



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

VINICIUS VERI HERNANDES

**ESPECTROMETRIA DE MASSAS AMBIENTE APLICADA À
QUÍMICA FORENSE: BUSCA DE MARCADORES PARA DETECÇÃO DE
EXPLOSIVO ANFO E CARACTERIZAÇÃO DE AGENTE OXIDANTES
INORGÂNICOS**

**CAMPINAS
2015**

VINICIUS VERI HERNANDES

**ESPECTROMETRIA DE MASSAS AMBIENTE APLICADA À
QUÍMICA FORENSE: BUSCA DE MARCADORES PARA DETECÇÃO DE
EXPLOSIVO ANFO E CARACTERIZAÇÃO DE AGENTE OXIDANTES
INORGÂNICOS**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto
de Química da Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do
título de Mestre em Química na área de Química
Analítica.**

Orientador: Prof. Dr. Marcos Nogueira Eberlin

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO VINICIUS VERI
HERNANDES, E ORIENTADA PELO PROF. DR. MARCOS
NOGUEIRA EBERLIN**

**CAMPINAS
2015**

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): Não se aplica.

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Lucas Gonçalves de Oliveira - CRB 8/8144

H426e Hernandes, Vinicius Veri, 1990-
Espectrometria de massas ambiente aplicada à química forense: busca de marcadores para detecção de explosivo ANFO e caracterização de agentes oxidantes inorgânicos / Vinicius Veri Hernandes. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Marcos Nogueira Eberlin.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Espectrometria de massas. 2. Química legal. 3. Óleo combustível de nitrato de amônia. 4. Explosivos. 5. Agentes oxidantes inorgânicos. I. Eberlin, Marcos Nogueira. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Ambient mass spectrometry application in forensic chemistry: identification of markers for ANFO explosive detection and characterization of inorganic oxidizing agents

Palavras-chave em inglês:

Mass spectrometry

Legal chemistry

Ammonium nitrate fuel oil

Explosives

Inorganic oxidizing agents

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Analítica

Banca examinadora:

Marcos Nogueira Eberlin [Orientador]

Carol Hollingworth Collins

Márcia Andréia Mesquita Silva da Veiga

Data de defesa: 22-07-2015

Programa de Pós-Graduação: Química

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha mãe, **Regina**, por possibilitar todas as condições necessárias para que esse caminho fosse

Ao meu irmão, **Vitor** e a minha cunhada **Thayse**, por todo o apoio dado não somente durante esse período mas desde o início da graduação. Com certeza foi bem mais fácil com vocês aqui

Ao meu orientador, **Marcos Nogueira Eberlin**, por abrir as portas do laboratório Thomson e fornecer todo o necessário para possibilitar a execução desse projeto.

Aos amigos do laboratório Thomson, em especial **Deleon, Jandyson, Javier, Marquinhos e José**, que tanto contribuíram para este trabalho, bem como à **Dona Cida**, sem a qual o funcionamento do laboratório seria impensável.

Por último, mas muito longe de menos importante, agradeço aos meus amigos, em especial aos moradores da **República Lixo com Pêra** e ao **Miguel**, pela convivência e, principalmente, pelos momentos de descontração que foram essenciais para renovar as forças e continuar.

RESUMO

Os estudos com explosivos, de modo geral, têm se intensificado nos últimos anos devido ao grande interesse que esta classe representa na área forense. No entanto, ainda são poucos os trabalhos que se dedicam ao estudo de caracterização e detecção de resíduos de explosivos inorgânicos. Este tipo de explosivo se caracteriza pela presença de um agente oxidante inorgânico - geralmente um sal - e, devido à grande facilidade de obtenção destes materiais comercialmente - já que são substâncias sem controle legal - os usos em ações criminosas são cada vez mais intensos.

Como exemplo podemos citar o explosivo ANFO (*ammonium nitrate fuel oil*), o mais utilizado em pedreiras e na construção civil no Brasil, assim como nos crimes de explosão de caixas eletrônicos. Considerando este contexto, foram avaliadas amostras de explosivo ANFO padrão para gerar perfis característicos por espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI(±)-MS).

Ambos os modos foram caracterizados também por espectrometria de massas de alta resolução a fim de se obter mais informações a respeito das classes de compostos. Após a elucidação dos possíveis marcadores, a técnica EASI (*easy ambient sonic-spray ionization*) foi aplicada no modo negativo, inclusive em amostras reais de perícia, na tentativa de identificar resíduos de ANFO em notas de real verdadeiras.

Por fim, alguns agentes oxidantes inorgânicos – mais especificamente da classe dos nitratos - comumente utilizados em formulações caseiras foram caracterizados por espectrometria de massas de alta resolução no modo negativo, a fim de verificar o perfil apresentado e determinar as fórmulas elementares dos íons.

ABSTRACT

Research on explosive compounds has intensified over the last years due to the great importance of this area to forensic science. Despite this, few are the works related to the characterization and detection of inorganic explosive residues. This kind of explosive has an inorganic oxidizing agent as the main component - generally a salt – and due to the ease of being commercially available – once they have no legal restrictions – its use on criminal actions has been increasing.

The most used inorganic explosive in the world – as well as in Brazil – is ANFO (ammonium nitrate fuel oil), applied for civil construction and quarrying and also for a recent form of crime: the explosion of automated teller machines. Against this background, samples of commercial ANFO were analyzed using electrospray mass spectrometry (ESI(\pm)-MS) in order to obtain characteristic profiles.

High resolution mass spectrometry (HR-MS) was applied for molecular composition elucidation. Once the possible markers were selected, easy ambient sonic-spray ionization (EASI-MS) set for negative mode analysis was used for identification of ANFO residues on Brazilian real bills, including on a sample collected from a real crime scene.

Finally, the profile of inorganic oxidizing agents – more specifically nitrate salts – commonly employed on homemade explosive formulations was obtained ESI-HR-MS with later molecular elucidation.

Lista de Figuras

Capítulo 1

Figura 1. Arrombamentos a bancos ocorridos no Brasil entre 2011 e 2014	22
Figura 2. Esquema de funcionamento da fonte de SSI	25
Figura 3. Fonte de ionização EASI	26
Figura 4. Local de coleta da amostra de cena de crime	28
Figura 5a. Experimento de simulação de explosão	28
Figura 5b. Experimento de simulação de explosão com nota verdadeira antes da explosão	28
Figura 5c. Experimento de simulação de explosão com nota verdadeira após a explosão	28
Figura 6. Análise das soluções de trabalho de explosivo ANFO padrão e explosivo coletado em perícia	30
Figura 7a. Análise de nota após a simulação de explosão em região aparentemente sem tinta antifurto	31
Figura 7b. Análise de nota após a simulação de explosão em região com alta densidade de tinta antifurto	31
Figura 8a. Perfis químicos obtidos para o explosivo ANFO padrão via ESI(+)-IT-MS	32

Figura 8b. Perfis químicos obtidos para o explosivo ANFO padrão via ESI(-)-IT-MS

32

Figura 8c. ESI(-)-IT-MS/MS do ânion de m/z 210

32

Figura 9a. ESI(+)-FT-ICR MS da solução de explosivo ANFO: espectro na faixa de m/z 100-1000

34

Figura 9b. ESI(+)-FT-ICR MS da solução de explosivo ANFO: ampliação na região de m/z 360-560

34

Figura 9c. ESI(+)-FT-ICR MS da solução de explosivo ANFO: ampliação na região de m/z 454-470 com atribuições de fórmulas elementares

34

Figura 10. Distribuição de classes dos compostos encontrados por ESI(+)-MS

36

Figura 11a. Número de carbonos em relação ao grau de insaturação da classe OS, majoritária no óleo combustível utilizado na fabricação de ANFO padrão

37

Figura 11b. Número de carbonos em relação ao grau de insaturação da classe N, majoritária em amostra de óleo diesel comercial

37

Figura 12a. ESI(-)-FT- MS de solução de explosivo ANFO: espectro na faixa de m/z 100-1000

38

Figura 12b. ESI(-)-FT- MS de solução de explosivo ANFO: ampliação na região de m/z 209-213 evidenciando os isotopólogos de magnésio

39

Figura 13. EASI(+)-MS de amostra coletada em perícia

40

Figura 14a. EASI(+)-MS de nota de 50 reais de circulação normal	41
Figura 14b. EASI(+)-MS de nota pós-explosão em região aparentemente sem tinta	41
Figura 14c. EASI(+)-MS de nota pós explosão em região com alta densidade de tinta	41
Figura 15. EASI(-)-MS de amostra coletada em perícia	42
Figura 16a. EASI(-)-MS de nota de 50 reais de circulação normal	43
Figura 16b. EASI(-)-MS de nota pós-explosão em região aparentemente sem tinta	43
Figura 16c. EASI(-)-MS de nota pós explosão em região com alta densidade de tinta	43
Figura 17a. Perfil de <i>clusters</i> inorgânicos em amostra de explosivo coletado em cena de crime obtido por ESI(-)-FT-ICR MS	44
Figura 17b. Ampliação na região de <i>m/z</i> 390-500 representando os <i>clusters</i> : ■ - $[(\text{NaNO}_3)_n\text{NO}_3]^-$ para $n=4$ e $n=5$, ★ - $[(\text{NaNO}_3)_n\text{Na}_3(\text{SO}_4)_2]^-$ para $n=2$, ▲ - $[(\text{NaNO}_3)_n\text{NaSO}_4]^-$ para $n=4$ e ● - $[(\text{NaNO}_3)_n(\text{NO}_3)_3\text{Ca}]^-$ para $n=3$	45

Capítulo 2

Figura 1a. ESI(-)-MS para solução de NA $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; temperatura do capilar: 110°C

51

Figura 1b. ESI (-)-MS para solução de NA $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; temperatura do capilar: 220°C

51

Figura 2. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de NaNO_3 $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

57

Figura 3. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de NaNO_3 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

57

Figura 4. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de NaNO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

58

Figura 5. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

59

Figura 6. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

59

Figura 7. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

60

Figura 8a. Padrões isotópicos dos *clusters* de magnésio de fórmula $\{[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]_n\text{NO}_3\}^-$ para $n=3$

61

Figura 8b. Padrões isotópicos dos *clusters* de magnésio de fórmula $\{[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]_n\text{NO}_3\}^-$ para $n=4$

61

Figura 9. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

Figura 10. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	62
Figura 11. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	63
Figura 12. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de NH_4NO_3 $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	64
Figura 13a. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de NH_4NO_3 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	66
Figura 13b. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de NH_4NO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	67
Figura 14. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de NH_4NO_3 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ com temperaturas do gás de nebulização e do gás de cortina em 150°C	67
Figura 15a. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de KNO_3 $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	68
Figura 15b. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de KNO_3 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	69
Figura 16. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de KNO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	69
	70

Lista de tabelas

Capítulo 1

Tabela 1. Atribuições determinadas para os íons de magnésio	39
--	-----------

Tabela 2. Séries de <i>clusters</i> encontrados em amostra de explosivo coletado em perícia Atribuições determinadas para os íons de magnésio	45
--	-----------

Capítulo 2

Tabela 1. Dados das soluções estoque preparadas	55
--	-----------

Tabela 2. Identificação dos <i>clusters</i> de fórmula geral $[(\text{NaNO}_3)_n\text{NO}_3]^-$	58
--	-----------

Tabela 3. Descrição do <i>cluster</i> $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_3]^-$	60
---	-----------

Tabela 4. Identificação dos <i>clusters</i> de nitrato de magnésio de fórmula geral $\{[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]_n\text{NO}_3\}^-$	61
--	-----------

Tabela 5. Identificação dos <i>clusters</i> de nitrato de cálcio de fórmula geral $\{[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_n\text{NO}_3\}^-$	63
--	-----------

Tabela 6. Identificação do <i>cluster</i> de nitrato de cálcio de fórmula geral $\{[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_5\text{NO}_3\}^-$	64
--	-----------

Tabela 7. Íons identificados pela análise da solução de NH_4NO_3 $1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	65
--	-----------

Tabela 8. Comparação dos valores experimentais e das fórmulas atribuídas por Zhao e Yinon	65
--	-----------

Tabela 9. Desvio de massa encontrado para o íon de m/z 125	
---	--

Tabela 10. Identificação dos *clusters* de nitrato de cálcio de fórmula geral $[(\text{KNO}_3)_n\text{NO}_3]^-$

Abreviaturas, Acrônimos e Símbolos

NA	Nitrato de Amônio
ANFO	Ammonium Nitrate Fuel Oil
GC	Gas Chromatography
<i>m/z</i>	Razão Massa Sobre Carga
MS	Mass spectrometry
EASI	Easy Ambient Sonic Spray Ionization
DESI	Desorption Electrospray Ionization
DART	Direct Analysis in Real Time
ASAP	Atmospheric Analysis Solid Probe
ELDI	Electrospray-assisted Laser Desorption Ionization
EESI	Extractive Electrospray Ionization
DAPPI	Desorption Atmospheric Pressure Photoionization
SSI	Sonic Spray Ionization
ESI	Electrospray Ionization
IT	Ion Trap
ICR	Ion Cyclotron Resonance
FT	Fourier Transform
ICC	Ion Charge Control
MS/MS	Tandem Mass Spectrometry
CID	Collision Induced Dissociation
DBE	Double Bond Equivalent
FIA	Flow Injection Analysis
[M+Na]⁺	Molécula sodiada
[M+K]⁺	Molécula potassiada
M⁺	Molécula carregada positivamente
ms	milisegundos
min	minutos
g	gramas

mg	miligramas
pg	picogramas
L	litro
mL	mililitro
μL	microlitro
μL·min⁻¹	microlitros por minuto
mL·min⁻¹	mililitros por minuto
μL·h⁻¹	microlitros por hora
mol	número de moles
mmol·L⁻¹	milimol por litro
g·mol⁻¹	gramas por mol
rpm	rotações por minuto
v/v	relação em termos de volume
°C	graus Celsius
psi	libra força por polegada quadrada
V	volts
kV	kilovolts
Da	daltons
ppm	partes por milhão

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	19
1. INTRODUÇÃO	20
1.1 O explosivo ANFO e seu uso em ações criminosas	20
1.2 A necessidade de um método de identificação de explosivo ANFO	22
1.3 Espectrometria de massas ambiente e a técnica EASI-MS	24
2. OBJETIVOS	27
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
3.1 Materiais	27
3.2 Métodos	29
3.2.1. Espectrometria de massas de baixa resolução (ESI-IT-MS)	29
3.2.2. Espectrometria de massas de ultra-alta resolução (ESI-ICR-MS)	29
3.2.3. Espectrometria de massas com ionização ambiente (EASI-MS)	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1 Espectrometria de massas de baixa resolução (ESI-IT)	31
4.2 Espectrometria de massas de ultra-alta resolução (ESI-FT-ICR MS)	32
4.3 Espectrometria de massas com ionização ambiente (EASI-MS)	39
4.4 A seletividade da técnica EASI	44
5. CONCLUSÃO	48

CAPÍTULO 2	49
1. INTRODUÇÃO	50
1.1. Análises de nitratos como marcadores de explosivos inorgânicos pela técnica ESI(-)-MS	50
1.2. Espectrometria de massas de alta resolução e massa exata	52
2. OBJETIVOS	53
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	54
3.1 Materiais	54
3.2. Métodos	55
4. RESULTADOS	56
4.1. Nitrato de sódio	56
4.2. Nitrato de magnésio	59
4.3. Nitrato de cálcio	62
4.4. Nitrato de amônio	64
4.5. Nitrato de potássio	68
5. CONCLUSÃO	71

CAPÍTULO 1

**Caracterização de explosivo ANFO por espectrometria de massas
de alta resolução e busca por marcadores para detecção em
amostras reais por EASI-MS**

1. INTRODUÇÃO

1.1. O explosivo ANFO e seu uso em ações criminosas

Explosivos são substâncias ou misturas capazes de, a partir de sua energia interna, produzir explosões. De acordo com Dicinoski¹, os explosivos podem ser classificados em altos explosivos - aqueles com alto grau de restrição, compostos geralmente por substâncias orgânicas - ou baixos explosivos - aqueles produzidos com substâncias de mais fácil acesso. Esta última classe se caracteriza pelo uso de fortes agentes oxidantes inorgânicos² que, devido ao baixo custo, à facilidade de acesso e ao fato de serem adquiridos legalmente, constituem uma fonte ideal para uso em ações criminosas. Incidentes como os ataques ao World Trade Center (USA, 1993) e as explosões nos sistemas de metrô de Madri (Espanha, 2004) e Londres (Inglaterra, 2005) são alguns dos diversos ataques terroristas com o uso de dispositivos fabricados com explosivos inorgânicos.

