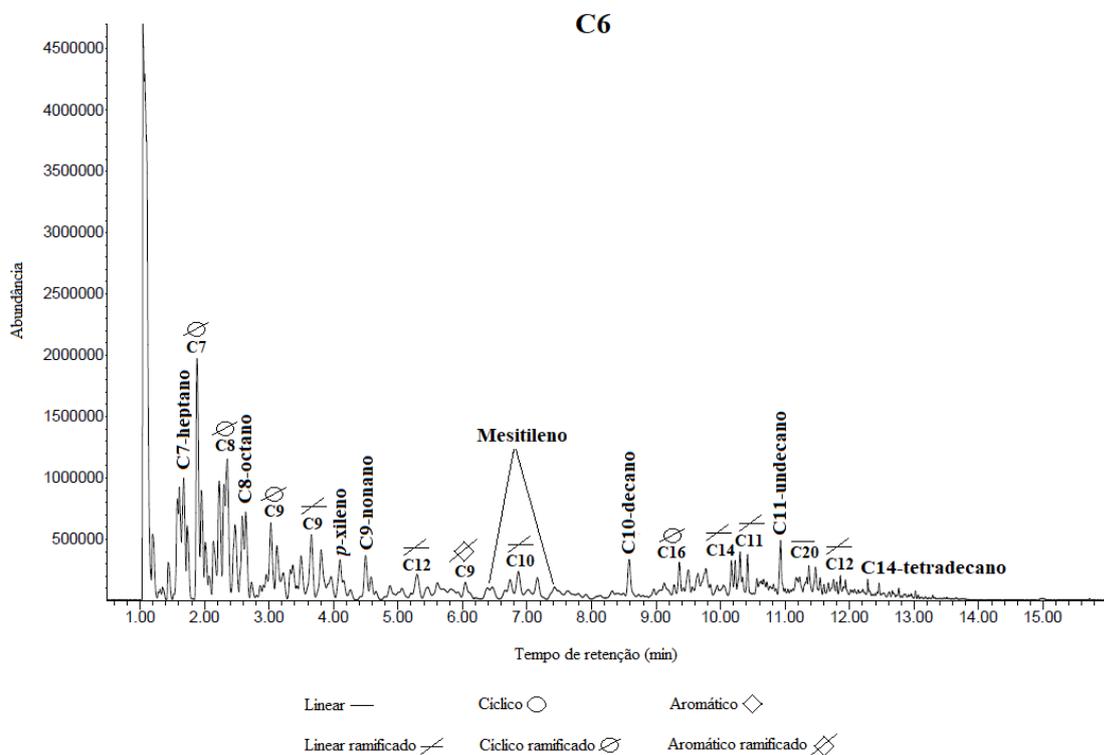
A 41 – Cromatograma obtido para a amostra C1 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



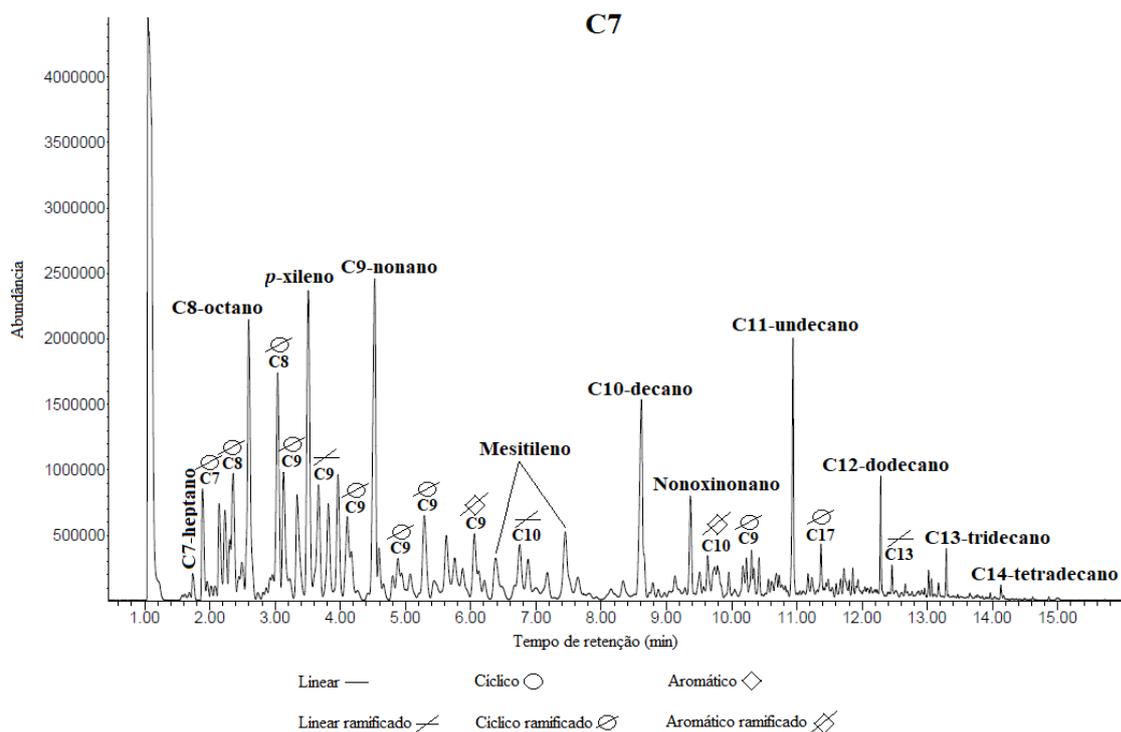
A 42 – Cromatograma obtido para a amostra C2 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



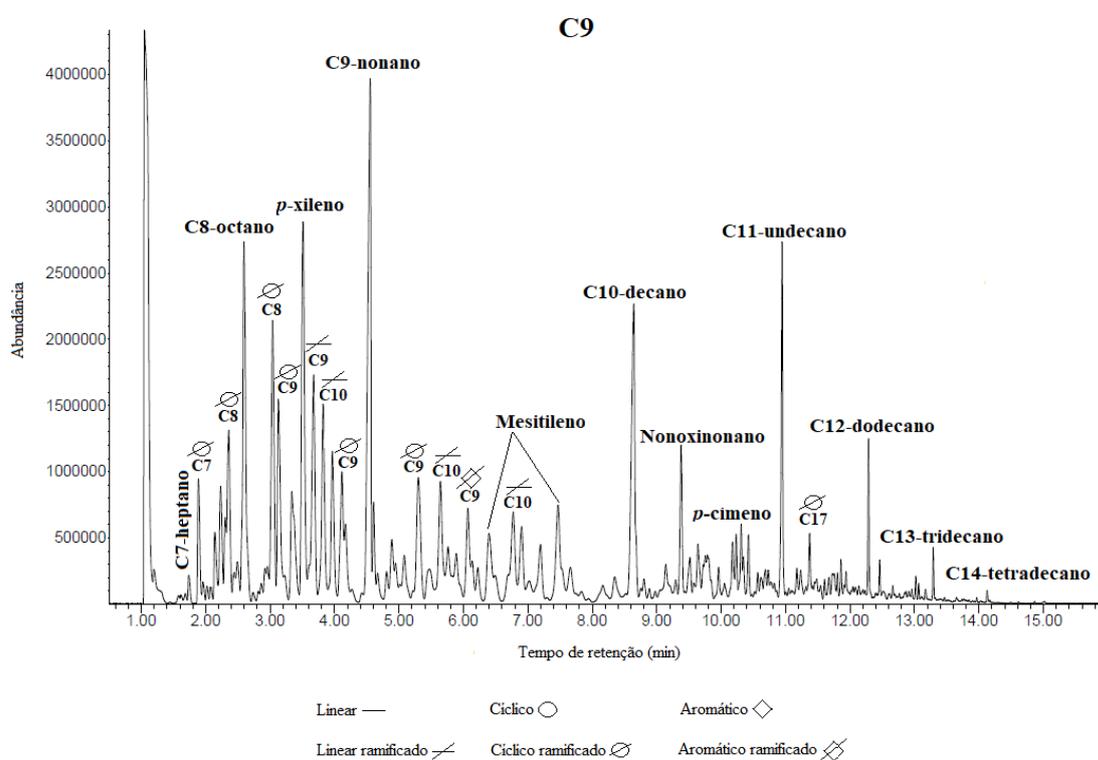
A 45 – Cromatograma obtido para a amostra C5 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



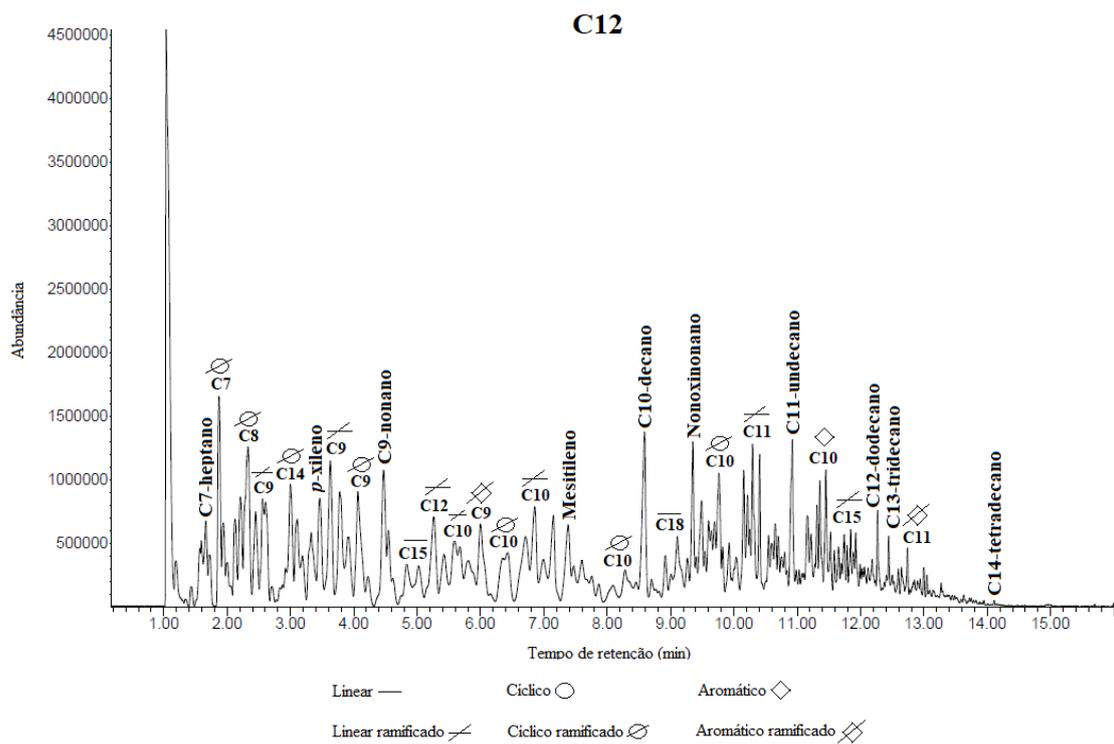
A 46 – Cromatograma obtido para a amostra C6 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



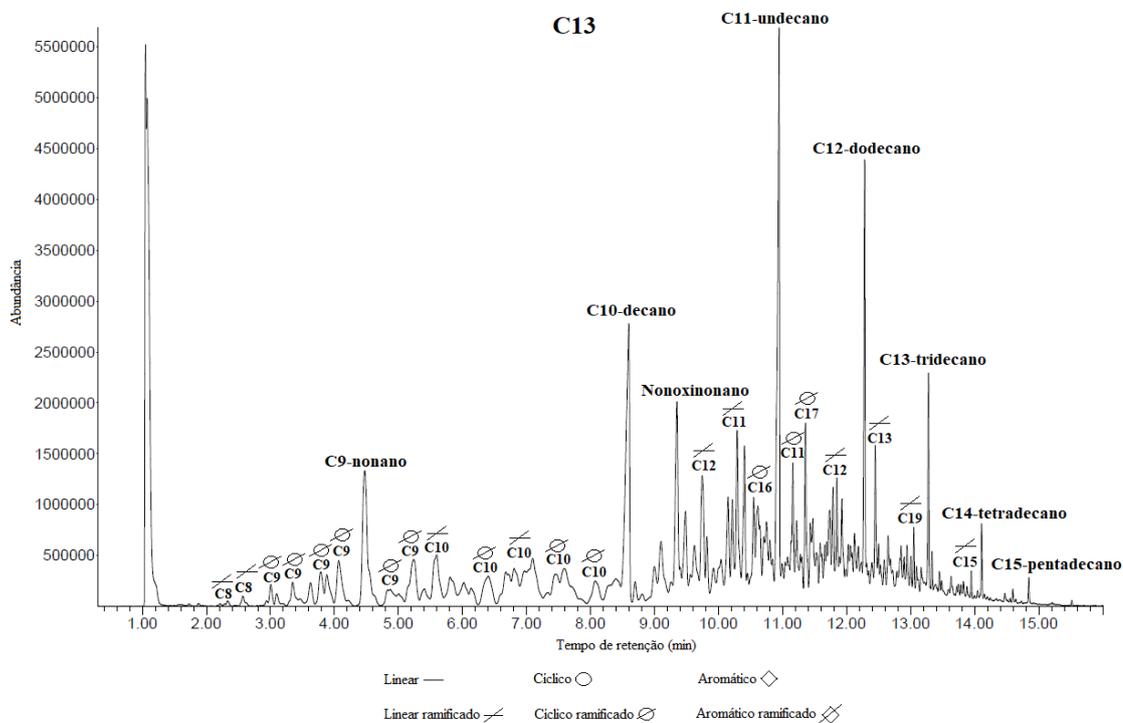
A 47 – Cromatograma obtido para a amostra C7 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



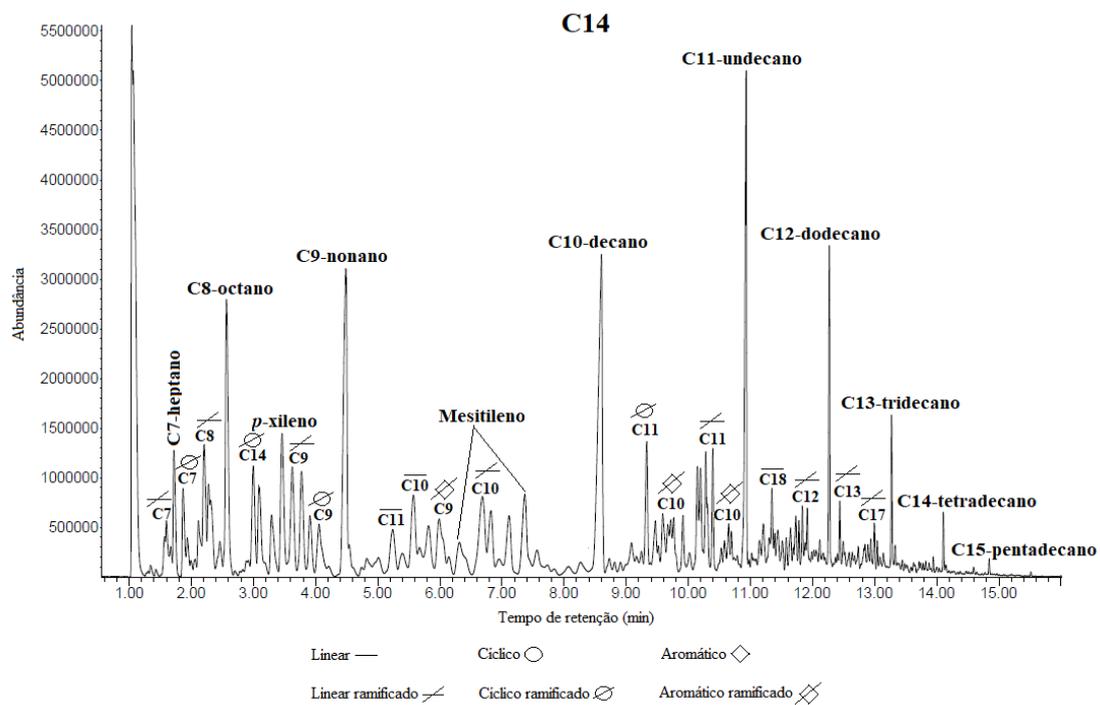
A 48 – Cromatograma obtido para a amostra C9 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



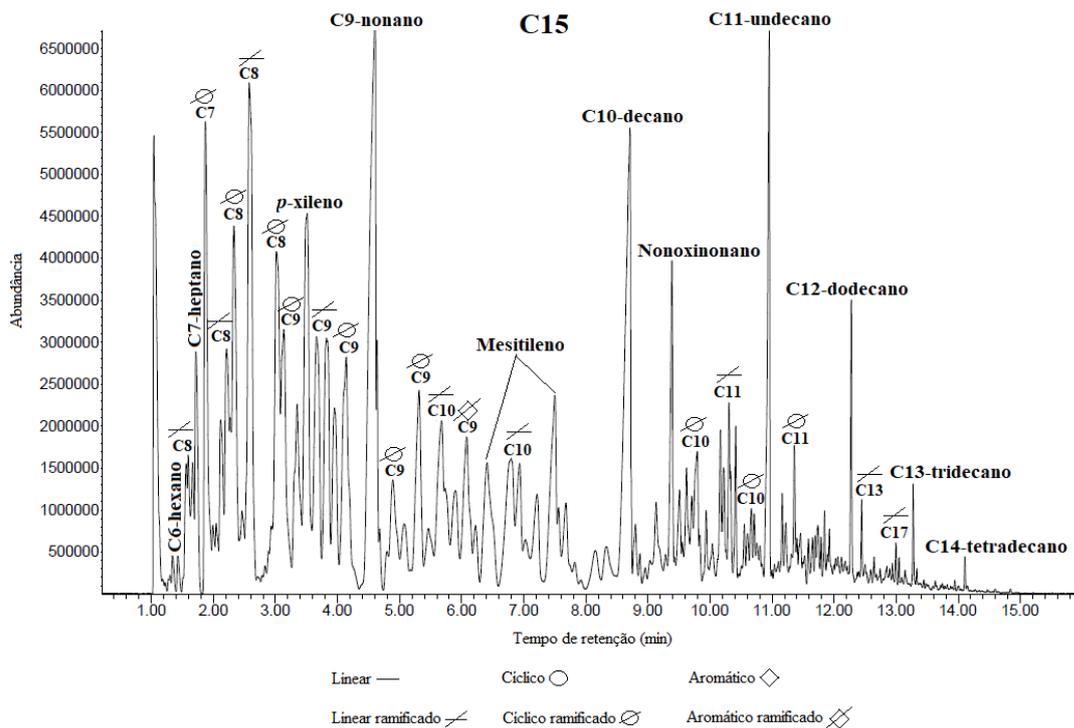
A 49 – Cromatograma obtido para a amostra C12 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



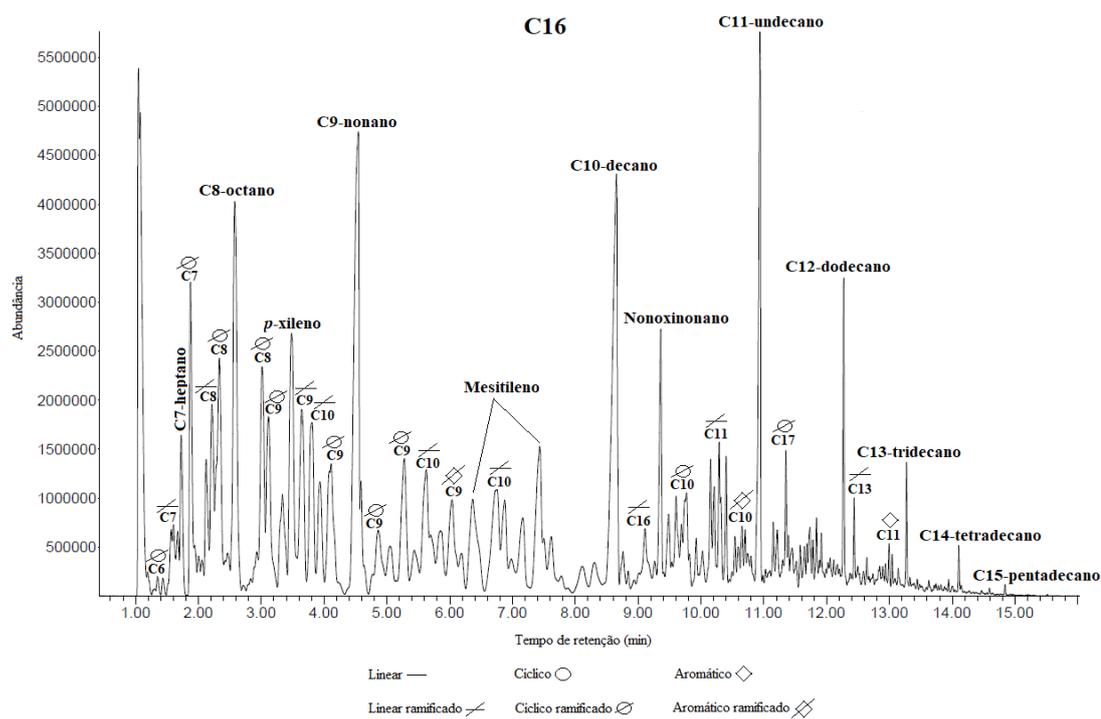
A 50 – Cromatograma obtido para a amostra C13 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



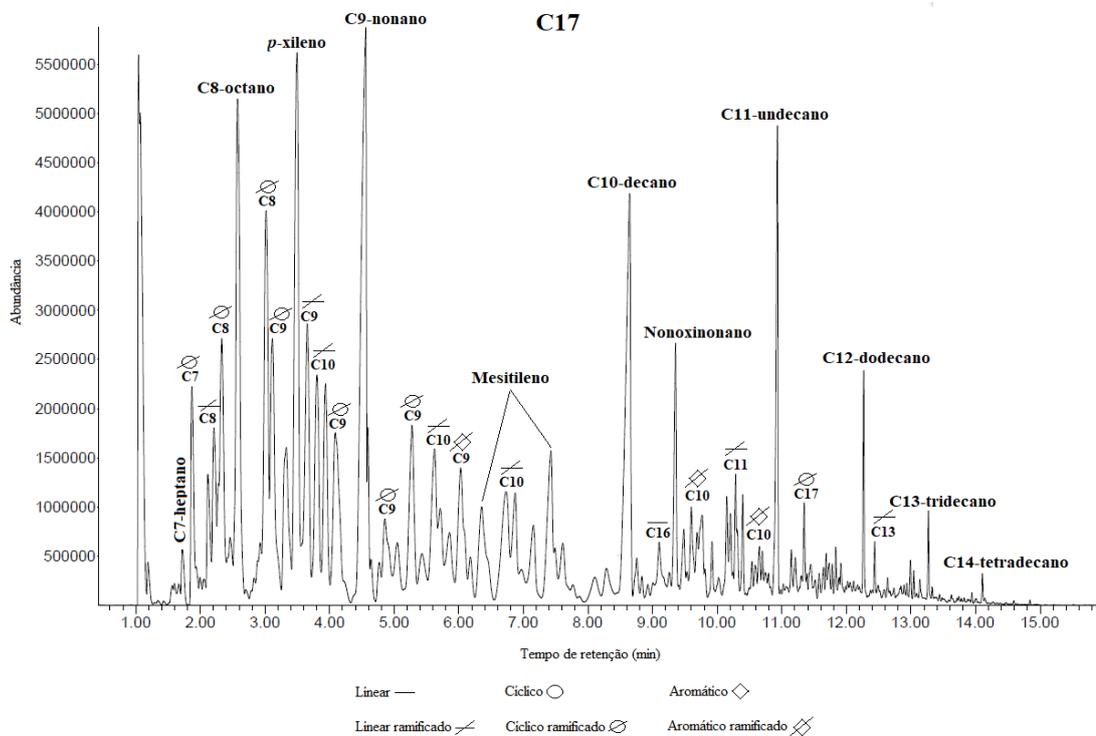
A 51 – Cromatograma obtido para a amostra C14 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



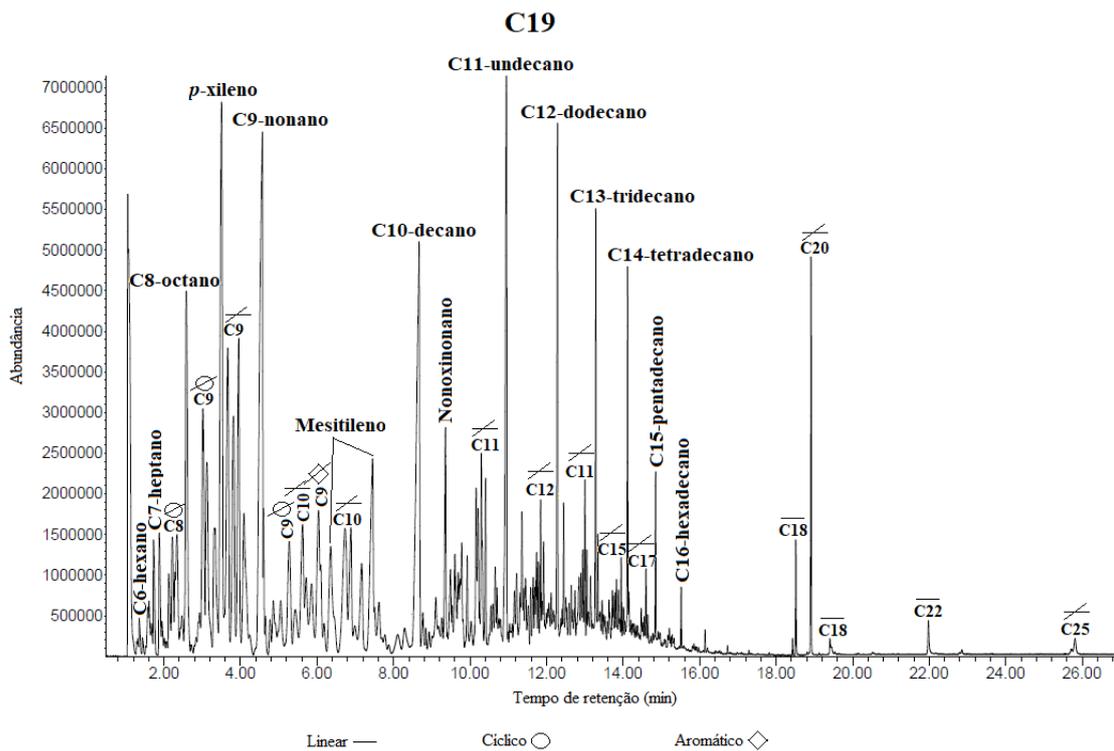
A 52 – Cromatograma obtido para a amostra C15 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