Dentre os explosivos inorgânicos, um dos mais utilizados desde seu desenvolvimento na metade do século XX, é a mistura entre nitrato de amônio (NA) e um óleo combustível - geralmente diesel - denominada ANFO (do inglês, *ammonium nitrate fuel oil*). Apesar de o poder explosivo do nitrato de amônio ser conhecido desde meados do século XIX, somente mais tarde quando seu uso como explosivo em minas e pedreiras foi intensificado, surgiu a necessidade de aumentar a resistência deste explosivo à grande umidade presente nestes locais. Assim, a mistura com um óleo combustível inflamável assegurou a estabilidade necessária para que, conjuntamente com a simplicidade de fabricação e baixo custo, este explosivo substituísse gradualmente o uso de dinamite³. Atualmente, mais da

¹Dicinoski, G.W.; Shellie, R. A.; Haddad, P.R. *Anal. Lett.* **2006**, 39, 639.

²Flanigan, P.M.; Brady, J. J.; Judge, E. J.; Levis, R. J. *Anal. Chem.* **2011**, 83, 7115.

³Akhavan, J. *The Chemistry of Explosives*. **2004**. RSC, Cambridge

metade de toda a produção de explosivos destinados ao uso em construção civil é do tipo ANFO⁴.

Em geral essa mistura explosiva é composta por aproximadamente 95% do sal e apenas 5% do óleo combustível, o que resulta em uma grande influência das propriedades do nitrato de amônio NA nas características finais do explosivo – como a velocidade de detonação, por exemplo⁴. Por esse motivo, os grânulos do sal utilizados para esse fim possuem um processo diferenciado de preparo em relação ao NA aplicado ao uso na agricultura – outra grande área de aplicação. Os grânulos devem possuir uma baixa densidade e alta porosidade, de maneira a permitir a absorção do óleo combustível e favorecer a reação de oxidação. Zygmunt e colaboradores demonstraram que este parâmetro, conjuntamente com a proporção entre os dois componentes da mistura são determinantes na velocidade de explosão⁴.

Ainda que industrialmente se utilize NA de alta porosidade, é possível produzir uma mistura explosiva com um óleo combustível utilizando-se o NA empregado como fertilizante. Dessa maneira, torna-se viável a produção de um explosivo controlado para fins ilegais, uma vez que ambos constituintes da mistura não são substâncias controladas e podem, portanto, serem facilmente adquiridos.

No Brasil, seu uso em ações criminosas é frequente, principalmente em uma modalidade recente de ataque a bancos: a explosão de caixas eletrônicos. De acordo com a 8ª edição da Pesquisa Nacional de Ataques a Bancos⁵, os crimes de arrombamento - no qual as explosões de caixas eletrônicos estão inclusas – apresentaram um crescimento elevado, chegando a um aumento de 147% em apenas três anos (**Figura 1**). Além disso, os casos de furtos de explosivos de

⁴Zygmunt, B.; Buczkowski, D. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2007, 32, 411.

⁵8ª Pesquisa Nacional de Ataque a Bancos. 2015. Disponível em:

<http://www.bancariosdf.com.br/site/images/stories/pdf/8a-pesquisa-nacional-de-ataques-de-bancos.pdf>

pedreiras também apresentam um crescimento, mostrando a correlação entre ambos os crimes.

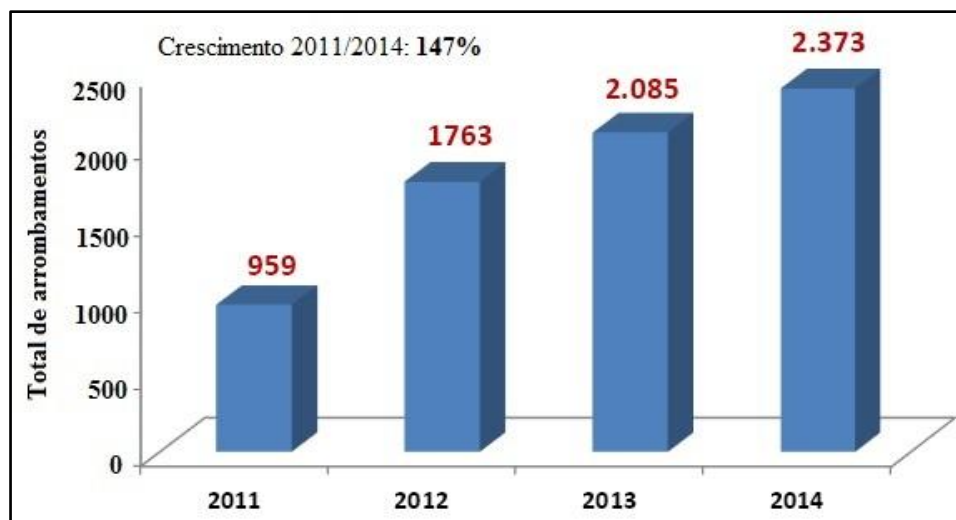


Figura 1. Arrombamentos a bancos ocorridos no Brasil entre 2011 e 2014⁵.

1.2. A necessidade de um método de identificação de explosivo ANFO

Apesar do uso frequente desta classe de explosivos em ataques criminosos, ainda são poucos os estudos que visam sua caracterização e/ou detecção, em contradição com o grande número de publicações relacionadas aos altos explosivos². Dentre os métodos de análise desenvolvidos para identificar esse tipo de explosivo, os mais utilizados são cromatografia de íons^{3,6,7} e eletroforese capilar^{8,9,10}, uma vez que os resíduos pós-exploração são espécies iônicas.

⁶Tyrrell, É.; Dicoski, G. W.; Hilder, E. F.; Shellie, R. A.; Breadmore, M. C., Pohl, C. A.; Haddad, P. R. *Journal of Chromatography A*. **2011**, 1218, 3007.

⁷D Meng, H.B.; Wang, T. R.; Guo, B. Y.; Hashi, Y.; Guo, C. X.; Lin, J. M. *Talanta*. **2008**, 76, 241.

⁸Blanco, G. A.; Nai, Y. H.; Hilder, E. F.; Shellie, R. A.; Dicoski, G. W.; Haddad, P. R.; Breadmore, M. C. *Anal. Chem.* **2011**, 83, 9068.

⁹Kobrin, E.G.; Lees, H.; Fomitshenko, M.; Kubán, P.; Kaljurand, M., *Electrophoresis*. **2014**, 35, 1165.

¹⁰Sarazin, C.; Delaunay, N.; Constanza, C.; Eudes, V.; Gareil, P. *Talanta*. **2013**, 103, 301.

Sendo assim, tais espécies são a principal fonte de informação utilizada na identificação da natureza e da fonte do explosivo empregado⁶. Outras técnicas de detecção incluem mobilidade iônica, difração de raios X e espectrometria de massas.

No caso específico do explosivo ANFO, de acordo com o protocolo de procedimentos para a análise de evidências de explosivos do Departamento de Justiça da Carolina do Norte¹¹, três abordagens podem ser adotadas para identificação e caracterização. A primeira emprega a análise do agente oxidante inorgânico – o NA – por microscopia eletrônica de varredura com detecção por raios X de energia dispersiva, difração de raios X ou eletroforese capilar. Outra alternativa é identificar os aditivos - se presentes - como sais de amina e alumínio em pó com o uso de cromatografia de camada delgada. Por fim, a caracterização também pode ser realizada através da identificação do óleo combustível - em geral, diesel - empregando espectroscopia de infravermelho ou cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS, do inglês *gas chromatography mass spectrometry*).

Dentre os estudos realizados com amostras de ANFO comercial, Brown e colaboradores desenvolveram um método de análise com o uso de GC-MS¹² utilizando microextração em fase sólida com derivatização na fibra, convertendo NA em carbamatos voláteis passíveis de serem analisados por este método. Apesar de obter sucesso na identificação, o método possui preparo de amostra complexo e tempo de análise longo – cerca de 20 min englobando as etapas de extração e análise.

Mais recentemente, Cheng e colaboradores demonstraram um método de

¹¹Disponível em: <http://www.ncdoj.gov/About-DOJ/Crime-Lab/Crime-Laboratory-Documentation/explosives-procedures-2010-03-10>.

¹²Brown, H.; Kirkbride, K. P.; Pigou, P. E.; Walker, S. J. *Forensic Sci.* **2004**, 49, 241.

detecção utilizando a técnica de mobilidade iônica acoplada à espectrometria de massas com fotoionização assistida por dopante. Dois íons foram detectados e utilizados para o monitoramento do ANFO comercial, $[\text{NO}_3]^-$ de m/z 62 e $[\text{HNO}_3 + \text{NO}_3]^-$ de m/z 125. Apesar do limite de detecção atingido de 80 pg, o método não foi aplicado em nenhum resíduo pós-explosão.

Dessa maneira, há uma necessidade de identificação deste explosivo – muito utilizado mundialmente e com poucas publicações em termos de detecção – em resíduos pós-explosão, preferencialmente com técnicas diversificadas e versáteis que permitam análise rápida, confiável, de baixo custo e que permitam a aplicação em amostras reais de cenas de crime.

1.3. Espectrometria de massas ambiente e a técnica EASI-MS.

Recentemente, uma série de técnicas de dessorção/ionização capazes de realizar análises diretas por espectrometria de massas ambiente foram introduzidas¹³⁻¹⁶. Estas técnicas revolucionárias permitiram a aquisição de perfis químicos com simplicidade e rapidez sem precedentes, além de se destacarem por pouco ou mesmo nenhum tipo de preparo de amostra. A dessorção e ionização do analito diretamente da superfície da amostra acontece em atmosfera aberta seguida pela caracterização por espectrometria de massas.

As técnicas de DESI (do inglês, *desorption electrospray ionization*)¹⁷ e DART (do inglês, *direct analysis in real time*)¹⁸ foram as pioneiras, mas uma variedade

¹³Alberici, R. M.; Simas, R. C.; Sanvido, G. B.; Romão, W.; Lalli, P. M.; Benassi, M. Cunha, I. B. S.; Eberlin, M. N. *Anal Bioanal Chem.* **2010**, 398, 265.

¹⁴Harris, G.A.; Nyadong, L.; Fernandez, F. M. *Analyst.* **2008**, 133, 1297.

¹⁵Weston, D. J.; *Analyst.* **2010**, 135, 661.

¹⁶Ifa, D.R.; Wu, C.; Ouyang, Z.; Cooks, R. G. *Analyst.* **2010**, 135, 669.

¹⁷Takats, Z.; Wiseman, J. M.; Gologan, B.; Cooks, R. G. *Science.* **2004**, 306, 471.

¹⁸Cody, R.B.; Laramée, J.A.; Durst, H. D. *Anal Chem.* **2005**, 77, 2297

de técnicas de ionização correlatas estão bem estabelecidas atualmente, incluindo ASAP¹⁹ (do inglês, *atmospheric solids analysis probe*), ELDI²⁰ (do inglês, *electrospray-assisted laser desorption ionization*), EESI²¹ (do inglês, *extractive electrospray ionization*), DAPPI²² (do inglês, *desorption atmospheric pressure photon ionization*) e EASI²³ (do inglês, *easy ambient sonic spray ionization*).

A técnica EASI foi proposta em 2006 por Haddad e colaboradores²³ e seu princípio de funcionamento baseia-se em outra técnica de ionização ambiente, criada por Hirabayashi e colaboradores, denominada *sonic spray ionization* (SSI)²⁴. Tal método de ionização permite criar íons através do desbalanço de cargas no spray formado, gerado pela passagem de um pequeno fluxo de solvente – comumente metanol – e nitrogênio gasoso em alta vazão, coaxial ao capilar (**Figura 2**)

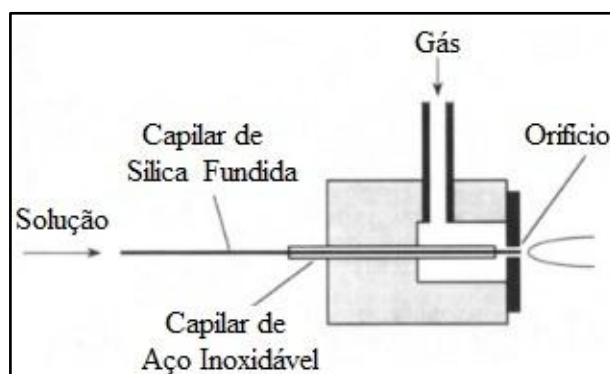


Figura 2. Esquema de funcionamento da fonte de SSI (Extraído de Hirabayashi²⁴)

Na fonte EASI algumas adaptações foram feitas de maneira que a inserção da amostra não se dá conjuntamente com o fluxo de solvente. Neste caso, o

¹⁹McEwen, C.N.; McKay, R.G.; Larsen, B.S. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 7826.

²⁰Shiea, J.; Huang, M. Z.; Hsu, H. J.; Lee, C. Y.; Yuan, C. H.; Beech, I.; Sunner, J. *Rapid Commun Mass Spectrom.* **2005**, *19*, 3701.

²¹Chen, H.; Yang, S.; Wortmann, A.; Zenobi, R. *Angew Chem Int Ed.* **2007**, *46*, 7591.

²²Haapala, M.; Pól, J.; Saarela, V.; Arvola, V.; Kotiaho, T.; Ketola, R. A.; Franssila, S.; Kauppila, T. J.; Kostianen, R. *Anal Chem.* **2007**, *79*, 7867.

²³Haddad, R.; Sparrapan, R.; Eberlin, M.N. *Rapid Commun Mass Spectrom.* **2006**, *20*, 2901.

²⁴Hirabayashi, A.; Sakairi, M.; Koizumi, H. *Anal Chem.* **1994**, *66*, 4557.

spray de solvente formado atinge a amostra depositada sobre uma superfície – comumente de papel – de modo a causar dois fenômenos concomitantes: a dessorção e ionização do analito de interesse (**Figura 3**). Essa configuração traz algumas vantagens em relação à técnica de SSI como menor ruído causado pelo solvente - uma vez que a fonte de ionização não é direcionada para a entrada do espectrômetro de massas - bem como a possibilidade de análise diretamente nas superfícies, sem necessidade de qualquer tipo de preparo de amostra. Além disso, mantém as vantagens intrínsecas da ionização por SSI como gerar íons sem o uso de uma tensão aplicada; não causar degradação térmica, já que não há qualquer fonte de aquecimento bem como permitir análises no modo positivo ou negativo sem qualquer necessidade de reconfiguração de parâmetros da fonte.