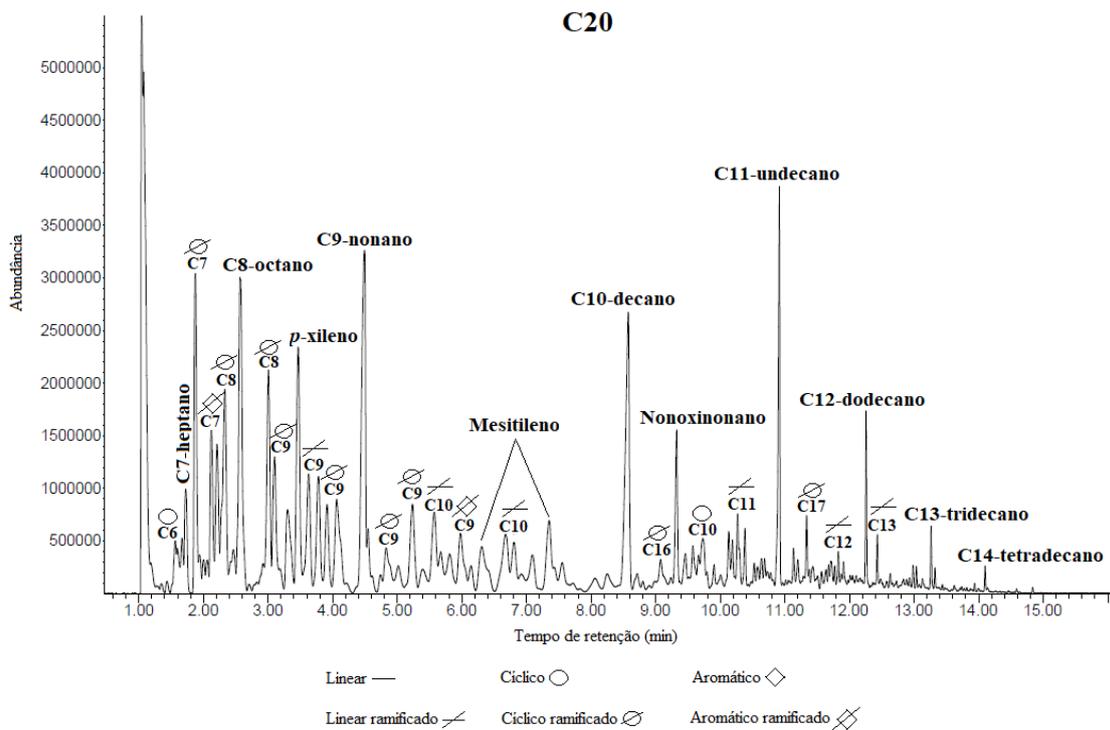
A 53 – Cromatograma obtido para a amostra C16 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



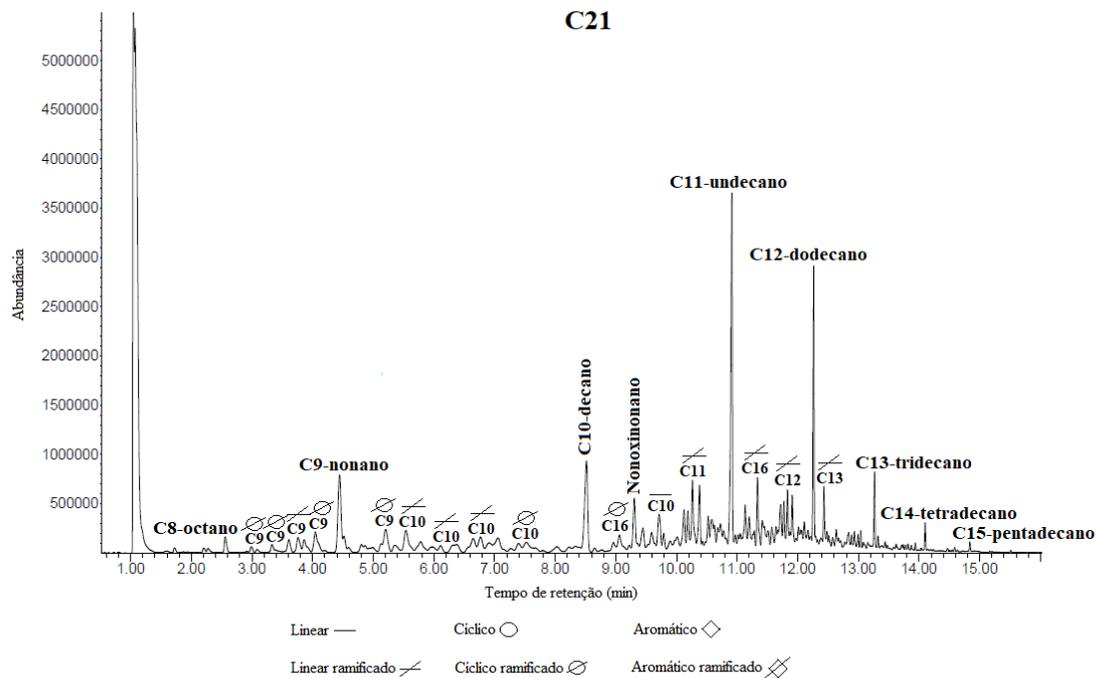
A 54 – Cromatograma obtido para a amostra C17 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



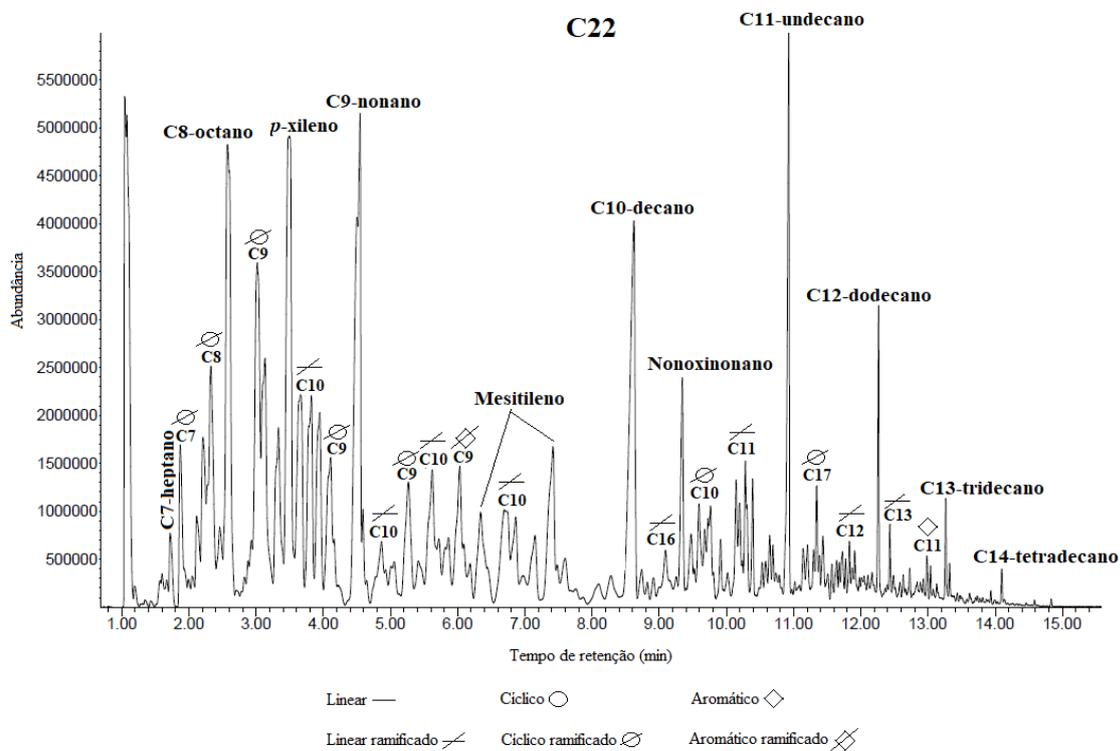
A 55 – Cromatograma obtido para a amostra C19 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



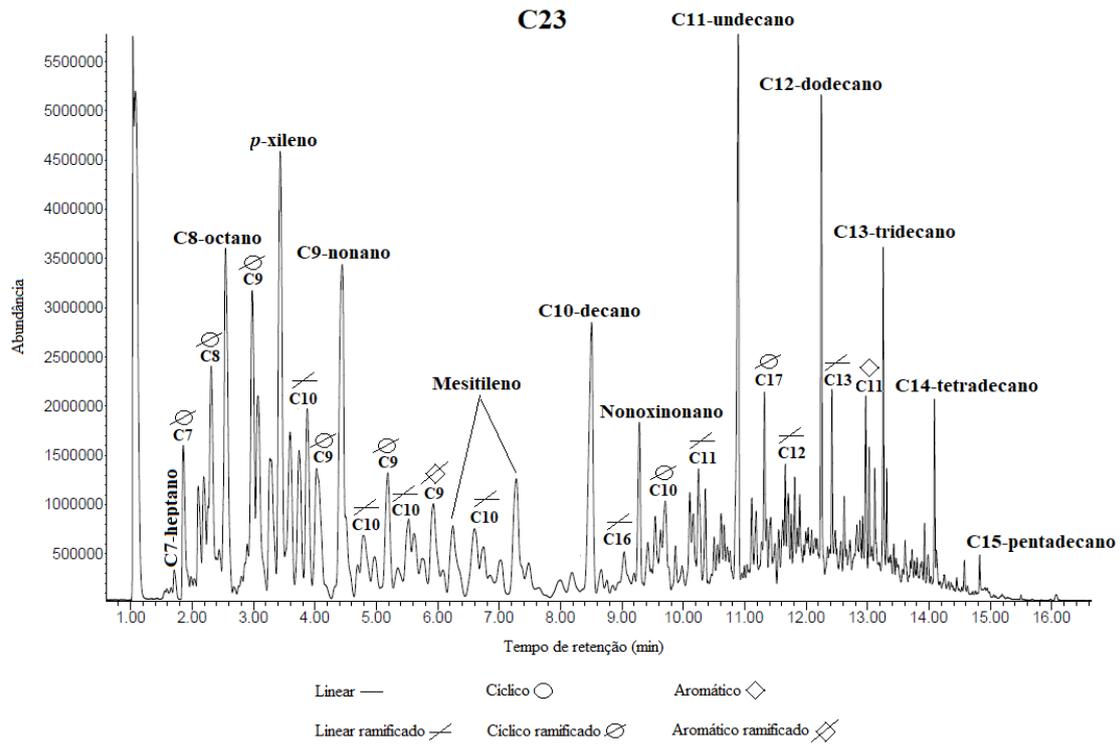
A 56 – Cromatograma obtido para a amostra C20 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



A 57 – Cromatograma obtido para a amostra C21 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.

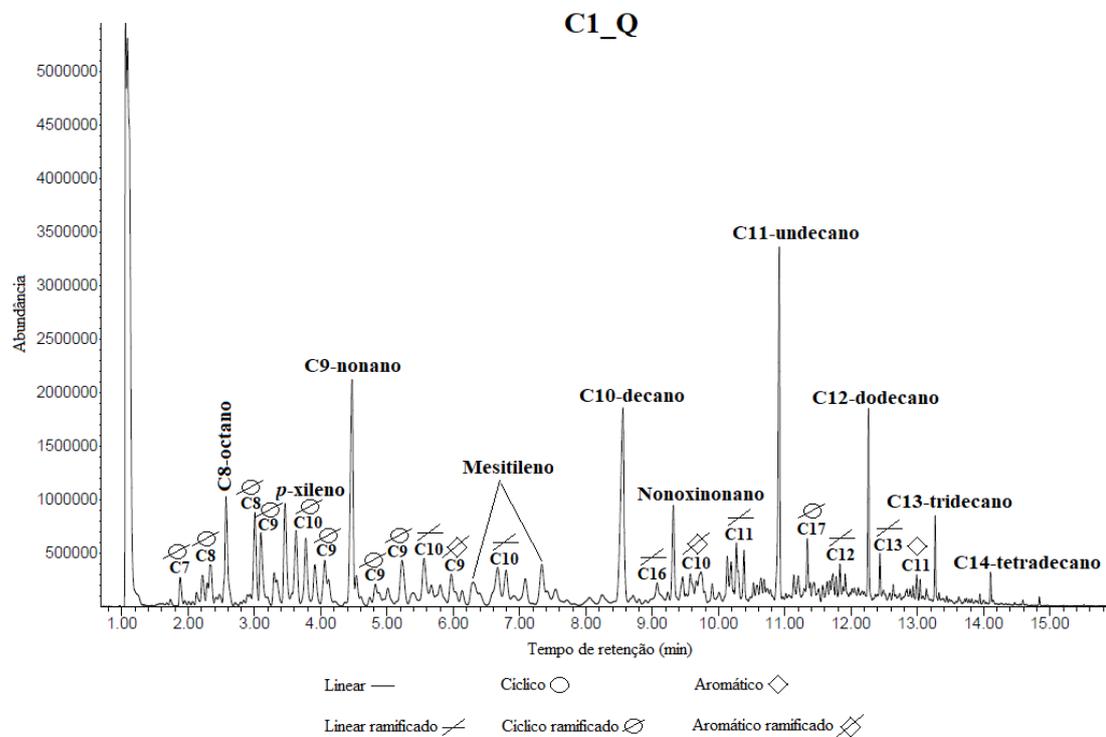


A 58 – Cromatograma obtido para a amostra C22 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.

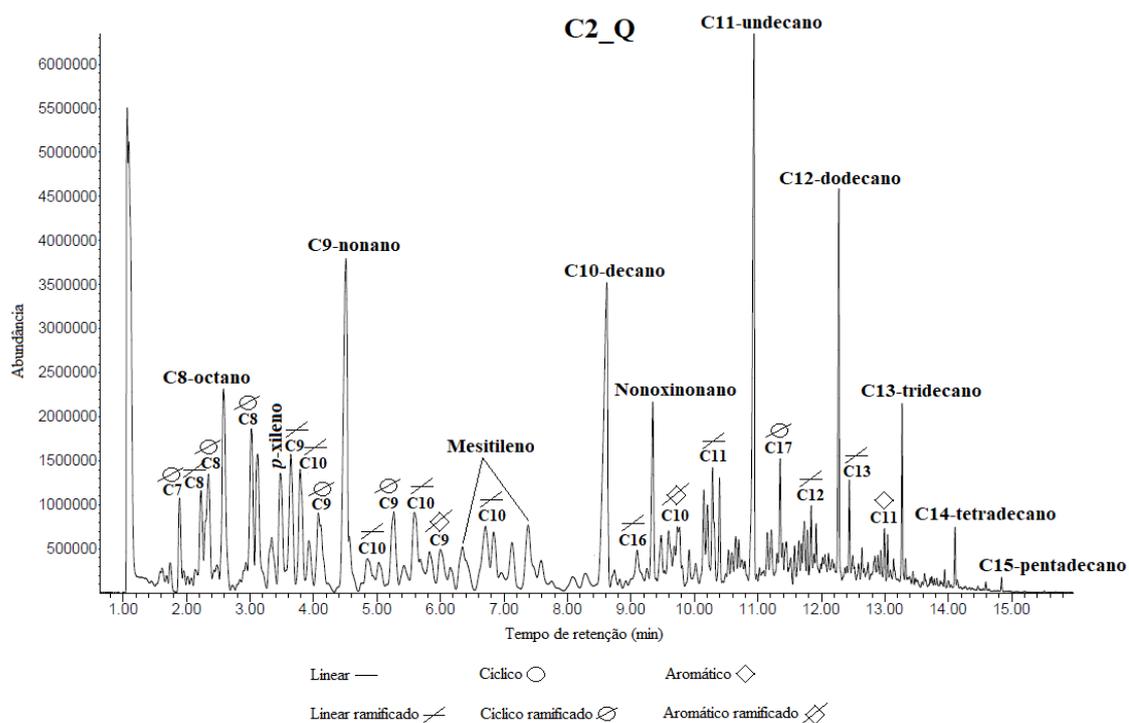


A 59 – Cromatograma obtido para a amostra C23 e respetiva identificação dos picos cromatográficos.

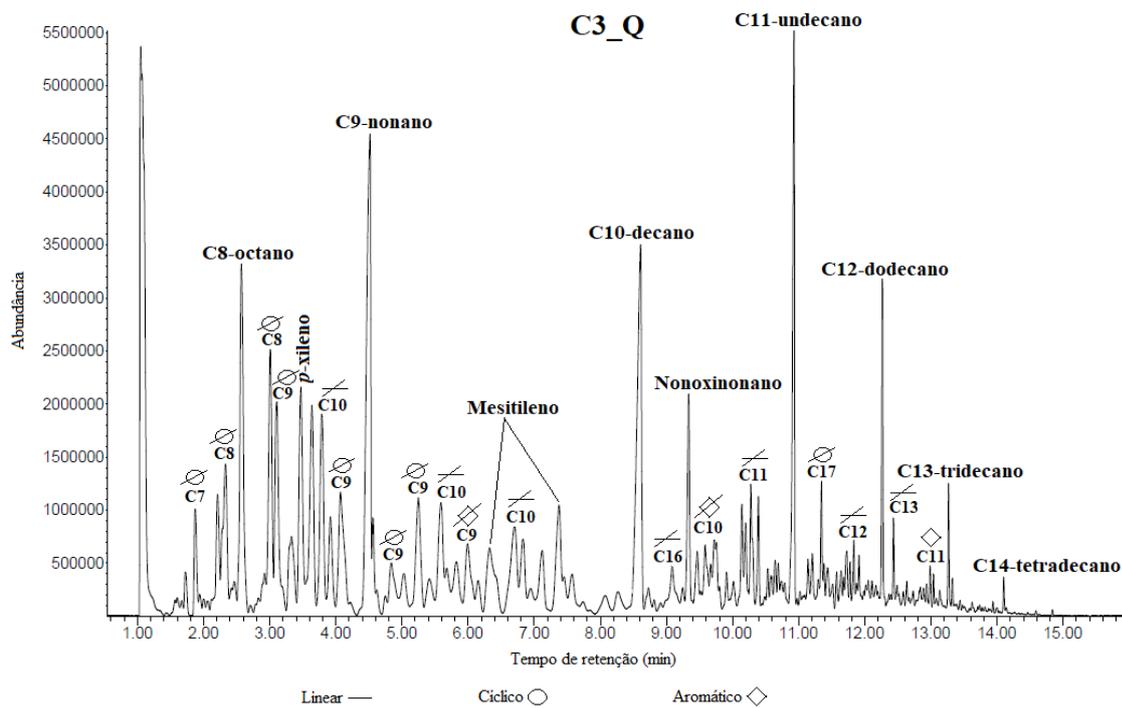
Cromatogramas das 23 amostras Clássicas (C) queimadas com respectiva identificação dos compostos



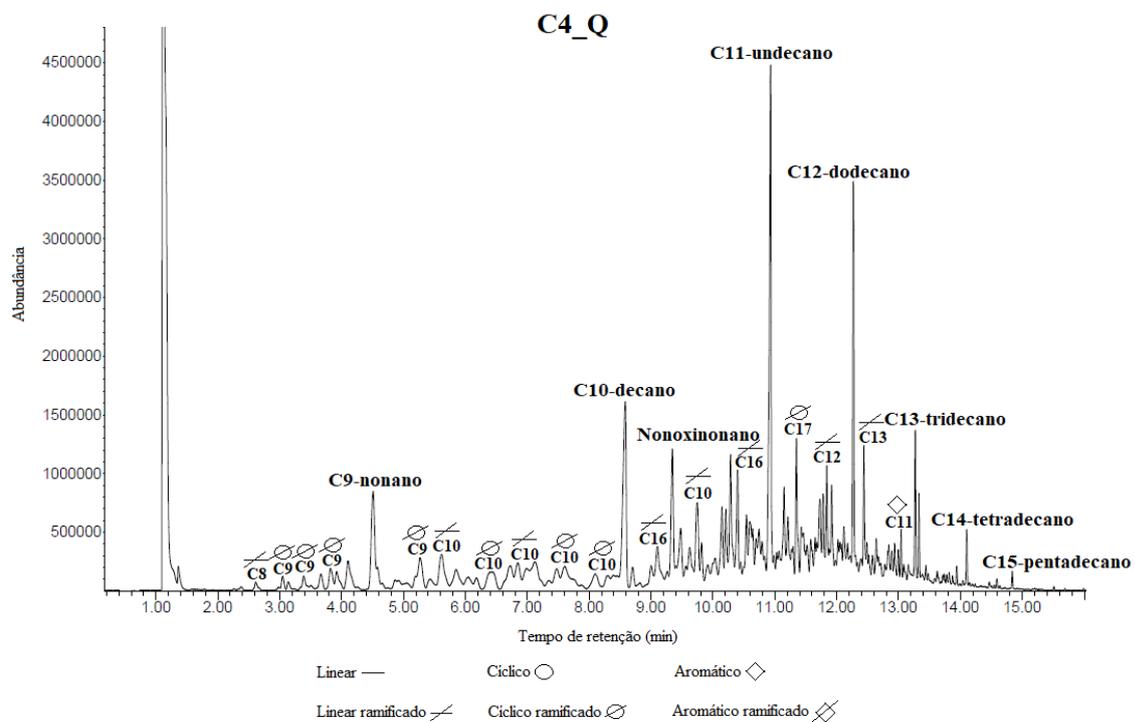
A 60 – Cromatograma obtido para a amostra C1 queimada e respectiva identificação dos picos cromatográficos.



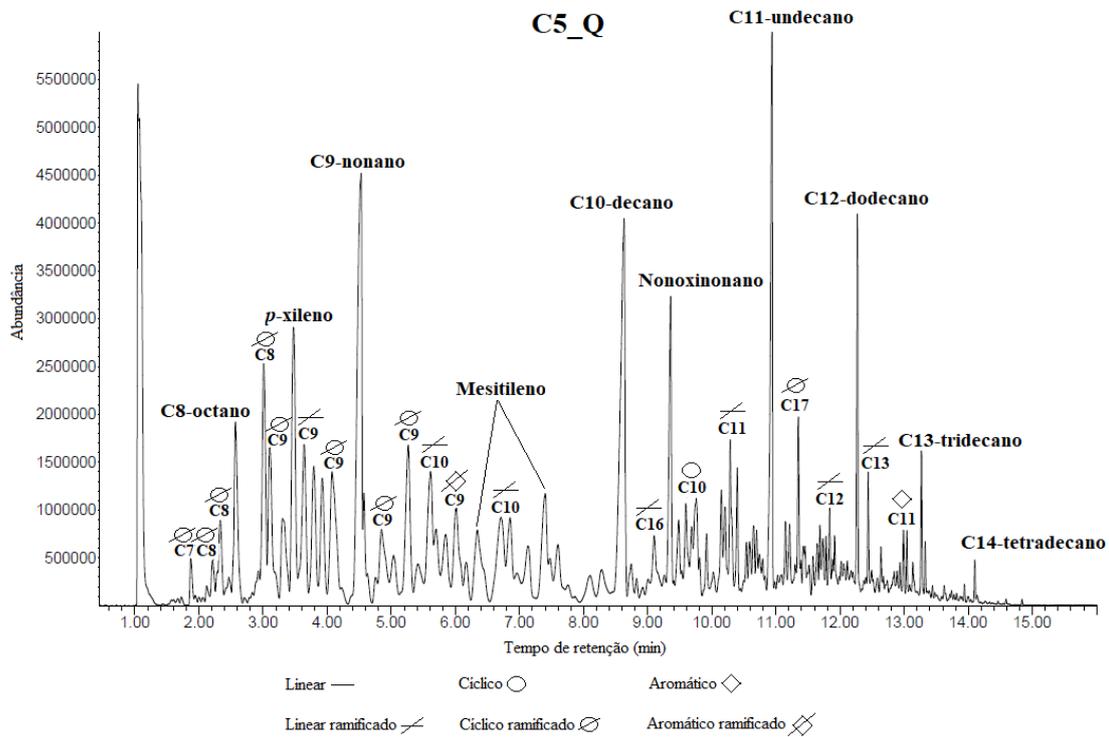
A 61 – Cromatograma obtido para a amostra C2 queimada e respectiva identificação dos picos cromatográficos.