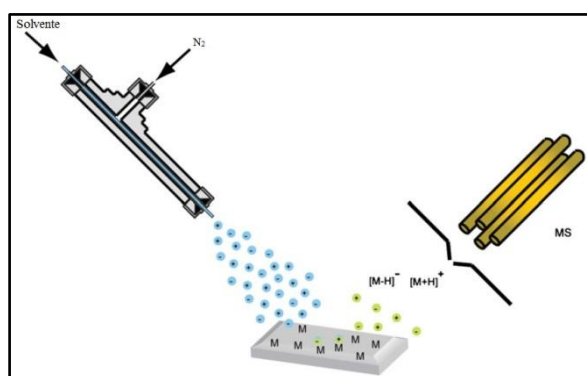


Figura 3. Fonte de ionização EASI²³.

Devido às vantagens apresentadas pela técnica EASI-MS, muitas aplicações na área forense já foram reportadas, incluindo análise de drogas legais²⁵ e ilegais²⁶ e confirmação de autenticidade de amostras como documentos²⁷ e perfumes²⁸.

²⁵Amaral, P.H.; Fernandes, R.; Eberlin, M. N.; Höehr, N. F. *J Mass Spectrom.* **2011**, 46, 1269.

²⁶Romão, W.; Sabino, B. D.; Bueno, M. I. M. S.; Vaz, B. G.; Júnior, A. C.; Maldaner, A. O.; Castro, E. V. R.; Lordeiro, R. A.; Nascentes, C. C.; Eberlin, M. N.; Augusti, R. *J Forensic Sci.* **2012**, 57, 1307.

²⁷Romão, W.; Vaz, B. G.; Lalli, P. M.; Bueno, M. I. M. S.; Correa, D. N.; Telles, V. L. C. N.; Castro, E. V. R.; Eberlin, M. N. *J Forensic Sci.* **2012**, 57, 539.

²⁸Haddad, R.; Catarino, R. R.; Marques, L. A.; Eberlin, M. N. *Rapid Commun Mass Spectrom.* **2008**, 22, 3662.

2. OBJETIVOS

I. Investigar o comportamento de solução de explosivo ANFO padrão em ionização eletrospray (ESI, do inglês *electrospray ionization*) nos modos positivo (+) e negativo (-).

II. Caracteriza-lo em ambos os modos utilizando espectrometria de massas de alta resolução a fim de buscar possíveis marcadores para identificação de explosivo ANFO.

III. Verificar a possibilidade de detecção destes marcadores em um equipamento com fonte de ionização EASI, inclusive em amostras reais.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Uma amostra de ANFO padrão foi analisada em ambas as polaridades por ESI em um equipamento com analisador de baixa resolução do tipo *ion trap* (IT) a fim de verificar os perfis gerados. Em seguida, as fórmulas moleculares dos íons de interesse foram determinadas utilizando-se espectrometria de massas de ultra-alta resolução com fonte ESI em analisador do tipo ICR-FT (do inglês, *ion cyclotron resonance Fourier Transform*). Por fim, com as amostras caracterizadas, duas amostras reais foram analisadas por EASI-MS em um analisador do tipo monoquadrupolo.

3.1. Materiais

Metanol grau HPLC foi adquirido da Burdick & Jackson (Muskegon, EUA). Uma amostra padrão de explosivo ANFO Senatel Magnafrac foi cedida pela Polícia Federal. Uma solução de trabalho foi preparada a partir da dissolução de 10 mg deste explosivo em um balão volumétrico de 10 mL em uma mistura metanol/água 50:50 v/v. A mistura foi colocada em um agitador

por 60 s, centrifugada por 1 min em 5000 rpm e o sobrenadante foi utilizado para a realização das medidas de ESI-MS de baixa e ultra-alta resolução.

Uma amostra obtida em uma perícia de uma cena de crime realizada pela Polícia Técnico Científica do Estado de São Paulo na cidade de Santo Antônio de Posse foi adquirida. Na ocasião, houve uma tentativa de explosão de caixa eletrônico em que a ignição do dispositivo falhou e uma alíquota foi coletada para análise com suspeita de ANFO (**Figura 4**).

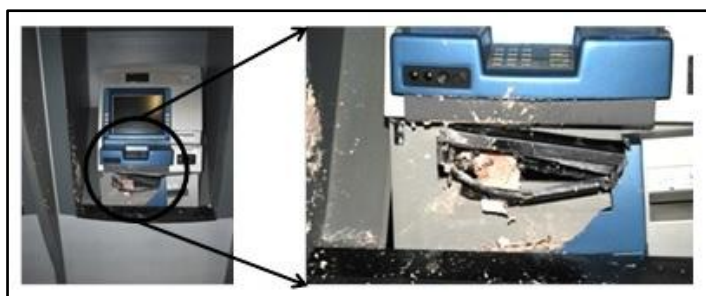


Figura 4. Local de coleta da amostra de cena de crime.

Uma nota de 50 reais foi submetida a uma explosão controlada com explosivo ANFO realizada Polícia Federal. Para a simulação, a nota foi inserida em uma caixa metálica conjuntamente com 6,3 g de explosivo ANFO e 1 mL de rodamina B, tinta antifurto comumente utilizada em caixas eletrônicos (**Figura 5a**). A nota foi analisada antes (**Figura 5b**) e depois (**Figura 5c**) da explosão.



Figura 5. (a) Experimento de simulação de explosão com nota verdadeira (b) antes e (c) após a explosão

3.2. Métodos

3.2.1. Espectrometria de massas de baixa resolução (ESI-IT-MS)

A análise foi realizada por infusão direta com o auxílio de uma bomba de seringa com vazão ajustada em $300 \mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$. Os dados foram coletados para os modos negativo e positivo em um espectrômetro HCT Ultra (Bruker - Bremen, Alemanha). O IT foi operado no modo ultra scan na faixa de m/z de 50 a 1000. O ICC (do inglês, *ion charge control*) foi ajustado para 100000 com um tempo de acúmulo máximo de 10 ms. Os parâmetros da fonte utilizados foram: temperatura do capilar de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, pressão do gás nebulizador em 10 psi e vazão do gás de secagem de $5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Para o experimento de MS/MS foi utilizado 1,07 V como energia de fragmentação.

3.2.2. Espectrometria de massas de ultra-alta resolução (ESI-ICR-MS)

As amostras foram analisadas por infusão direta em equipamento 7.2T LTQ FT Ultra (Thermo - Bremen, Alemanha) equipado com fonte de ESI em modo positivo e negativo nas seguintes condições: voltagem do capilar de 3,0 kV e temperatura do capilar de $280\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nitrogênio foi utilizado como gás de nebulização e o poder de resolução foi ajustado para 400000 na m/z 400. Os dados foram adquiridos na faixa de m/z 50 a 1000. Para interpretação dos resultados foram utilizados os softwares Xcalibur 2.0 e PetroMS.

3.2.3. Espectrometria de massas com ionização ambiente (EASI-MS)

A fonte EASI foi acoplada a um equipamento LCMS-2010EV (Shimadzu - Kyoto, Japão). O spray foi criado utilizando-se uma bomba de seringa com metanol em vazão de $20\text{ }\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ e nitrogênio pressurizado com vazão de $3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Ambas as polaridades foram analisadas. Para inserção da amostra, $20\text{ }\mu\text{L}$ da solução de trabalho foram depositados sobre papel cartão usualmente utilizado nas análises por EASI-MS.

As amostras cedidas pelas Polícias Federal e Técnico-Científica foram analisadas via EASI-MS. No caso da amostra de perícia, uma solução trabalho foi preparada seguindo o mesmo procedimento realizado no preparo da solução de ANFO padrão. Desta solução, 20 μL foram depositados sobre um papel cartão para inserção na fonte EASI (**Figura 6**).

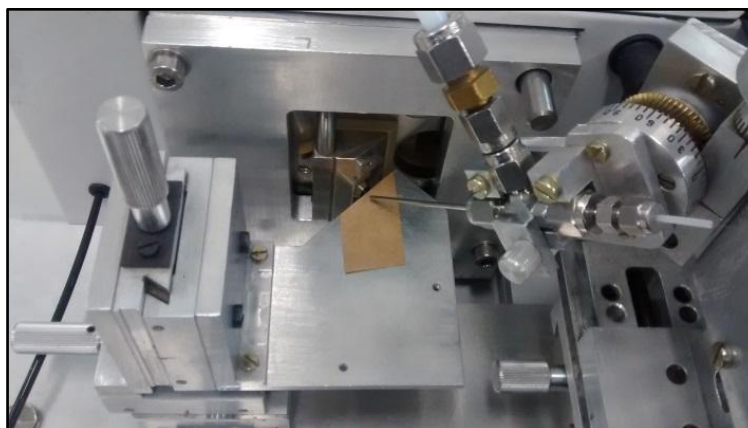


Figura 6. Análise das soluções de trabalho de explosivo ANFO padrão e explosivo coletado em perícia.

No caso da nota, a análise foi realizada em ambos os modos diretamente na superfície, sem qualquer tipo de preparo de amostra anteriormente à explosão simulada. Após a explosão, duas regiões distintas foram analisadas: uma visivelmente carregada com a tinta antifurto (**Figura 7a**) e outra sem sua presença aparente (**Figura 7b**), com o intuito de avaliar a interferência desta tinta na identificação dos resíduos de ANFO.



Figura7. Análise de nota após a simulação de explosão **(a)** em região aparentemente sem tinta antifurto e **(b)** em região com alta densidade de tinta antifurto

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Espectrometria de massas de baixa resolução (ESI-IT)

No modo positivo o espectro de ANFO padrão apresentou um perfil de comportamento gaussiano (**Figura 8a**) em ampla faixa - m/z 200 a 700 - centrado próximo a m/z 450, característico para séries homólogas encontradas no diesel e em outros combustíveis derivados de petróleo²⁹. No modo negativo, no entanto, o perfil apresentado foi muito simples, apresentando praticamente um único e abundante íon de m/z 210 (**Figura 8b**). Este íon característico foi dissociado via CID (do inglês, *collision-induced dissociation*) resultando em um único fragmento de m/z 62 (**Figura 8c**), atribuído ao íon nitrato.

²⁹Haddad, R.; Regiani, T.; Klitzke, C. F.; Sanvido, G. B.; Pereira, R. C. C.; Pasa, V. M. D.; Romão, W.; Vaz, B. G.; Augusti, R.; Eberlin, M. N. *Energy & Fuels*. **2012**, 26, 3542.

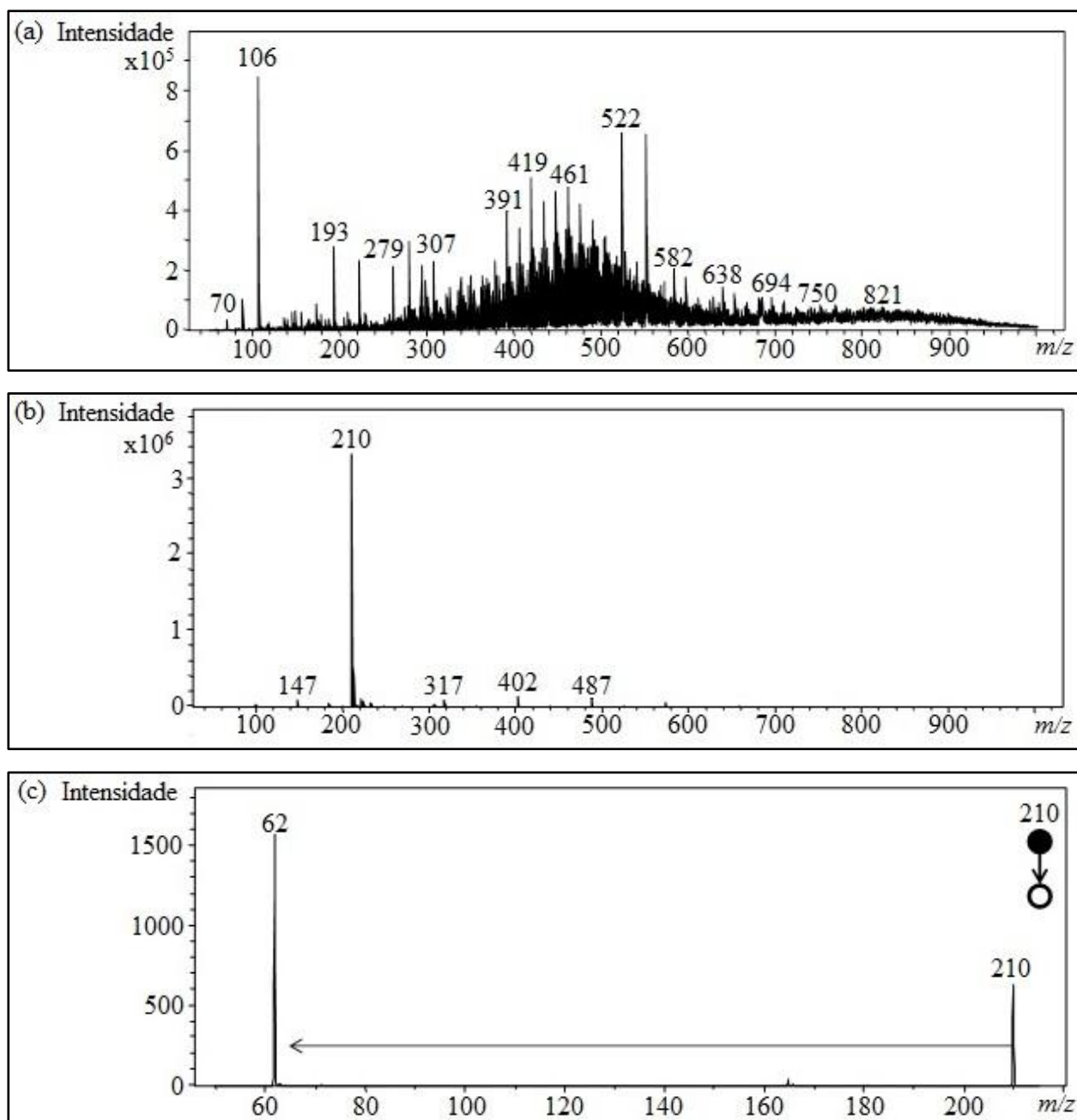


Figura 8. Perfis químicos obtidos para o explosivo ANFO padrão via: (a) ESI(+)-IT-MS, (b) ESI(-)-IT-MS, (c) ESI(-)-IT-MS/MS do ânion de m/z 210.

4.2. Espectrometria de massas de ultra-alta resolução (ESI-FT-ICR MS)

As análises da solução de trabalho foram repetidas em ambos os modos a fim de determinar com alta resolução e exatidão os íons encontrados na análise realizada em baixa resolução. O espectro no modo positivo (**Figura 9a**)

apresentou o mesmo perfil gaussiano na faixa de m/z de 200 a 700, característico do diesel. A diferença de 14 Da entre os íons vizinhos mais intensos indica a presença de uma série homóloga (**Figura 9b**). As fórmulas moleculares para cada íon foram atribuídas de acordo com sua massa exata, conjuntamente com o erro da atribuição (**Figura 9c**).