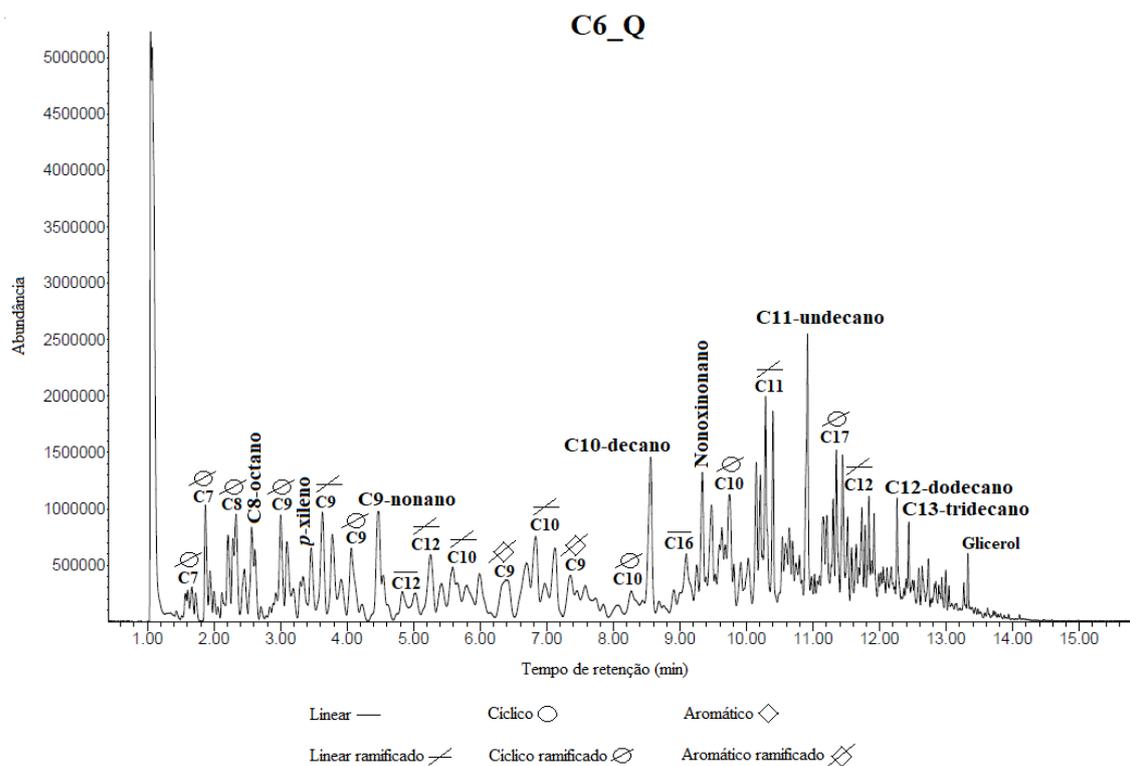
A 62 – Cromatograma obtido para a amostra C3 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



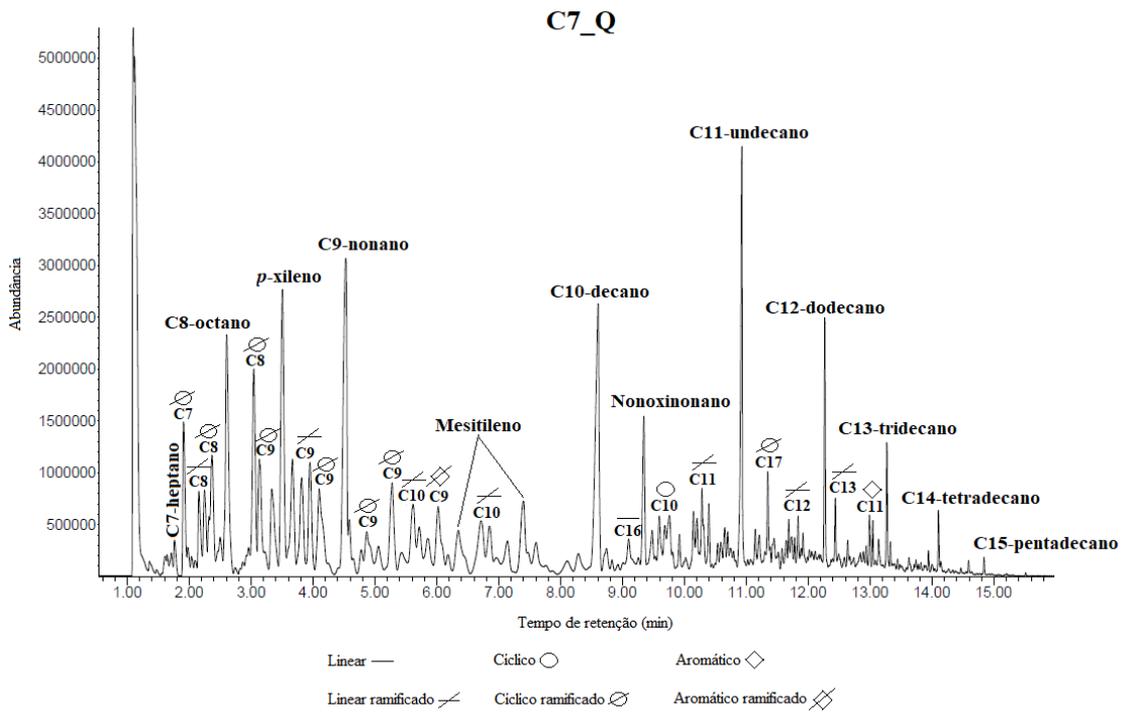
A 63 – Cromatograma obtido para a amostra C4 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



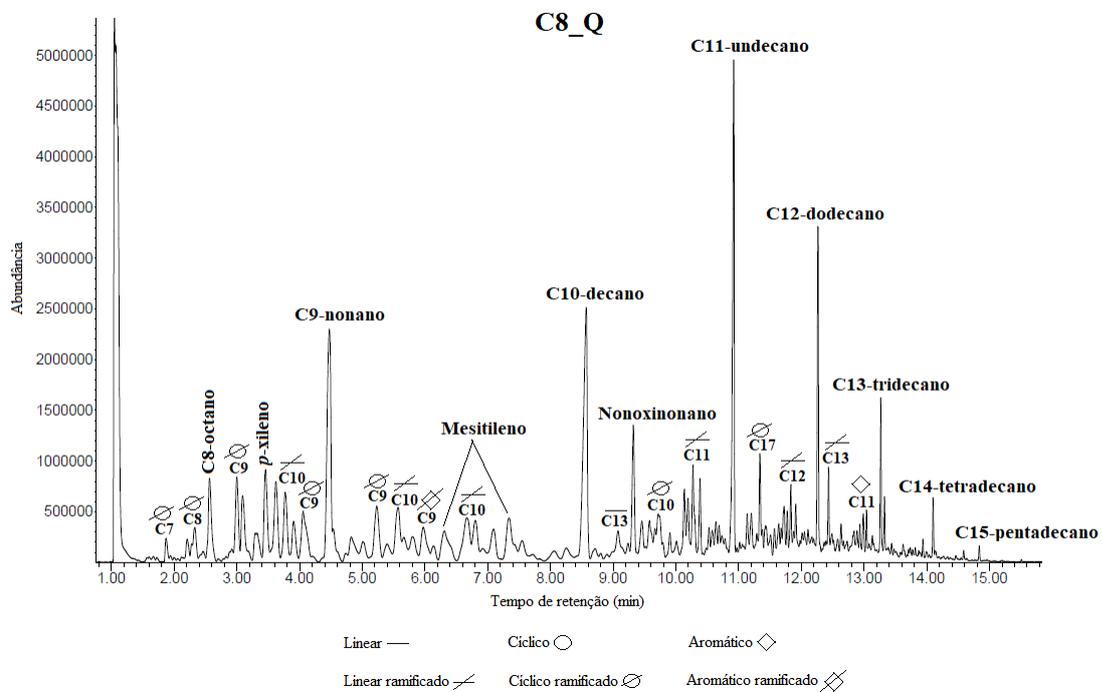
A 64 – Cromatograma obtido para a amostra C5 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



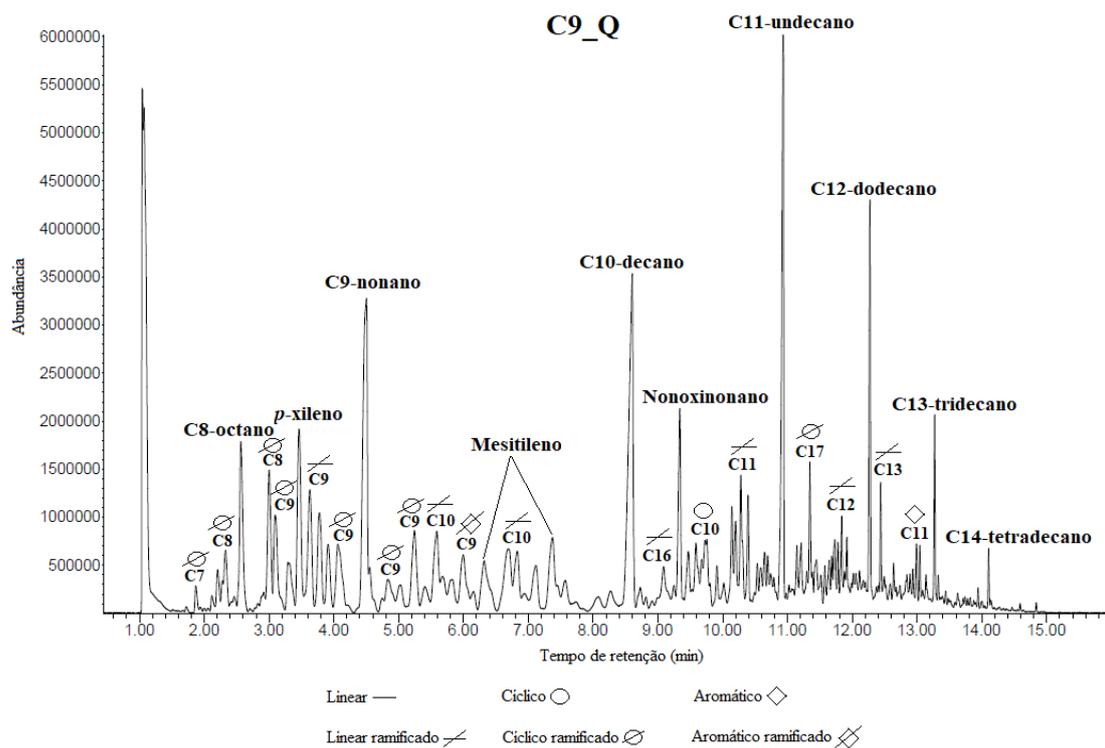
A 65 – Cromatograma obtido para a amostra C6 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



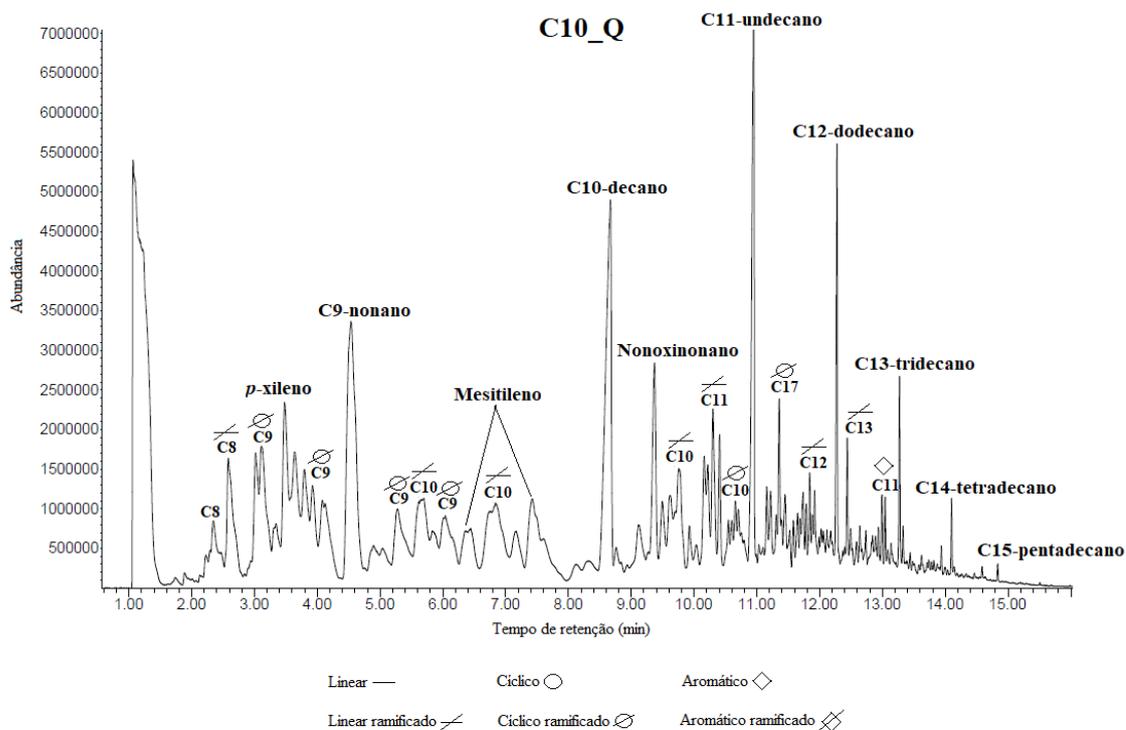
A 66 – Cromatograma obtido para a amostra C7 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



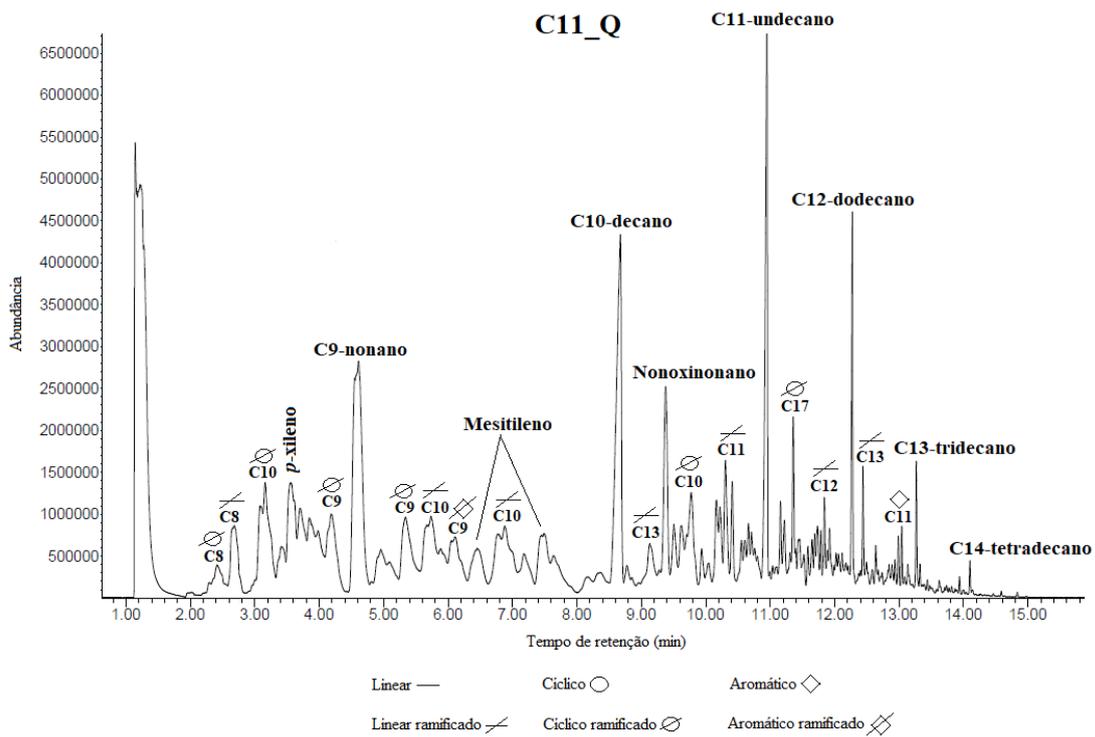
A 67 – Cromatograma obtido para a amostra C8 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



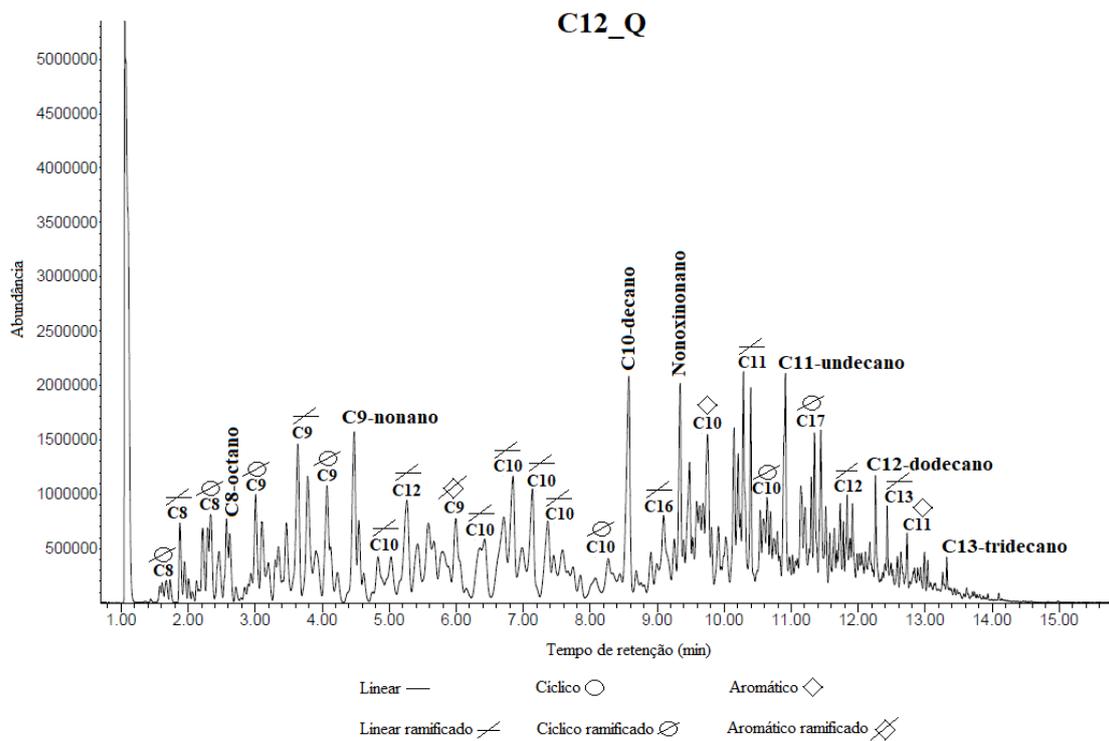
A 68 – Cromatograma obtido para a amostra C9 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



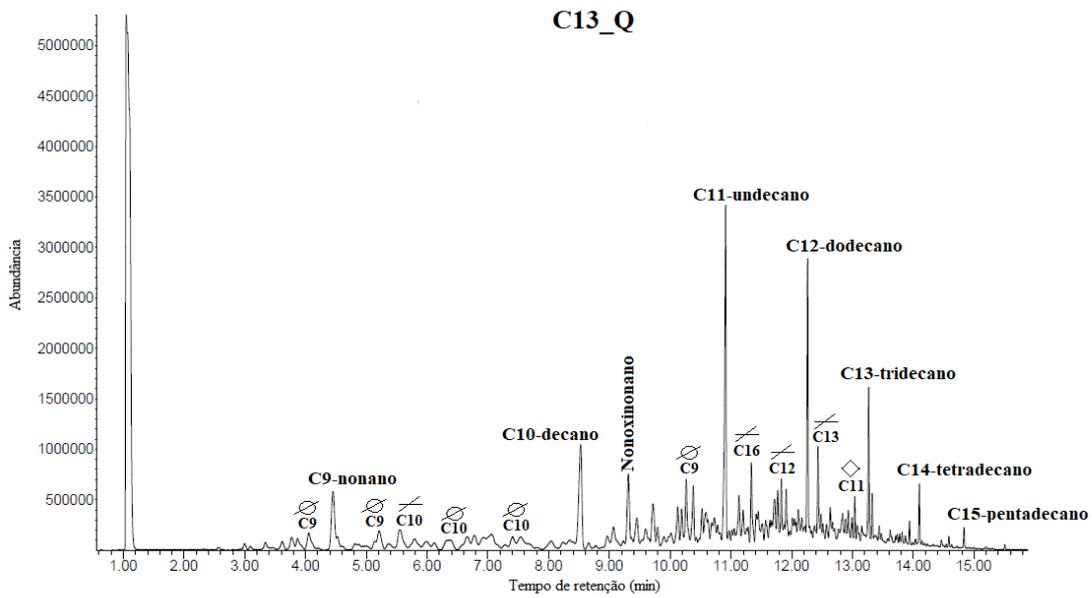
A 69 – Cromatograma obtido para a amostra C10 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



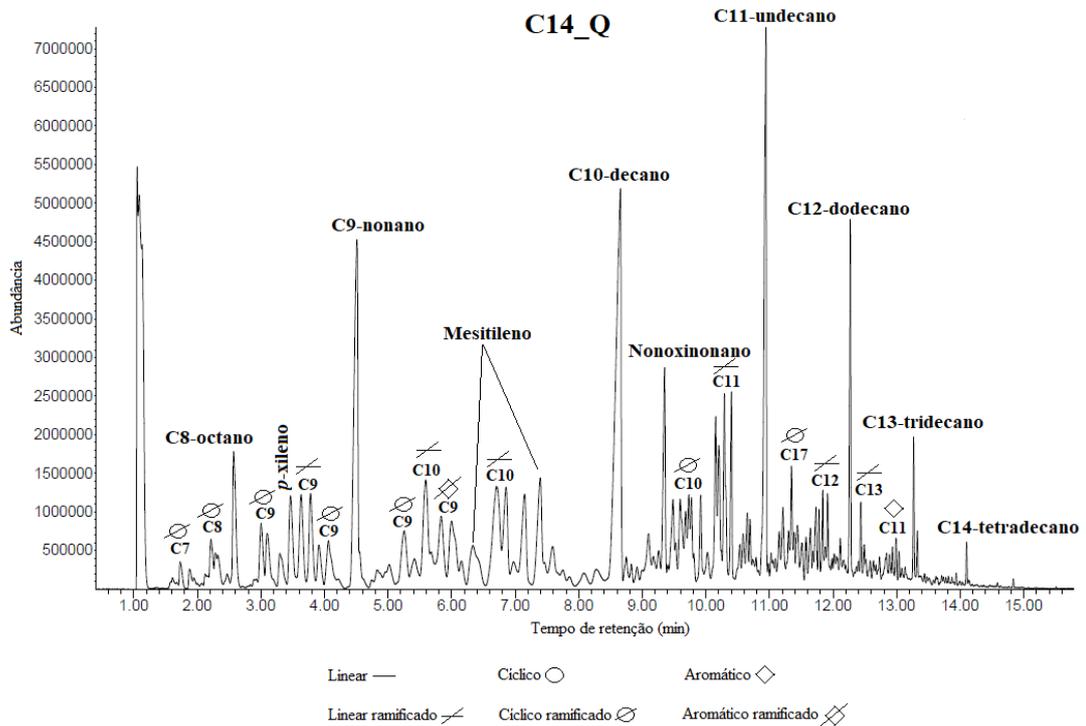
A 70 – Cromatograma obtido para a amostra C11 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



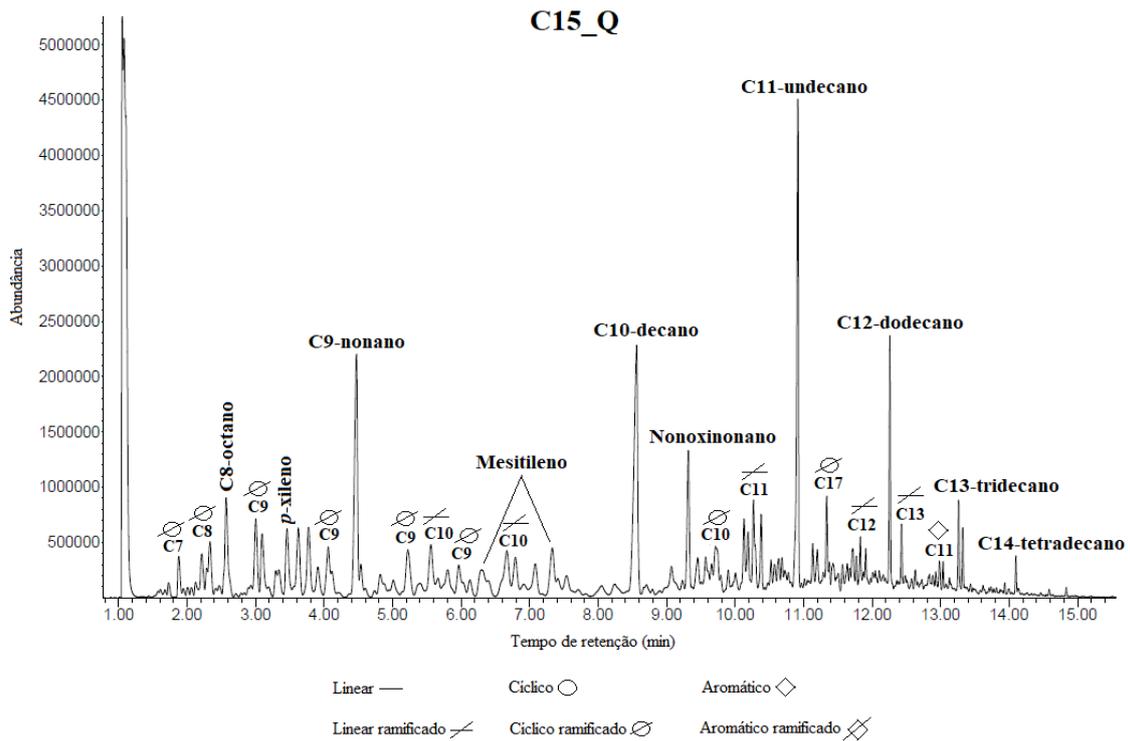
A 71 – Cromatograma obtido para a amostra C12 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