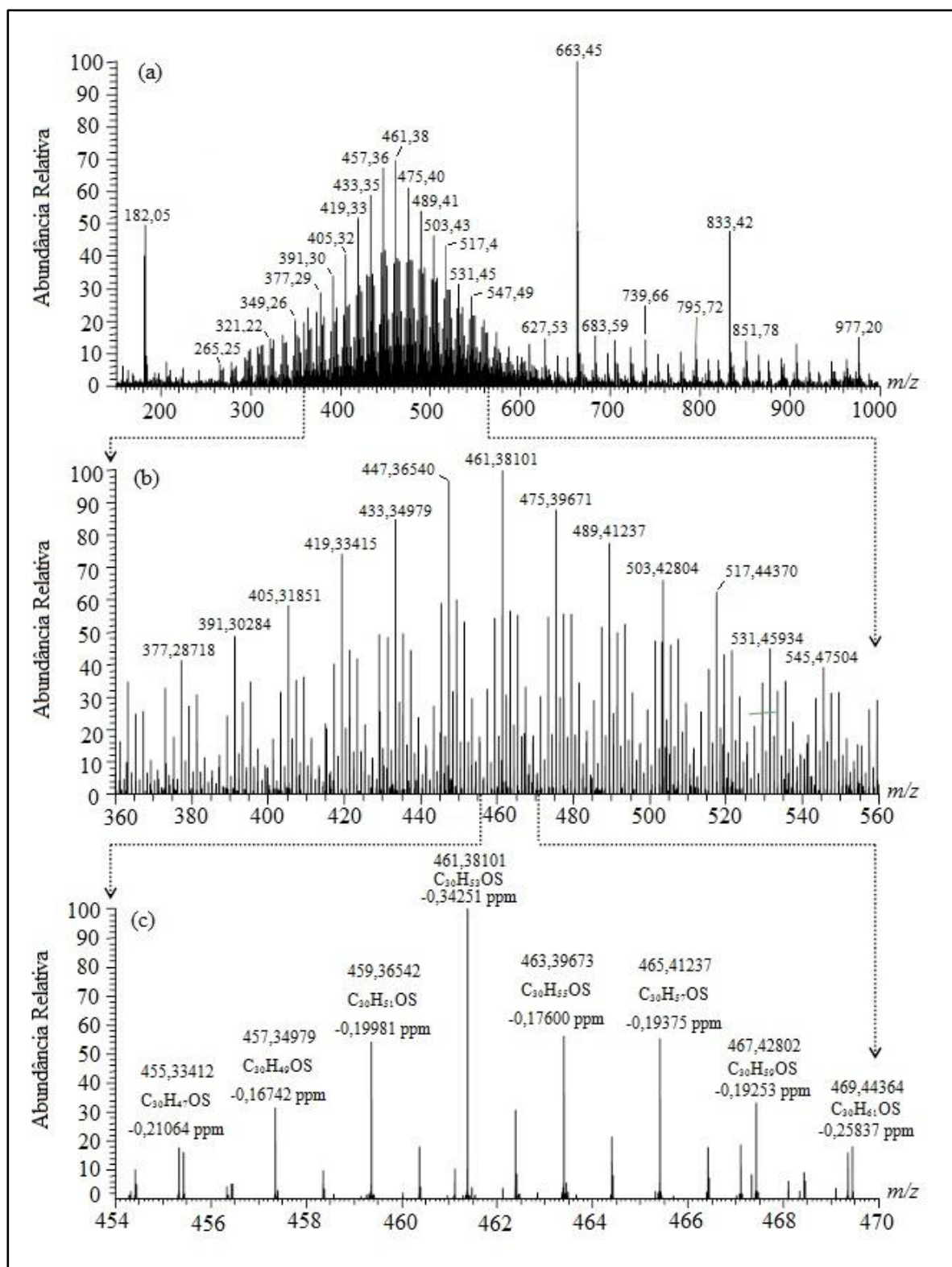


Figura 9. ESI(+)-FT-ICR MS da solução de explosivo ANFO: (a) espectro na faixa de m/z 100-1000, (b) ampliação na região de m/z 360-560 e (c) ampliação na região de m/z 454-470 com atribuições de fórmulas elementares.

Os resultados obtidos permitiram realizar a atribuição de classes com o auxílio do software PetroMS³⁰, desenvolvido especificamente para caracterização de compostos de petróleo e derivados via ESI-MS.

As fórmulas elementares foram atribuídas com erro inferior a 1ppm e a abundância relativa dos isotopólogos de ¹³C foi verificada como mais uma forma de conferência. Uma vez que a técnica ESI-MS possui como característica a ionização de compostos de caráter polar, os resultados representam a caracterização de compostos do tipo C_cH_hN_nO_oS_s. Apesar da fração de compostos polares representar de 5 a 15% do total de compostos, acredita-se que estes compostos foram gerados anteriormente aos apolares e assim contêm informações importantes em relação à história geoquímica e às propriedades químicas de determinado óleo³¹.

Desta maneira, como forma de visualizar com mais facilidade os resultados obtidos para uma amostra complexa como o petróleo e seus derivados, costuma-se separar os compostos determinados em classes de acordo com o conjunto de heteroátomos presentes na cadeia. Cada classe fornece uma informação diferente a respeito do óleo analisado.

Em uma análise de óleo diesel combustível por alta resolução utilizando o mesmo equipamento²⁹, foi possível identificar a predominância de compostos policíclicos com um átomo de nitrogênio na cadeia (classe N). As cadeias carbônicas se distribuíam entre C₁₅ e C₅₀, com predominância centrada em C₂₇ e o nível de insaturação dos compostos, representado pela DBE (do inglês, *double bond equivalent*), tinha seu máximo entre 6 e 9.

³⁰Corilo, Y. E.; Simas, R. C.; Nascimento, H. D. L.; Klitzke, C. F.; Pereira, R. C. L.; Bastos, W. L.; Neto, E. V. S.; Rodgers, R. P.; Eberlin, M. N. *Anal Chem.* **2010**, 82, 3990.

³¹Pereira, R. C. L.; Simas, R. C.; Corilo, Y. E.; Vaz, B. G.; Klitzke, C. F.; Schimdt, E. M.; Pudenzi, M. A.; Silva, R. M. C. F.; Moraes, E. T.; Bastos, W. L.; Eberlin, M. N.; Nascimento, H. D. L. *Energy & Fuels.* **2013**, 27, 7208

Para o ANFO padrão analisado, foi possível verificar uma grande predominância – maior que 80% - de compostos oxissulfurados (**Figura10**), classificados como classe OS. Já o diagrama de número de carbonos pelo valor de DBE (**Figura 11a**) apresentou-se muito semelhante ao perfil encontrado para o diesel comercial (**Figura 11b**). Estes resultados levam a conclusão de que o óleo combustível utilizado na formulação padrão do ANFO é muito similar ao diesel comercial em termos de distribuição de número de carbonos e insaturações. A diferença na composição das classes indica que o óleo combustível utilizado na fabricação do explosivo provém de um tratamento menos rigoroso que o diesel comercial. Isso se explica pelo fato de que os combustíveis comerciais devem, após a destilação do petróleo, passar por um processo de desulfurização para reduzir drasticamente o teor de compostos sulfurados. Isso se deve aos problemas causados pela presença destes compostos nos veículos como corrosões das partes mecânicas e emissão de poluentes na forma de óxidos de enxofre. Uma vez que tais problemas não se estendem para o uso em explosivos, o uso do óleo combustível bruto se torna uma opção mais barata ao ter um tratamento de qualidade inferior.

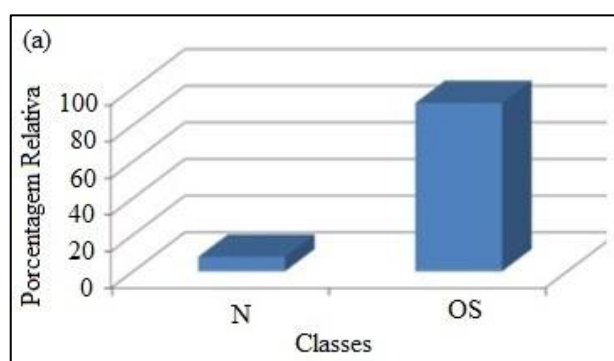


Figura 10. Distribuição de classes dos compostos encontrados por ESI(+)-MS

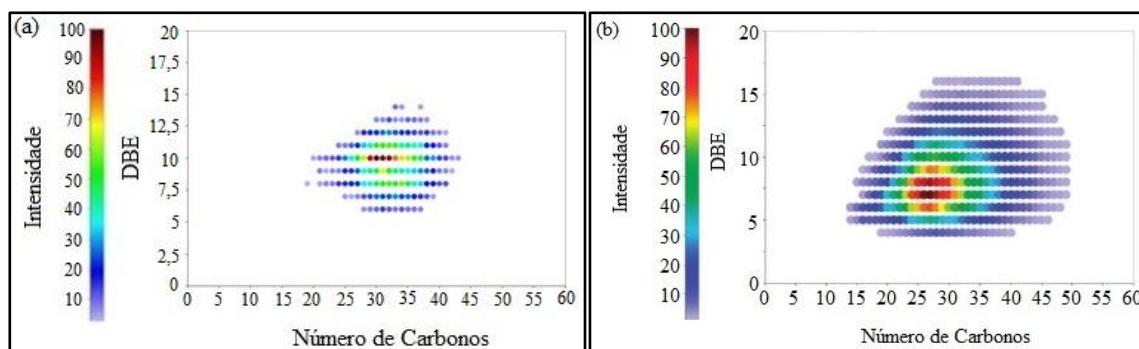


Figura 11. Número de carbonos em relação ao grau de insaturação da classe **(a)** OS, majoritária no óleo combustível utilizado na fabricação de ANFO padrão e **(b)** N, majoritária em amostra de óleo diesel comercial.

No modo negativo, a análise da solução de trabalho apresentou, assim como na análise em baixa resolução, o íon de m/z 210 como mais intenso e sua composição elementar foi atribuída (**Figura 12a**). Na análise de solução de NA via ESI(-)-MS, Zhao e Yinon³² encontraram o íon de m/z 210 como mais intenso, e, baseados em medidas de resolução unitária, padrão de fragmentação e análise de isotopólogos, propuseram a fórmula $[\text{NO}_3 + 2\text{HNO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}]^-$. No entanto, a atribuição dada difere-se da encontrada para este ânion do explosivo ANFO: $[(\text{NO}_3)_3 + {}^{24}\text{Mg}]^-$.

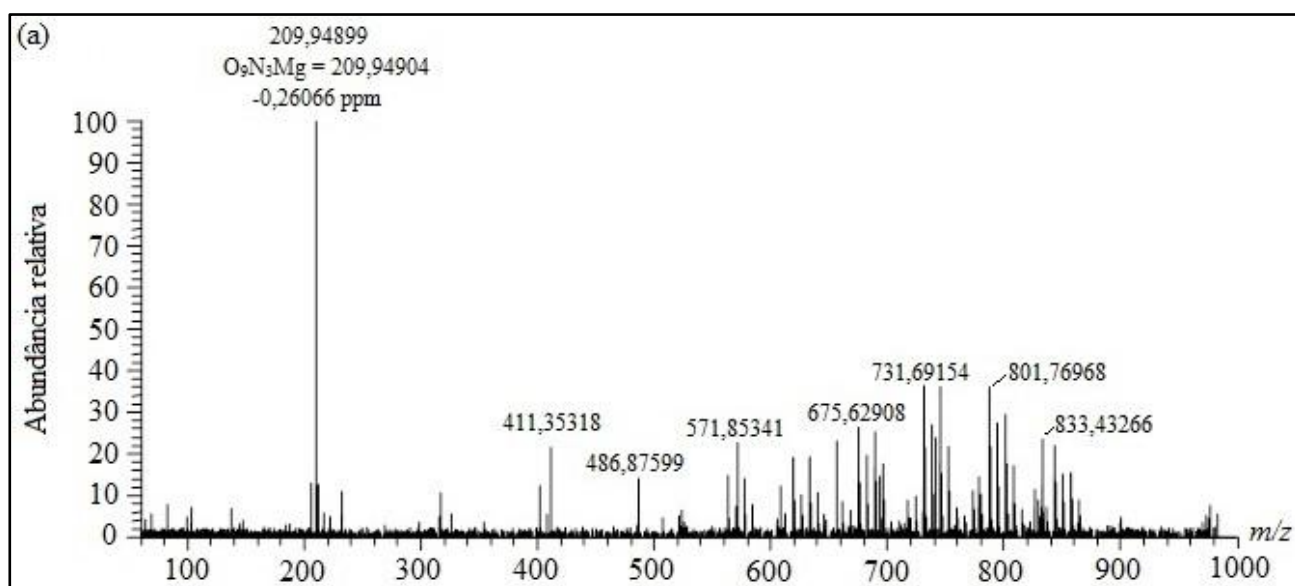
Além do valor de massa exata atribuída com erro de apenas -0,26ppm, a assinatura típica dos isotopólogos de magnésio pode ser verificada (**Figura 12b**), condizendo com os valores de abundância natural deste elemento (**Tabela 1**). Os isotopólogos encontrados abrangem o íon $[(\text{NO}_3)_3 + {}^{25}\text{Mg}]^-$ de m/z 211 e $[(\text{NO}_3)_3 + {}^{26}\text{Mg}]^-$ de m/z 212 com 12,66% e 13,94% de abundância relativa teórica, respectivamente.

Duas prováveis fontes de magnésio podem ser destacadas. A primeira são os

³²Zhao, X.; Yinon, J. *Rapid Commun Mass Spectrom.* **2001**, 15, 1514.

grânulos de NA utilizados na produção do explosivo. Um dos problemas resultantes do transporte e armazenamento dos grânulos é a grande quantidade de finos produzidos por fricção com grânulos vizinhos. Para minimizar este efeito, adiciona-se um material que reveste o grânulo aumentando sua fluidez e reduzindo a quantidade de finos, além de servir como um agente antiaglomerante com capacidade de aumentar a homogeneidade da produção dos grânulos. Os materiais comumente empregados para esses fins incluem argila, talco e sais metálicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos com 6 a 24 carbonos em sua cadeia³³. No caso dos sais metálicos, os metais comumente utilizados pertencem à classe dos metais alcalinos e alcalinos terrosos - na qual está incluso o magnésio. De acordo com Noy³³, o revestimento usualmente utilizado é o estearato de magnésio ou uma mistura deste com óxido de magnésio.

A presença deste metal também pode ser atribuída aos aditivos acrescentados à formulação do explosivo ANFO para aumento da energia de explosão³³. De acordo com Fox³⁴, este aditivo pode ser magnésio metálico finamente dividido ou um sal de magnésio, em geral, nitrato.



³³Noy, M. J.; Sujansky, V. J. *Anfo Composition*. WO 1999061395 A1, **1999**.

³⁴Fox, R.; Neil, K.; Tankey, H. Victoria, R. *Coated Ammonium Nitrate*. US3834955 A, **1974**.

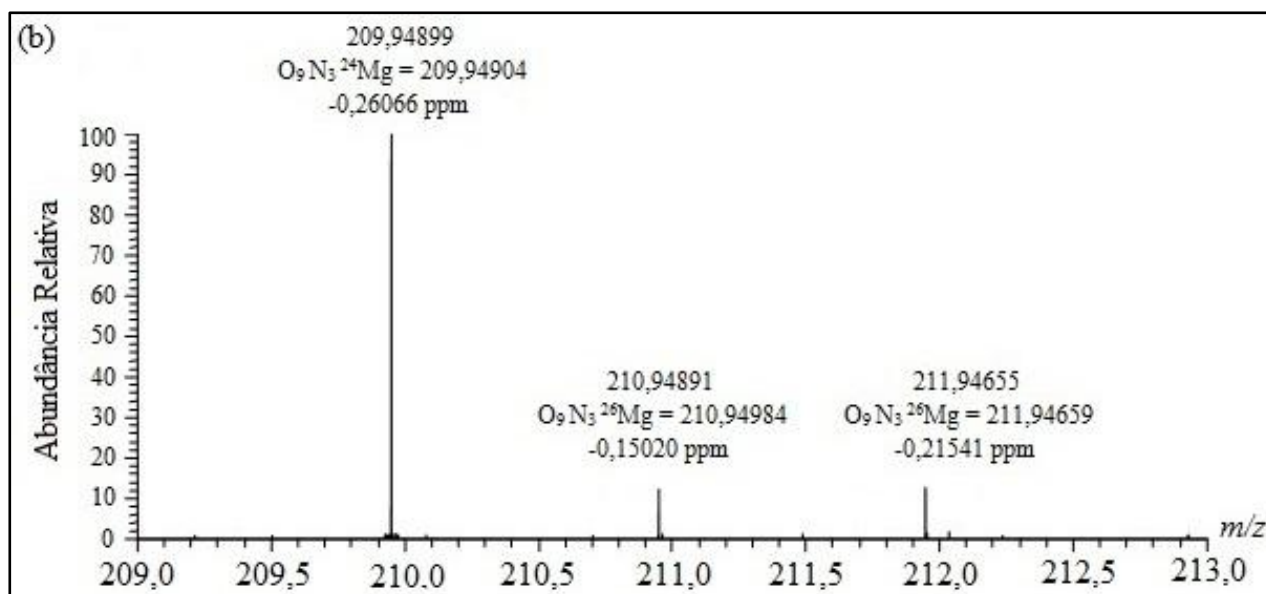


Figura 12. ESI(-)-FT- MS de solução de explosivo ANFO: (a) espectro na faixa de m/z 100-1000 e (b) ampliação na região de m/z 209-213 evidenciando os isotopólogos de magnésio.

Tabela 1. Atribuições determinadas para os íons de magnésio.

m/z	Abundância relativa espectral	Abundância relativa teórica	m/z teórica	Erro (ppm)	Composição elementar atribuída	Identificação
209,94899	100	100	209,94904	-0,26	$O_9N_3^{24}Mg$	$[(NO_3)_3 + ^{24}Mg]^+$
210,94981	12,63	12,66	210,94984	-0,15	$O_9N_3^{25}Mg$	$[(NO_3)_3 + ^{25}Mg]^+$
211,94655	12,78	13,94	211,94659	-0,22	$O_9N_3^{26}Mg$	$[(NO_3)_3 + ^{26}Mg]^+$

4.3. Espectrometria de massas com ionização ambiente (EASI-MS)

Na análise no modo positivo, o explosivo coletado em perícia apresentou o perfil típico do óleo combustível apresentado pelo padrão de ANFO analisado, centrado aproximadamente na m/z 450, indicando a presença de um óleo combustível similar em sua composição (**Figura 13**).

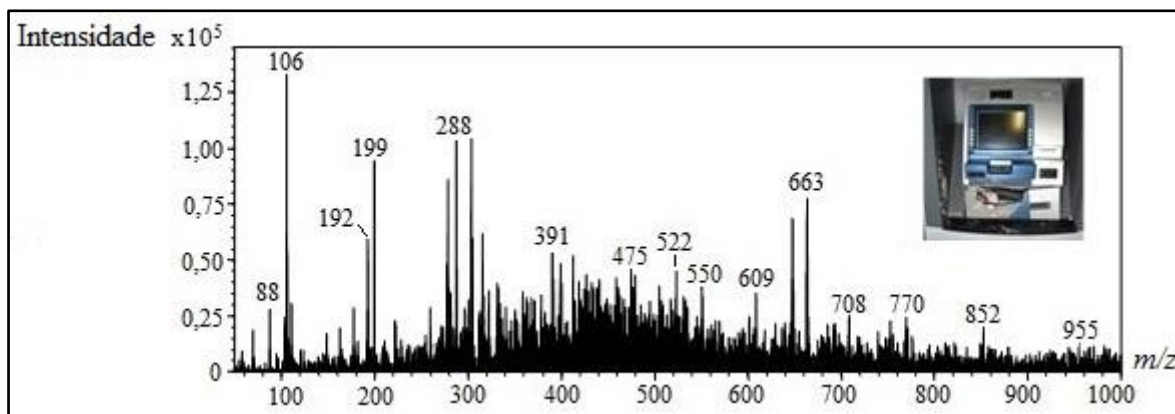


Figura 13. EASI(+)-MS de amostra coletada em perícia

No caso da nota, os resultados obtidos podem ser comparados com o perfil obtido anteriormente à explosão (**Figura 14a**). De acordo com Eberlin e colaboradores³⁵, os íons de m/z 413 e 429 são típicos de notas de real e representam o plastificante bis(2-etilexil) ftalato nas formas $[M+Na]^+$ e $[M+K]^+$, respectivamente. Já os demais íons foram atribuídos às impurezas presentes no solvente.

A análise da região aparentemente sem tinta (**Figura 14b**) não apresentou o perfil de óleo combustível encontrado para o ANFO padrão, o que pode ser explicado pela perda destes compostos na forma de substâncias voláteis durante a explosão. O íon base encontrado, de m/z 443, representa a Rodamina B na sua forma M^+ , já que possui em sua estrutura um sal de amônio quaternário, que é um composto carregado positivamente³⁶.

Na análise da região densamente carregada de tinta (**Figura 14c**), o íon referente à rodamina é altamente predominante no espectro, suprimindo quase qualquer outro íon.

³⁵Eberlin, L.S; Haddad, R.; Neto, R. C. S.; Cosso, R. G.; Maia, D. R. J.; Maldaner, A. O.; Zacca, J. J.; Sanvido, G. B.; Romão, W.; Vaz, B. G.; Ifa, D. R.; Dill, A.; Cooks, R. G.; Eberlin, M. N. *Analyst*. **2010**, 135, 2533.

³⁶Mueller, A.; Weiss, S. C.; Schulz, W.; Seitz, W.; Albert, R.; Ruck, W. K. L.; Weber, W. H. *Rapid Commun Mass Spectrom*. **2010**, 24, 659.

Assim, ao compararmos as figuras 14b e 14c à figura 13, é possível concluir que após a explosão do ANFO não há praticamente resíduos do óleo combustível e sua análise é fortemente influenciada pela presença da tinta.

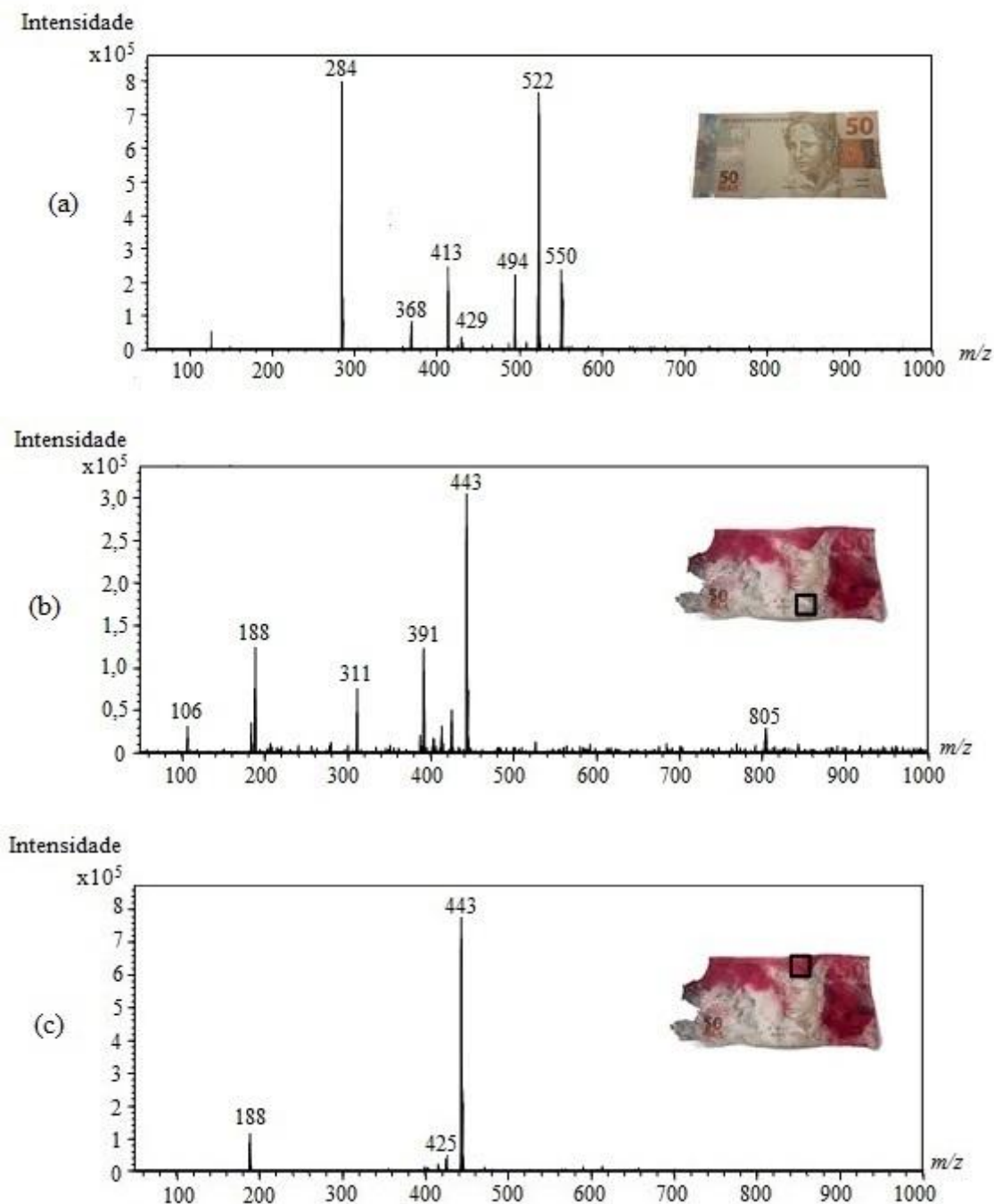


Figura 14. EASI(+)-MS de (a) nota de 50 reais de circulação normal (b) nota pós-explosão em região aparentemente sem tinta (c) nota pós explosão em região com alta densidade de tinta.

No modo negativo, o resultado obtido para a amostra coletada em perícia apresentou majoritariamente o *cluster* de magnésio e nitrato encontrado predominantemente também na caracterização do ANFO padrão, demonstrando a potencialidade da técnica EASI na detecção de um *cluster* inorgânico, fato até então inédito para essa fonte de ionização. O padrão isotópico característico ao magnésio também foi verificado, sendo apresentado em destaque na **Figura 15**. Além disso, outros íons de menor intensidade foram detectados e serão discutidos na seção 4.4.

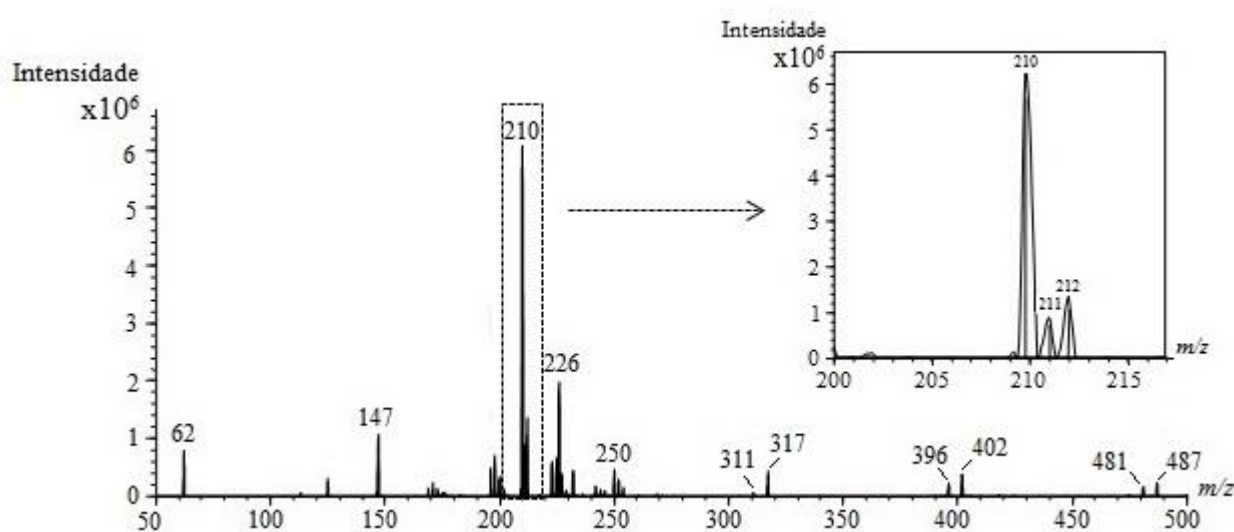


Figura 15. EASI(-)-MS de amostra coletada em perícia. No detalhe, ampliação da região do íon de m/z 210 evidenciando os isotopólogos de magnésio.

No caso da nota, anteriormente à explosão (**Figura 16a**), possivelmente apenas contaminantes da manipulação cotidiana das notas como ácido palmítico (m/z 255) e ácido oleico (m/z 281) foram detectados nas suas formas desprotonadas. No entanto, após a explosão o íon de m/z 210 foi predominante na região aparentemente sem tinta (**Figura 16b**) e na região densamente carregada (**Figura 16c**). Estes resultados demonstram então que o *cluster* magnésio-nitrato é detectado preferencialmente aos outros compostos, mesmo após a explosão. Além disso, sua detecção é possível mesmo na presença desse interferente.