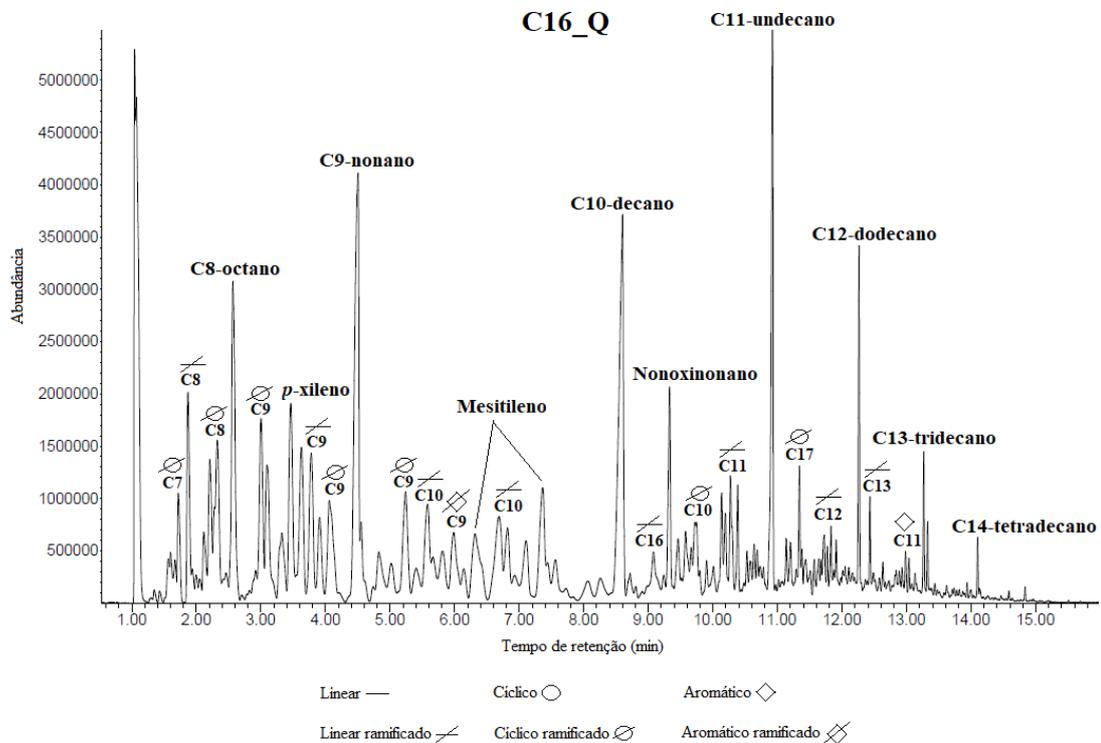
A 72 – Cromatograma obtido para a amostra C13 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



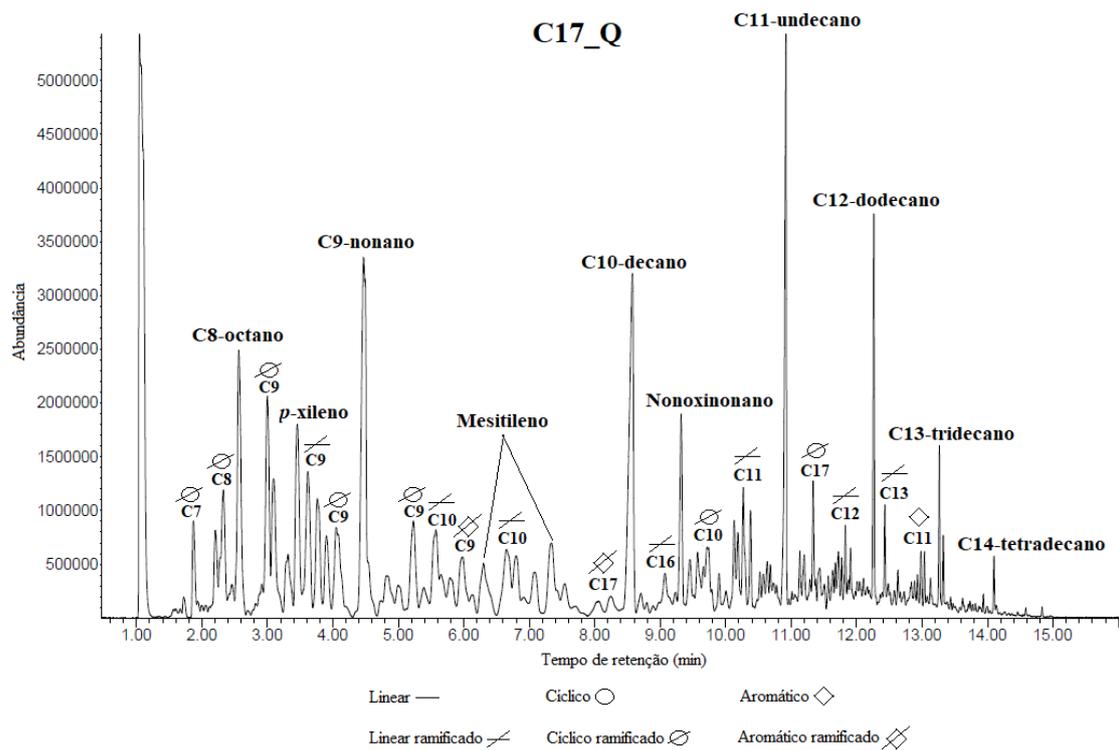
A 73 – Cromatograma obtido para a amostra C14 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



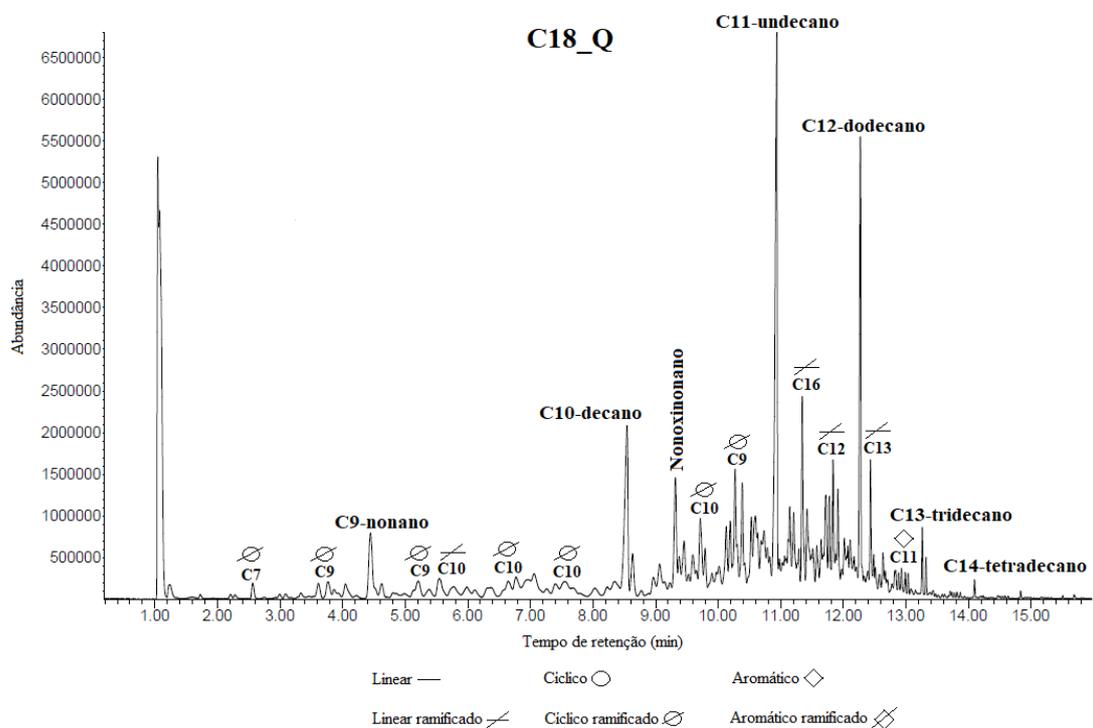
A 74 – Cromatograma obtido para a amostra C15 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



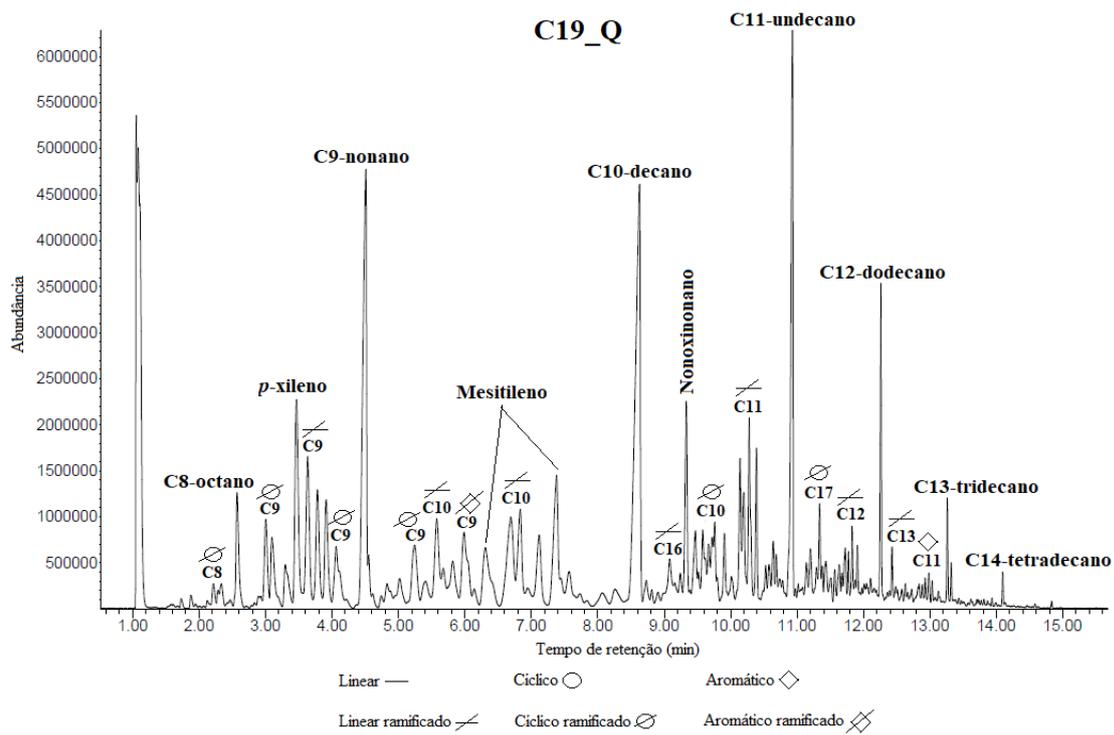
A 75 – Cromatograma obtido para a amostra C16 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