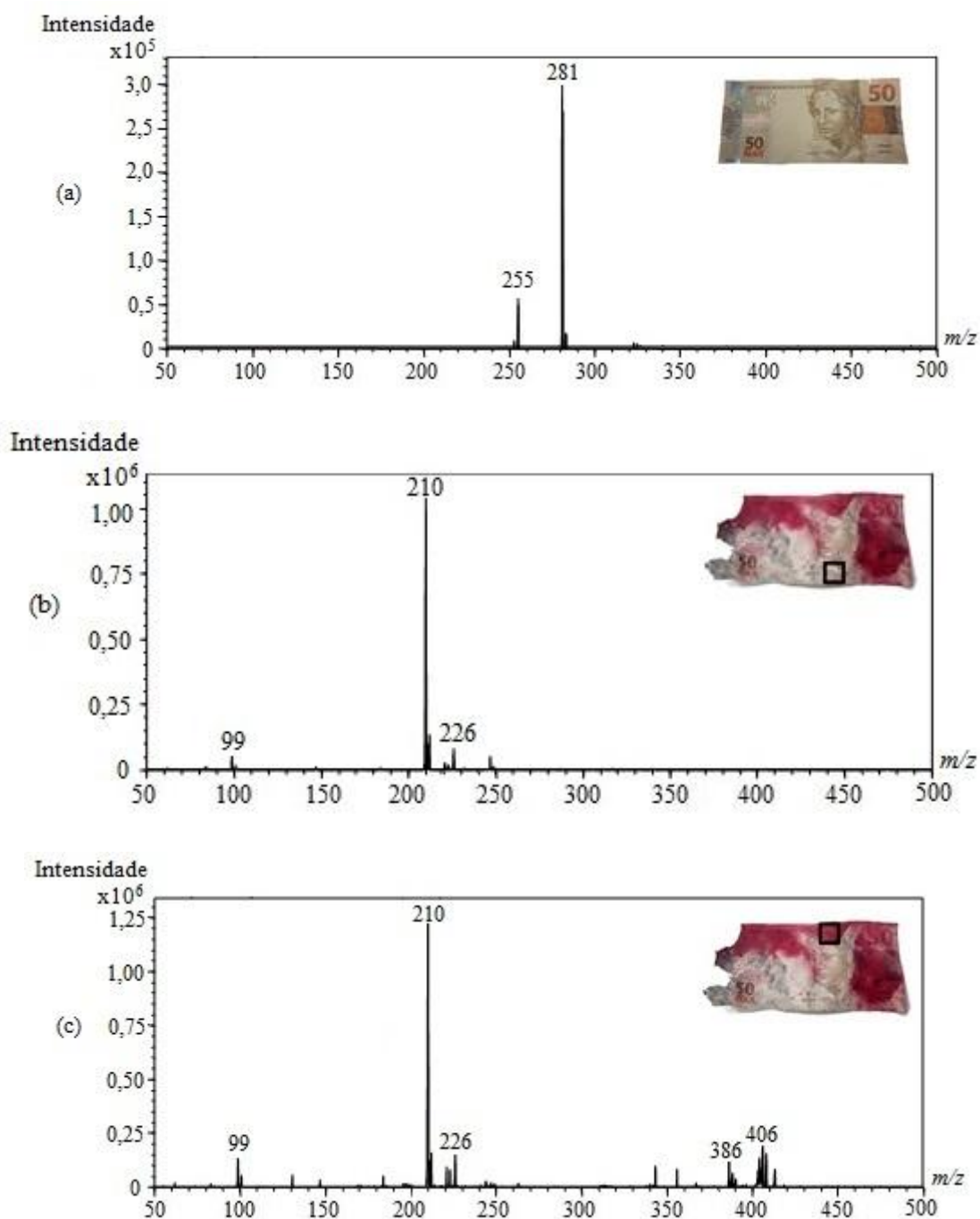


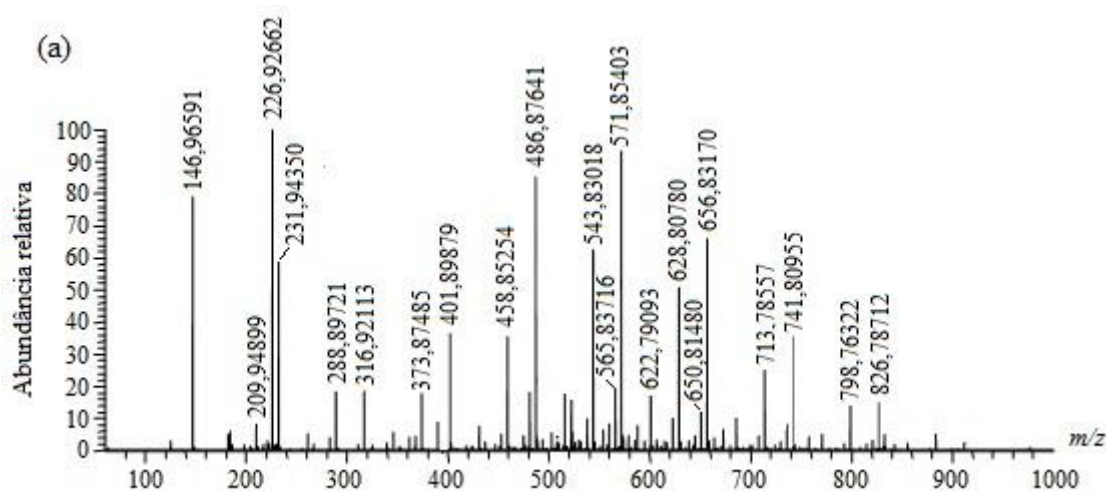
Figura 16. EASI(-)-MS de (a) nota de 50 reais de circulação normal (b) nota pós-explosão em região aparentemente sem tinta (c) nota pós-explosão em região com alta densidade de tinta.

4.4. A seletividade da técnica EASI

O perfil apresentado pela técnica EASI(-)-MS para a amostra coletada em cena de crime (ver Figura 15) apresentou, além do *cluster* nitrato-magnésio,

outra série de *clusters* já descrita na literatura para ESI, formada por aglomerados iônicos de sódio e nitrato³⁷. Para confirmação dos resultados, uma alíquota da solução de trabalho foi analisada por com alta resolução via ESI(-)-FT-MS com o objetivo de confirmação da fórmula molecular.

O espectro apresentou um perfil bem distinto ao obtido via EASI(-)-MS, com uma grande diversidade de íons (**Figura 17a**). Após a atribuição das fórmulas, outros aglomerados de íons inorgânicos foram identificados a partir da massa exata. Séries que incluem ânions como nitratos e sulfatos e cátions como sódio e cálcio foram identificadas através das fórmulas elementares atribuídas com erro menor que 1 ppm (**Figura 17b**), calculado através da **Equação 1**. Além da massa exata, os perfis isotópicos também foram verificados. Os resultados obtidos são descritos na **Tabela 2**.



³⁷Zhao, X.; Yinon, J. *Rapid Commun Mass Spectrom.* **2002**, 16, 1137.

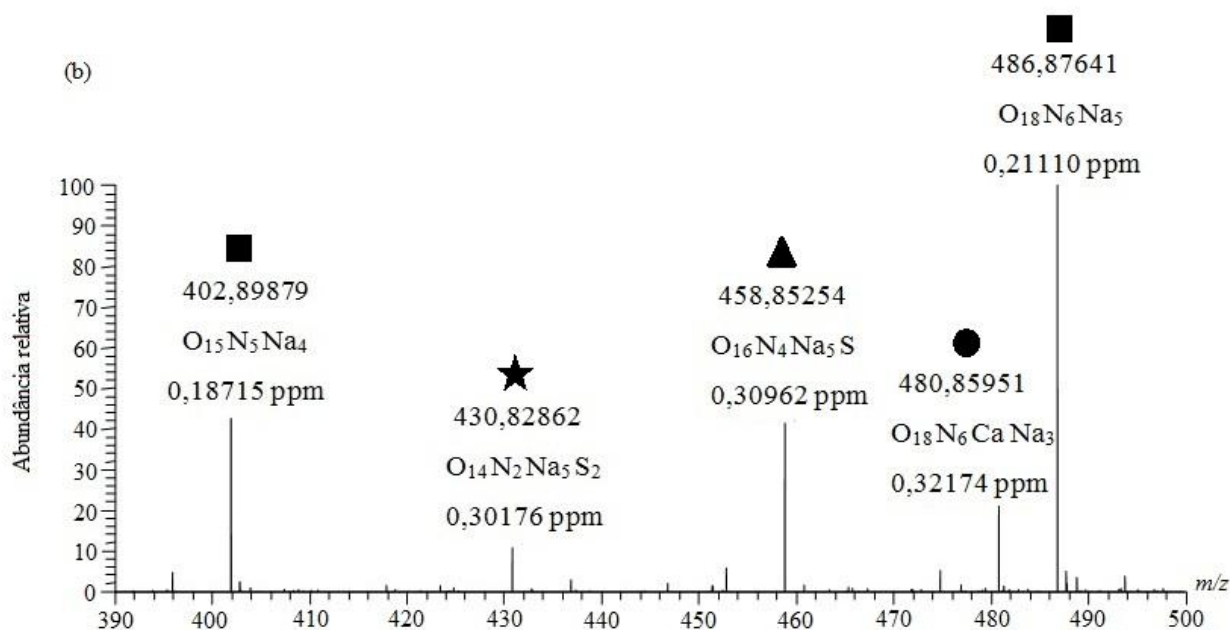


Figura 17. (a) Perfil de *clusters* inorgânicos em amostra de explosivo coletado em cena de crime obtido por ESI(-)-FT-ICR MS. (b) Ampliação na região de m/z 390-500 representando os *clusters*: ■ - $[(\text{NaNO}_3)_n\text{NO}_3]^-$ para $n=4$ e $n=5$, ★ - $[(\text{NaNO}_3)_n\text{Na}_3(\text{SO}_4)_2]^-$ para $n=2$, ▲ - $[(\text{NaNO}_3)_n\text{NaSO}_4]^-$ para $n=4$ e ● - $[(\text{NaNO}_3)_n(\text{NO}_3)_3\text{Ca}]^-$ para $n=3$.

$$\text{Erro} = \frac{m_{\text{medida}} - m_{\text{teórica}}}{m_{\text{teórica}}} \cdot 10^6 \quad \text{Equação 1}$$

Tabela 2. Séries de *clusters* encontrados em amostra de explosivo coletado em perícia.

m/z	Fórmula Atribuída	Massa teórica	Erro (ppm)	Identificação
209,94899	$\text{O}_9\text{N}_3\text{Mg}$	209,94904	-0,24	$[(\text{NO}_3)_3\text{Mg}]^-$
210,94979	$\text{O}_9\text{N}_3^{25}\text{Mg}$	210,94984	-0,24	$[(\text{NO}_3)_3^{25}\text{Mg}]^-$
211,94655	$\text{O}_9\text{N}_3^{26}\text{Mg}$	211,94659	-0,19	$[(\text{NO}_3)_3^{26}\text{Mg}]^-$
225,92652	$\text{O}_9\text{N}_3\text{Ca}$	225,92659	-0,31	$[(\text{NaNO}_3)_n(\text{NO}_3)_3\text{Ca}]^-$ ($n=0$)
310,90418	$\text{O}_{12}\text{N}_4\text{CaNa}$	310,90418	0,00	$[(\text{NaNO}_3)_n(\text{NO}_3)_3\text{Ca}]^-$ ($n=1$)
395,88185	$\text{O}_{15}\text{N}_5\text{CaNa}_2$	395,88177	0,20	$[(\text{NaNO}_3)_n(\text{NO}_3)_3\text{Ca}]^-$ ($n=2$)
480,85951	$\text{O}_{18}\text{N}_6\text{CaNa}_3$	480,85936	0,31	$[(\text{NaNO}_3)_n(\text{NO}_3)_3\text{Ca}]^-$ ($n=3$)

565,83716	O ₂₁ N ₇ CaNa ₄	565,83694	0,39	[(NaNO ₃) _n (NO ₃) ₃ Ca] ⁻ (n=4)
650,81480	O ₂₄ N ₈ CaNa ₅	650,81453	0,41	[(NaNO ₃) _n (NO ₃) ₃ Ca] ⁻ (n=5)
735,79263	O ₂₇ N ₉ CaNa ₆	735,79212	0,70	[(NaNO ₃) _n (NO ₃) ₃ Ca] ⁻ (n=6)
820,77038	O ₃₀ N ₁₀ CaNa ₇	820,76971	0,82	[(NaNO ₃) _n (NO ₃) ₃ Ca] ⁻ (n=7)
905,74861	O ₃₃ N ₁₁ CaNa ₈	905,74729	1,46	[(NaNO ₃) _n (NO ₃) ₃ Ca] ⁻ (n=8)
146,96591	O ₆ N ₂ Na	146,96595	-0,32	[(NaNO ₃) _n NO ₃] ⁻ (n=1)
231,94350	O ₉ N ₃ Na ₂	231,94354	-0,20	[(NaNO ₃) _n NO ₃] ⁻ (n=2)
316,92113	O ₁₂ N ₄ Na ₃	316,92113	0,01	[(NaNO ₃) _n NO ₃] ⁻ (n=3)
401,89879	O ₁₅ N ₅ Na ₄	401,89872	0,19	[(NaNO ₃) _n NO ₃] ⁻ (n=4)
486,87641	O ₁₈ N ₆ Na ₅	486,87630	0,21	[(NaNO ₃) _n NO ₃] ⁻ (n=5)
571,85403	O ₂₁ N ₇ Na ₆	571,85389	0,24	[(NaNO ₃) _n NO ₃] ⁻ (n=6)
656,83170	O ₂₄ N ₈ Na ₇	656,83148	0,34	[(NaNO ₃) _n NO ₃] ⁻ (n=7)
741,80955	O ₂₇ N ₉ Na ₈	741,80907	0,65	[(NaNO ₃) _n NO ₃] ⁻ (n=8)
826,78712	O ₃₀ N ₁₀ Na ₉	826,78665	0,56	[(NaNO ₃) _n NO ₃] ⁻ (n=9)
911,76520	O ₃₃ N ₁₁ Na ₁₀	911,76424	1,05	[(NaNO ₃) _n NO ₃] ⁻ (n=10)
203,91957	O ₇ NNa ₂ S	203,91963	-0,30	[(NaNO ₃) _n NaSO ₄] ⁻ (n = 1)
288,89721	O ₁₀ N ₂ Na ₃ S	288,89722	-0,05	[(NaNO ₃) _n NaSO ₄] ⁻ (n = 2)
373,87485	O ₁₃ N ₃ Na ₄ S	373,87481	0,11	[(NaNO ₃) _n NaSO ₄] ⁻ (n = 3)
458,85254	O ₁₆ N ₄ Na ₅ S	458,85240	0,31	[(NaNO ₃) _n NaSO ₄] ⁻ (n = 4)
543,83018	O ₁₉ N ₅ Na ₆ S	543,82998	0,36	[(NaNO ₃) _n NaSO ₄] ⁻ (n = 5)
628,80780	O ₂₂ N ₆ Na ₇ S	628,80757	0,37	[(NaNO ₃) _n NaSO ₄] ⁻ (n = 6)
713,78557	O ₂₅ N ₇ Na ₈ S	713,78516	0,58	[(NaNO ₃) _n NaSO ₄] ⁻ (n = 7)
798,76322	O ₂₈ N ₈ Na ₉ S	798,76275	0,59	[(NaNO ₃) _n NaSO ₄] ⁻ (n = 8)
883,74081	O ₃₁ N ₉ Na ₁₀ S	883,74033	0,54	[(NaNO ₃) _n NaSO ₄] ⁻ (n = 9)
345,85092	O ₁₁ NNa ₄ S ₂	345,85090	0,04	[(NaNO ₃) _n Na ₃ (SO ₄) ₂] ⁻ (n = 1)
430,82862	O ₁₄ N ₂ Na ₅ S ₂	430,82849	0,30	[(NaNO ₃) _n Na ₃ (SO ₄) ₂] ⁻ (n = 2)
515,80626	O ₁₇ N ₃ Na ₆ S ₂	515,80608	0,35	[(NaNO ₃) _n Na ₃ (SO ₄) ₂] ⁻ (n = 3)
600,78386	O ₂₀ N ₄ Na ₇ S ₂	600,78367	0,32	[(NaNO ₃) _n Na ₃ (SO ₄) ₂] ⁻ (n = 4)
685,76160	O ₂₃ N ₅ Na ₈ S ₂	685,76125	0,50	[(NaNO ₃) _n Na ₃ (SO ₄) ₂] ⁻ (n = 5)
770,73931	O ₂₆ N ₆ Na ₉ S ₂	770,73884	0,60	[(NaNO ₃) _n Na ₃ (SO ₄) ₂] ⁻ (n = 6)
855,71706	O ₂₉ N ₇ Na ₁₀ S ₂	855,71643	0,74	[(NaNO ₃) _n Na ₃ (SO ₄) ₂] ⁻ (n = 7)
940,69491	O ₃₂ N ₈ Na ₁₁ S ₂	940,69402	0,95	[(NaNO ₃) _n Na ₃ (SO ₄) ₂] ⁻ (n = 8)

O perfil gerado por ESI(-) difere-se daquele encontrado pela técnica EASI(-) para a mesma amostra. Em ESI, os íons que compõem os *clusters* inorgânicos já estão em solução e, conseqüentemente, na sua forma iônica. No caso da análise por EASI, após a deposição da solução de trabalho sobre o papel cartão, ocorre a evaporação dos solventes – água e metanol – fazendo com que

os íons de carga oposta se agrupem para formação dos respectivos sais, diminuindo a disponibilidade iônica. Com o spray supersônico de metanol eletricamente desbalanceado, este sal deve ser dissolvido, ionizado novamente e dessorvido, sozinho ou na forma de *cluster*, até a entrada do analisador. Isso torna a técnica EASI mais seletiva.

Ainda assim, algumas séries identificadas por espectrometria de massas de ultra-alta resolução estão em parte presentes no espectro obtido por EASI (ver Figura 15). É possível verificar os aglomerados iônicos de nitrato de cálcio - m/z 226, 311, 396 e 481 - bem como os de sódio - m/z 147, 231, 317, 402 - demonstrando a potencialidade de detecção da técnica para uma mistura de nitratos.

Os aglomerados iônicos formados pelos íons sulfato não foram observados. É possível que os *clusters* formados por esse ânion não se estabilizem ou mesmo não sejam formados utilizando-se a técnica de ionização EASI. No entanto, a intensidade relativa dessa série no espectro de ultra-alta resolução (ver Figura 8a) é muito inferior a dos *clusters* de nitrato, denotando um possível problema de concentração.

Dessa maneira, a técnica EASI mostra-se mais seletiva na ionização dos sais inorgânicos, e parece favorecer a formação do *cluster* de magnésio e nitrato em uma amostra com uma grande diversidade de sais. Em termos de caracterização tal fato representaria uma desvantagem, uma vez que uma quantidade menor de informação é obtida a respeito da amostra. No entanto, em termos de detecção, um único íon marcador, passível de detecção em diferentes matrizes, favorecido ainda na presença de um contaminante – a rodamina B - comum em uma análise de rotina e capaz de ser detectado em amostras pré e pós-explosão são características desejáveis.

5. CONCLUSÃO

O explosivo ANFO foi devidamente caracterizado por espectrometria de massas de baixa e ultra-alta resolução nos modos positivo e negativo. Para o ESI(+)-MS, um perfil típico do óleo combustível é obtido. Já a análise por ESI(-)-MS detecta uma assinatura única do ânion $[(\text{NO}_3)_2\text{Mg}]^-$ com seus respectivos isotopólogos, ou seja, $[(\text{NO}_3)_2^{24}\text{Mg}]^-$ de m/z 210, $[(\text{NO}_3)_3^{25}\text{Mg}]^-$ de m/z 211 e $[(\text{NO}_3)_3^{26}\text{Mg}]^-$ de m/z 212.

A análise por EASI(-)-MS, uma técnica rápida e direta de ionização ambiente, mostrou-se capaz de detectar *clusters* inorgânicos pela primeira vez. A detecção do *cluster* de magnésio e nitrato é possível através de uma técnica simples, barata e rápida sem a necessidade de um analisador de ultra-alta resolução. Esta detecção foi realizada diretamente da superfície da nota, sem qualquer tipo de preparo de amostra e, portanto, diferentes superfícies de interesse forense podem ser avaliadas quanto ao potencial de análise pela mesma técnica.

A técnica EASI se mostrou capaz de detectar diferentes *clusters* inorgânicos mesmo em uma amostra complexa em que mais de um sal foi utilizado. Com isso, novas possibilidades de estudo de misturas de oxidantes inorgânicos pela técnica EASI podem ser realizados na tentativa de detecção de outros oxidantes inorgânicos comumente utilizados em ações criminosas.

CAPÍTULO 2

Caracterização de perfis de agentes oxidantes inorgânicos por espectrometria de massas de alta resolução

1. INTRODUÇÃO

1.1 Análises de nitratos como marcadores de explosivos inorgânicos pela técnica ESI(-)-MS

A identificação dos explosivos inorgânicos passa, na grande maioria das vezes, pela análise do agente oxidante inorgânico utilizado para sua fabricação. Este tipo de análise se faz necessária uma vez que, devido à facilidade de aquisição destes agentes oxidantes comercialmente, seu uso em artefatos explosivos caseiros também é frequente, aumentando a importância forense em se identificar tais íons³⁷.

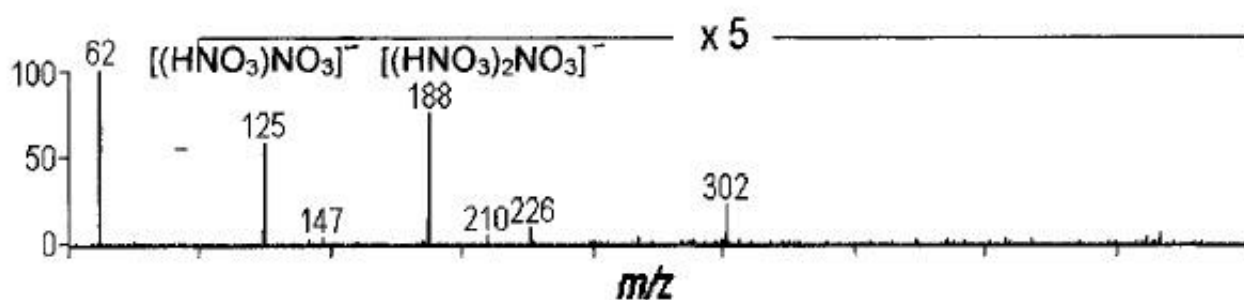
Os exemplos mais comuns de agentes oxidantes empregados, tanto na indústria de explosivo quanto em ações criminosas, incluem nitratos, sulfatos, cloratos e percloratos³⁷. Diversos trabalhos^{32,37,38,39} já descreveram a formação de séries de aglomerados iônicos – ou *clusters* – para estas classes de ânions, utilizando também diferentes cátions, apresentando ainda a capacidade de armazenamento de espectros em bibliotecas espectrais para identificação³⁹.

Dentro da classe dos nitratos, o NA é o de maior interesse devido ao seu uso como principal componente no explosivo ANFO. Em 2001, Zhao e Yinon³² investigaram o comportamento de soluções deste sal quando analisadas por ESI(-)-MS. Baseando-se nos valores de m/z obtidos, nos padrões de fragmentação e no uso de sais marcados com isótopo ^{15}N e ^{18}O , os autores sugeriram fórmulas moleculares para os *clusters* iônicos formados. Além disso, os autores concluíram que a formação de determinados *clusters* é dependente da temperatura aplicada no capilar. Para temperaturas entre 55°C e 150°C (**Figura 1a**) alguns *clusters* são favorecidos. No entanto, em temperaturas superiores a 200°C, estes *clusters* muitas vezes não são encontrados e o perfil apresentado altera-se (**Figura 1b**).

³⁸Sigman, M. E.; Armstrong, P. *Rapid Commun Mass Spectrom.* **2006**, 20, 427.

³⁹Gapeev, A.; Yinon, J. *J Forensic Sci.* **2004**, 49, 227.

(a)



(b)

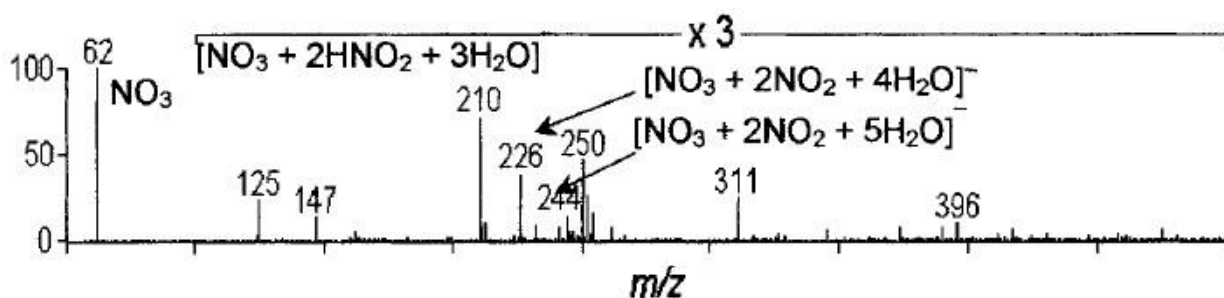


Figura 1. (a) ESI(-)-MS para solução de NA 1 mmol.L⁻¹. Temperatura do capilar: 110°C (b) ESI (-)-MS para solução de NA 1mmol.L⁻¹. Temperatura do capilar: 220°C. Extraído de Zhao e Yinon³².

Quando analisamos os trabalhos descritos para o nitrato de sódio (NaNO₃), Zhao e Yinon³⁷ descreveram *clusters* de fórmula geral [(NaNO₃)_nNO₃]⁻ através de análise por ESI(-)-MS de baixa resolução utilizando uma solução 1 mmol⁻¹. O perfil apresentado exibiu íons que, de acordo com os autores, apresentavam fórmula geral com valores de n entre 1 e 11. Este resultado também foi descrito por Sigman e Armstrong posteriormente³⁸.

Neste mesmo estudo, os autores descreveram também o comportamento de uma solução de nitrato de potássio por ESI(-)-MS. O comportamento é idêntico ao apresentado pelo nitrato de sódio, formando uma série de *clusters* de fórmula geral [(KNO₃)_nNO₃]⁻.

No entanto, para cátions como magnésio e cálcio, comumente encontrados, não existem avaliações a respeito do perfil apresentado por ESI(-)-MS. Como

apresentado no Capítulo 1, tais sais são empregados na fabricação de explosivos e influenciam nas análises deste tipo.

Nesse contexto, ainda que alguns sais tenham sido caracterizados por ESI(-)-MS, ainda restam perfis desconhecidos. Além disso, as fórmulas atribuídas às séries de *clusters* já estudados foram, em todos os casos, baseadas na massa nominal e experimentos de MS/MS. Apesar de ser uma forma utilizada de elucidação estrutural, é possível obter um resultado mais seguro utilizando-se da massa exata, adquirida através de um analisador de alta resolução.

1.2. Espectrometria de massas de alta resolução e massa exata

De acordo com Gross⁴⁰, não existem definições padronizadas pela comunidade científica da área de espectrometria de massas em relação aos valores limites que diferenciam baixa e alta resolução. No entanto, espectros com resolução superior a 5000 são considerados, em geral, de alta resolução.

O uso mais frequente de análises desse tipo se faz na identificação de fórmulas elementares. Para isso, é necessário determinar a massa exata, ou seja, o valor de massa considerando as massas dos isótopos mais abundantes presentes no íon em questão. Os defeitos de massa, característicos de cada elemento, fazem com que compostos diferentes, porém de massa nominais equivalentes, possam ser diferenciados em razão da diferença na soma dos defeitos de massa dos elementos que os compõem⁴⁰.

Conjuntamente com a fórmula elementar, um erro associado é atribuído levando em consideração o desvio na massa encontrada em relação à massa teórica, denominado erro de massa, atribuído geralmente em partes por milhão. De acordo

⁴⁰Gross, J. H. *Mass Spectrometry – A textbook*. 2004. Springer, Germany.

com a *American Chemical Society*, fórmulas elementares atribuídas com um erro inferior a 5 ppm podem ser utilizadas na confirmação de fórmulas

elementares propostas⁴¹. Da mesma maneira, erros elevados atestam incoerência na fórmula proposta, possibilitando assim eliminar determinadas opções.

Ainda que a determinação da massa exata por um analisador de m/z não dependa diretamente da resolução, estes parâmetros se correlacionam. É possível realizar uma medida de massa exata em resoluções baixas a partir de um composto puro. Nas análises por espectrometria de massas, em geral, essa condição é praticamente impossível. Dessa maneira, existe uma possibilidade considerável de misturas de compostos de mesma massa nominal e composição elementar diferentes. Assim, para a determinação correta e segura da massa exata, faz-se necessário também o uso de analisadores de alta resolução.

2. OBJETIVOS

I. Confirmar, a partir da massa exata, a identificação de *clusters* inorgânicos já descritos em literatura através do uso de espectrometria de massas de alta resolução.

II. Caracterizar *clusters* inorgânicos de sais de nitrato ainda não descritos na literatura a fim de se obter maiores informações em futuros estudos de agentes oxidantes por ESI(-)-MS.

⁴¹Hoffman, E.; Stroobant, V. *Mass Spectrometry – Principles and applications*. 2007. John Wiley & Sons, Estados Unidos.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

Sais de nitrato de 5 diferentes cátions foram selecionados para análise. Nitrato de magnésio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 99% e nitrato de amônio (NH_4NO_3) 98% foram obtidos da Merck. Nitrato de cálcio tetra hidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 98% foi obtido da Vetec Química Fina. Nitrato de potássio (KNO_3) 99% foi obtido da Baker Analysed e nitrato de sódio (NaNO_3) 97% foi obtido da Nuclear. Metanol grau HPLC foi adquirido da Burdick & Jackson (Muskegon, EUA). Soluções estoque foram preparadas para cada sal dissolvendo-se 0,0001 mol em 10 mL de solução metanol/água 50:50 v/v. Desta maneira, a solução estoque preparada apresentava uma concentração teórica de $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Os valores reais de concentração são descritos na **Tabela 1**. As massas teóricas (m) referentes a 0,0001 mol de cada sal foram calculadas a partir da massa molar (MM) e considerando-se a pureza (P) do sal em questão, utilizando-se a **Equação 2**. Os valores reais medidos em balança analítica (m_{medida}) foram utilizados no cálculo da concentração real (C_{real}) utilizando-se ainda, MM, P e o volume do balão utilizado (V), de 0,01 L, conforme **Equação 3**.

$$m(g) = \frac{0,0001 \cdot MM \cdot 100}{P} \quad \text{Equação 2}$$

$$C_{\text{real}}(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{1000}{V} \cdot \frac{\text{massa}_{\text{medida}}}{MM} \cdot \frac{P}{100} \quad \text{Equação 3}$$

Tabela 1. Dados da solução estoque preparada.