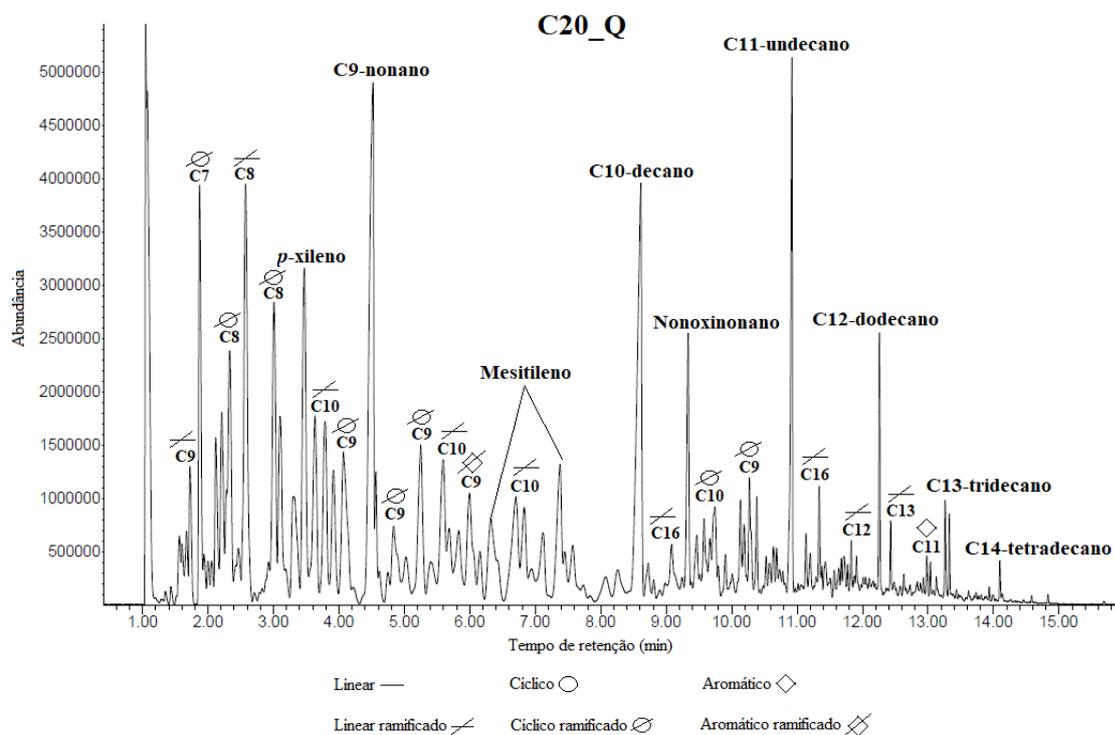
A 76 – Cromatograma obtido para a amostra C17 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



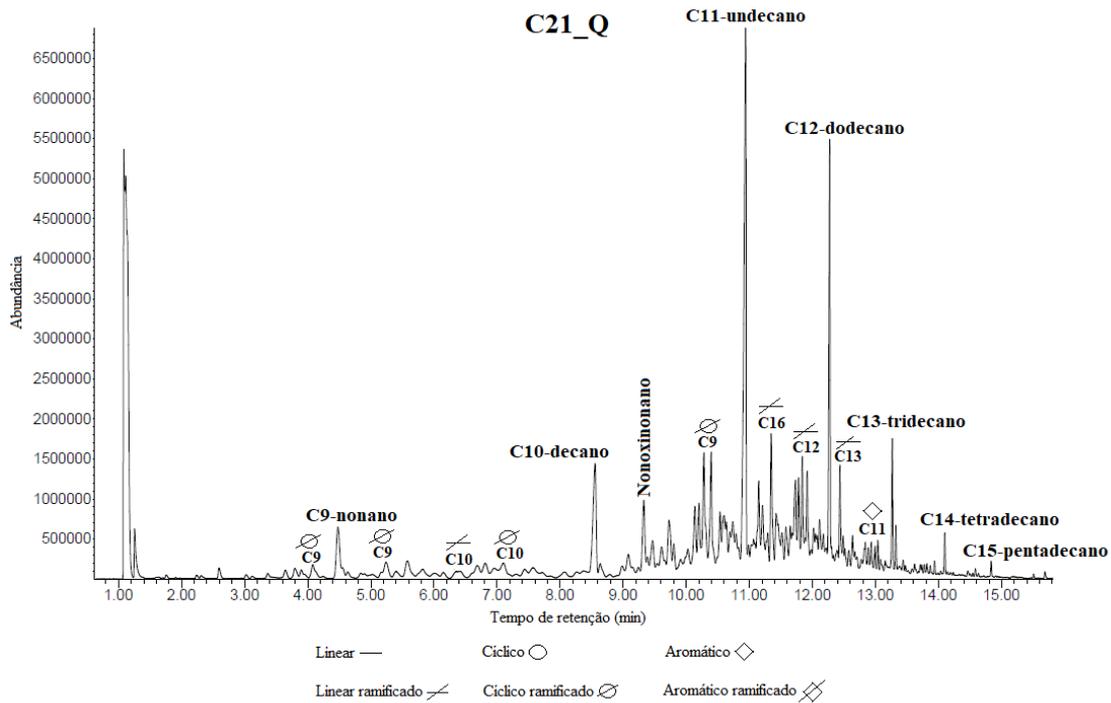
A 77 – Cromatograma obtido para a amostra C18 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



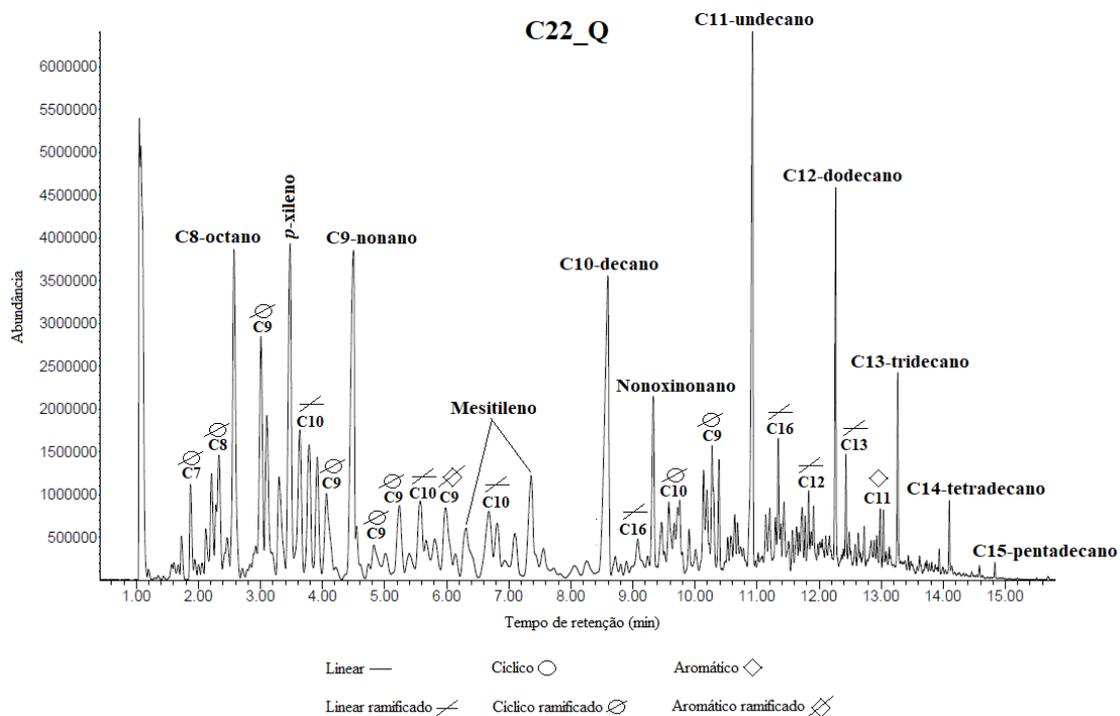
A 78 – Cromatograma obtido para a amostra C19 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



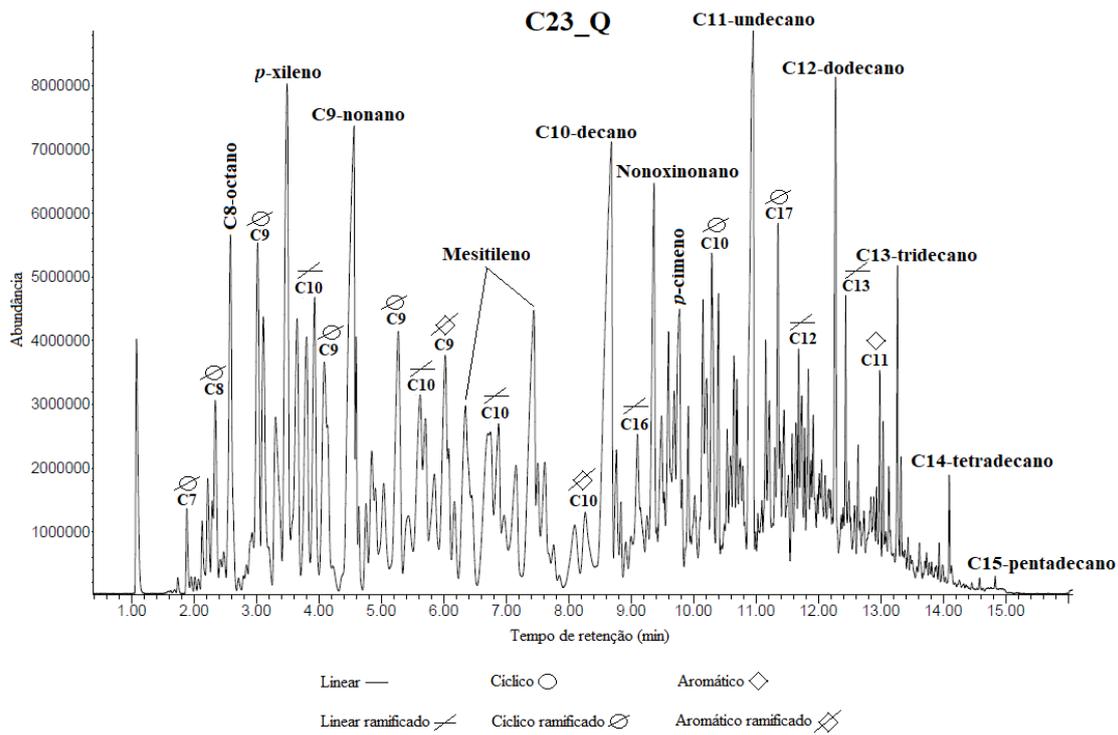
A 79 – Cromatograma obtido para a amostra C20 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



A 80 – Cromatograma obtido para a amostra C21 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



A 81 – Cromatograma obtido para a amostra C22 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.



A 82 – Cromatograma obtido para a amostra C23 queimada e respetiva identificação dos picos cromatográficos.

Tratamento estatístico dos tempos de retenção e percentagem de área relativa

Tr médio (s)	% área relativa																						
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23
1.064	1.000	0.576	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.402	0.512	0.486	0.963	0.495	1.000	1.000	0.690	1.000
1.882	0.095	0.198	0.144	0.000	0.103	0.232	0.095	0.050	0.107	0.061	0.018	0.268	0.000	0.090	0.385	0.304	0.203	0.000	0.102	0.524	0.000	0.226	0.247
2.573	0.341	0.635	0.427	0.000	0.506	0.107	0.322	0.491	0.446	0.417	0.163	0.168	0.000	0.358	0.610	0.595	0.641	0.047	0.438	0.759	0.022	0.917	0.739
3.500	0.401	0.641	0.349	0.000	0.706	0.053	0.346	0.481	0.465	0.555	0.174	0.207	0.000	0.211	0.490	0.438	0.702	0.000	0.752	0.536	0.000	1.000	0.889
4.529	0.755	1.000	0.505	0.317	0.983	0.059	0.355	0.961	0.657	0.690	0.329	0.265	0.458	0.495	1.000	1.000	1.000	0.329	1.000	0.882	0.135	0.581	0.957
6.398	0.205	0.280	0.124	0.000	0.323	0.000	0.089	0.187	0.128	0.242	0.049	0.108	0.000	0.217	0.273	0.298	0.234	0.000	0.248	0.223	0.000	0.289	0.279
7.445	0.229	0.468	0.205	0.000	0.422	0.000	0.113	0.276	0.183	0.311	0.113	0.185	0.000	0.182	0.289	0.314	0.247	0.000	0.379	0.249	0.000	0.375	0.393
8.628	0.494	0.850	0.462	0.421	0.835	0.043	0.246	0.758	0.448	0.691	0.282	0.300	0.674	0.606	0.670	0.823	0.647	0.556	0.778	0.731	0.156	0.813	0.642
9.364	0.144	0.272	0.147	0.237	0.356	0.000	0.083	0.234	0.143	0.223	0.113	0.190	0.364	0.000	0.212	0.251	0.200	0.327	0.180	0.248	0.073	0.235	0.255
10.941	0.223	0.428	0.263	0.453	0.486	0.046	0.141	0.370	0.234	0.402	0.192	0.205	0.785	0.413	0.329	0.467	0.285	1.000	0.508	0.428	0.343	0.444	0.637
12.280	0.081	0.150	0.117	0.199	0.190	0.000	0.051	0.119	0.075	0.150	0.067	0.072	0.397	0.179	0.102	0.164	0.094	0.455	0.290	0.136	0.179	0.147	0.383
13.282	0.027	0.048	0.056	0.073	0.073	0.000	0.018	0.038	0.021	0.057	0.017	0.011	0.180	0.077	0.031	0.057	0.034	0.042	0.215	0.045	0.044	0.047	0.231
14.115	0.013	0.011	0.015	0.021	0.024	0.000	0.000	0.012	0.000	0.013	0.000	0.000	0.059	0.022	0.007	0.021	0.013	0.013	0.218	0.022	0.014	0.014	0.163
14.746	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.019	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.111	0.000	0.000	0.000	0.034

A 83 – Tempos de retenção e percentagem de área relativa para as 23 amostras clássicas.