Sal	Massa molar ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Massa teórica (g)	Massa medida (g)	Concentração real ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
-----	---	----------------------	---------------------	--

Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	256,02	0,0259	0,0256	9,90
NH ₄ NO ₃	80,02	0,0082	0,0080	9,80
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	235,98	0,0241	0,0236	9,80
KNO ₃	100,95	0,0102	0,0101	9,90
NaNO ₃	84,98	0,0088	0,0085	9,70

Soluções nas concentrações de 1 mmol·L⁻¹ e 0,1 mmol·L⁻¹ foram preparadas a partir de diluições seriadas da solução estoque.

3.2. Métodos

A análise por espectrometria de massas de alta resolução com ESI foi realizada em um sistema Agilent iFunnel LC/MS Q-TOF 6550. Foi injetado 1 µL de solução salina nas 3 concentrações apresentadas conjuntamente com um fluxo de metanol/água 50:50 v/v em vazão de 0,2 mL·min⁻¹, em um modo de análise conhecido como FIA (do inglês, *flow injection analysis*). As soluções foram injetadas em sequência a partir da menos concentrada. Ao término das 3 injeções de um determinado sal, um branco de fase móvel (mistura metanol/água 50:50 v/v) foi injetado para conferência da linha base e verificação de íons residuais que pudessem interferir na análise seguinte. Em todos os casos a fase móvel não apresentou íons residuais à análise interior. As condições utilizadas na fonte foram: gás de nebulização pressurizado em 45 psi, com vazão de 11L·min⁻¹ e temperatura de 290°C. A vazão do gás de cortina (denominado *Sheat Gas*) foi ajustada para 10 L·min⁻¹, a 350°C. A voltagem do capilar utilizada foi de 3kV, e o espectro adquirido na faixa de *m/z* 50 a 1000.

4. RESULTADOS

Os resultados apresentados em alta resolução confirmam as atribuições de baixa resolução já atribuídas na literatura e estabelece as fórmulas *clusters*

atribuídos erroneamente ou ainda não descritos na literatura. Os espectros apresentados, independente do sal analisado, apresentam, em sua maioria, o íon de m/z 210, já atribuído anteriormente ao *cluster* inorgânico entre nitrato e magnésio, como o íon base. Ainda assim, *clusters* característicos de cada sal analisado puderam ser detectados, permitindo a atribuição de suas fórmulas moleculares por meio do valor de massa exata.

Em geral, as fórmulas atribuídas para as séries de íons de cada sal foi feita utilizando-se as soluções $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Tal solução foi escolhida como mais adequada já que nesta concentração, diferentemente da solução $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, os aglomerados iônicos foram visualizados. Apenas para os aglomerados não visualizados na solução $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ foram utilizados os valores de m/z encontrados para a solução mais concentrada, de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Dois íons observados em algumas análises representam contaminantes da fase móvel e estão presentes em alguns espectros mesmo após a subtração do espectro referente à linha base do cromatograma: o íon de m/z 806 e o íon de m/z 956.

4.1. Nitrato de sódio

A análise em alta resolução da solução $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ apresentou apenas o íon de massa 147, relativo a $n = 1$ (**Figura 2**).

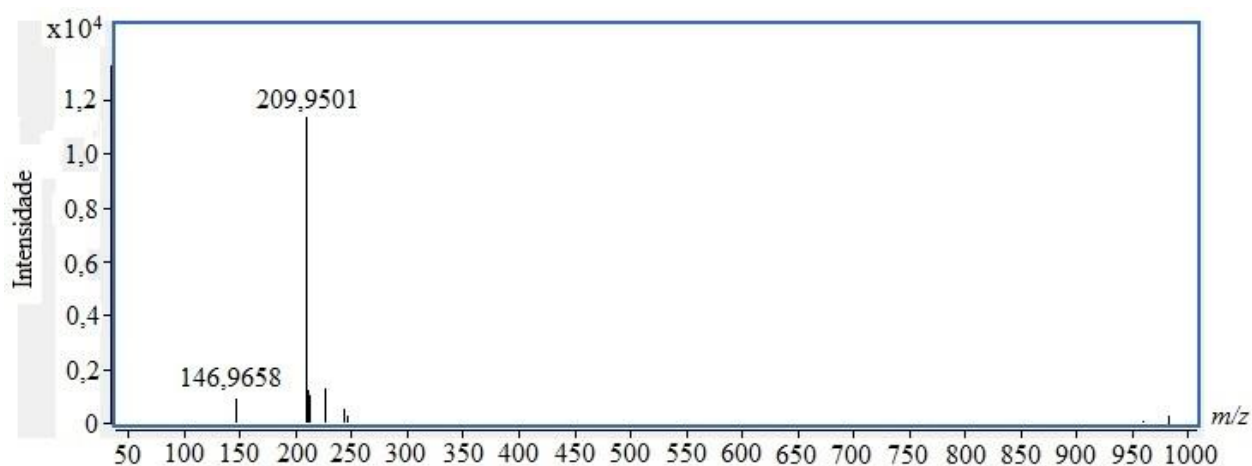


Figura 2. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de NaNO_3 $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Ao aumentarmos a concentração, no entanto, os aglomerados iônicos descritos por Zhao e Yinon³⁷ foram detectados. A **Figura 3** apresenta o espectro obtido ampliado na região inferior. Desta maneira, suas fórmulas elementares foram atribuídas, bem como o erro associado (**Tabela 2**), calculado a partir da equação 3, confirmando a fórmula atribuída pelos autores.

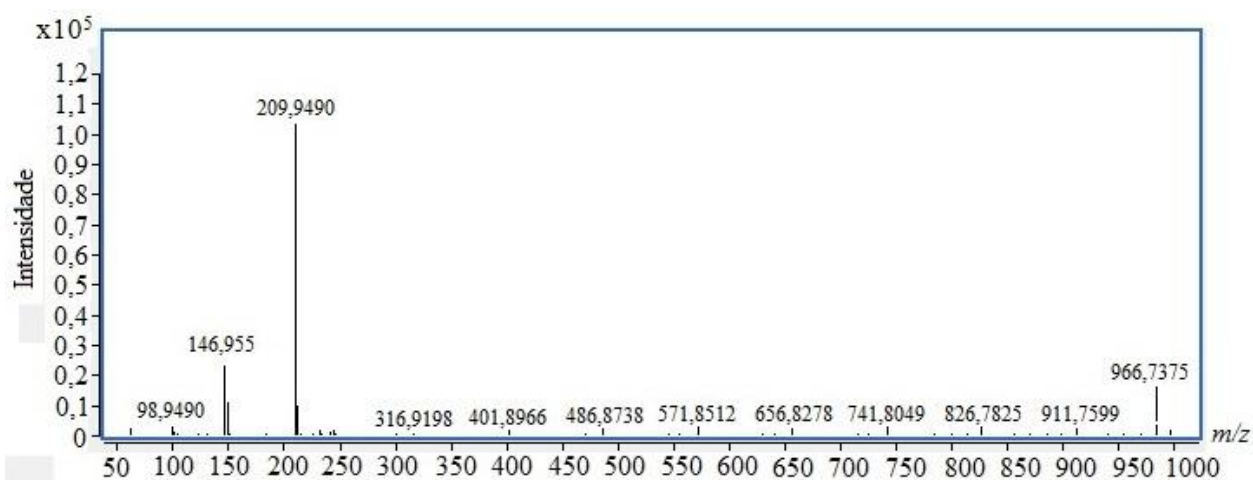


Figura 3. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de NaNO_3 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Tabela 2. Identificação dos *clusters* de fórmula geral $[(\text{NaNO}_3)_n\text{NO}_3]^-$

Valor de n	Fórmula	Massa teórica (Da)	Massa encontrada (Da)	Erro (ppm)
1	NaN_2O_6	146,9654	146,9655	0,68
2	$\text{Na}_2\text{N}_3\text{O}_9$	231,9430	231,9428	-0,86
3	$\text{Na}_3\text{N}_4\text{O}_{12}$	316,9206	316,9198	-2,52
4	$\text{Na}_4\text{N}_5\text{O}_{15}$	401,8982	401,8966	-3,98
5	$\text{Na}_5\text{N}_6\text{O}_{18}$	486,8764	486,8738	-3,30
6	$\text{Na}_6\text{N}_7\text{O}_{21}$	571,8533	571,8512	-3,67

7	$\text{Na}_7\text{N}_8\text{O}_{24}$	656,8309	656,8278	-4,72
8	$\text{Na}_8\text{N}_9\text{O}_{27}$	741,8085	741,8049	-4,85
9	$\text{Na}_9\text{N}_{10}\text{O}_{30}$	826,7861	826,7825	-4,35
10	$\text{Na}_{10}\text{N}_{11}\text{O}_{33}$	911,7637	911,7599	-4,12
11	$\text{Na}_{11}\text{N}_{12}\text{O}_{36}$	966,7413	996,7375	-3,93

A análise da solução $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ apresentou o mesmo resultado da amostra anterior, com um sinal mais intenso devido a maior concentração **(Figura 4)**.

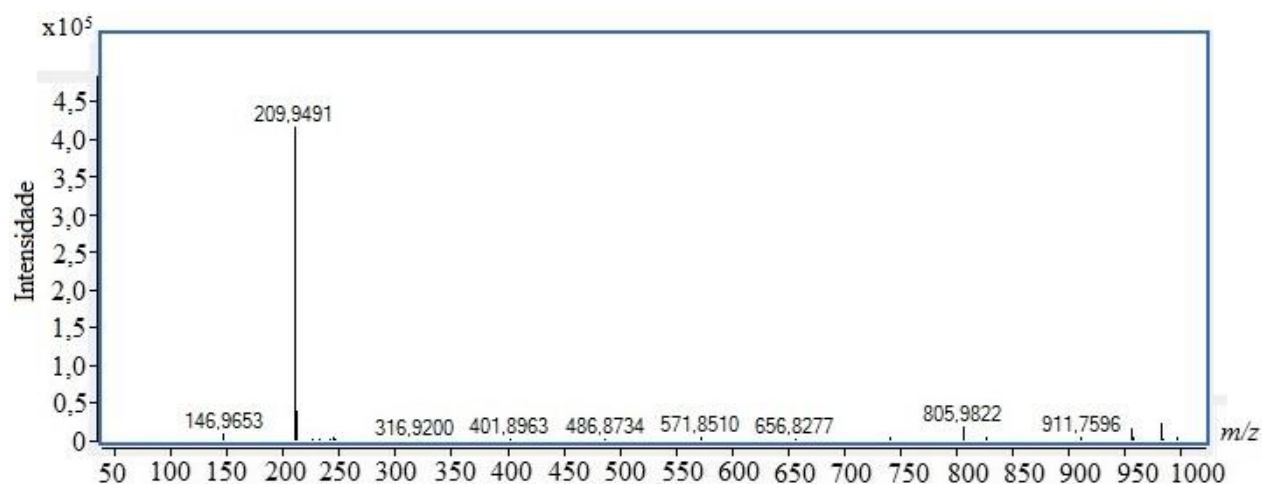


Figura 4. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de NaNO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

4.2 Nitrato de magnésio

Nenhum trabalho descrito em literatura analisa o perfil de *clusters* apresentados por este sal em análises por ESI. Inicialmente, a solução $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ apresentou praticamente apenas o íon 210, referente ao cluster $[(\text{NO}_3)_3 + \text{Mg}]^-$ **(Figura 5)**, já descrito no capítulo anterior.

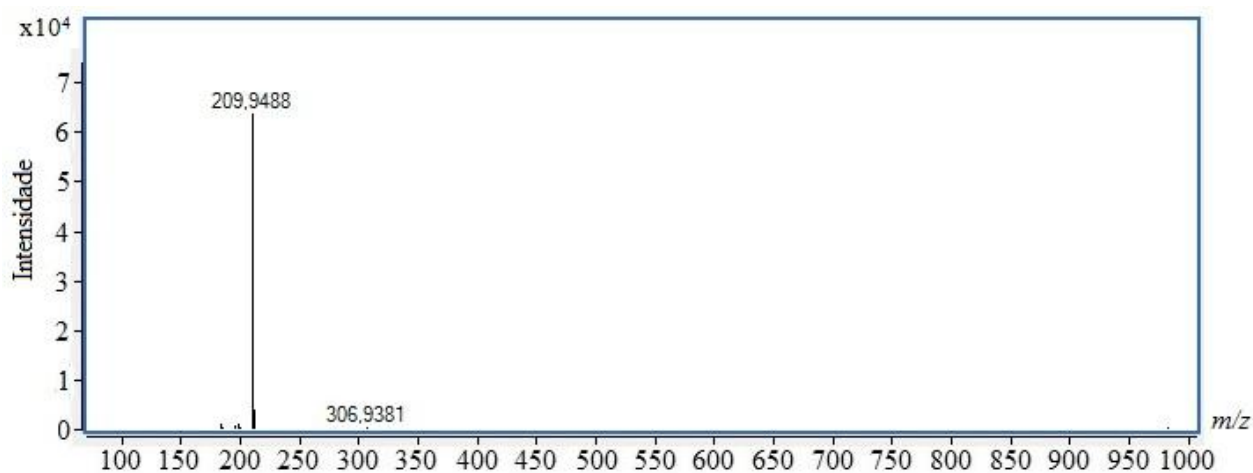


Figura 5. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A solução $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ apresentou o mesmo íon base (**Figura 6**), com maior intensidade. Sua fórmula foi novamente determinada, sendo descrita na **Tabela 3**.

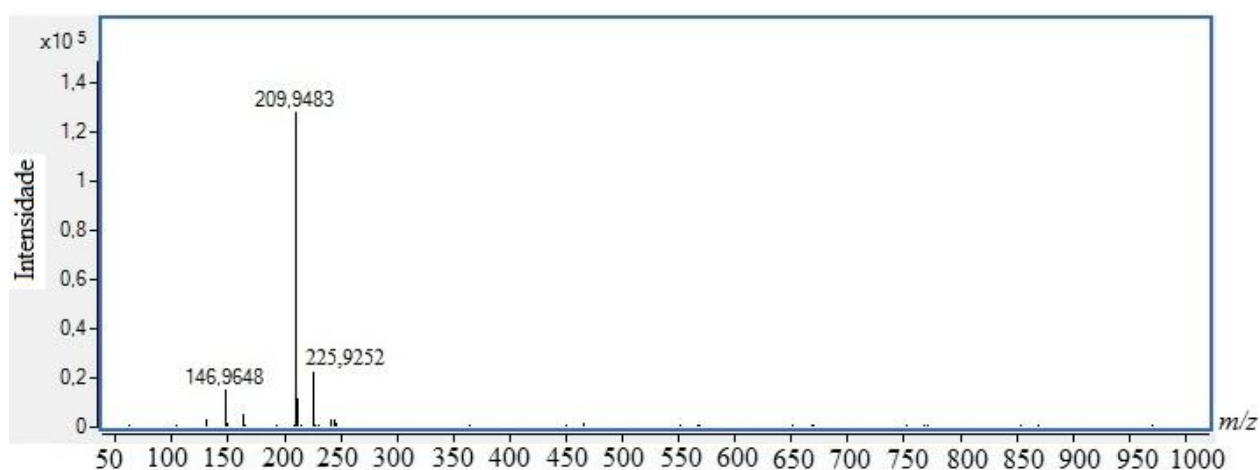


Figura 6. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabela 3. Descrição do *cluster* $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_3]^-$

Fórmula	Massa teórica (Da)	Massa encontrada (Da)	Erro (ppm)
MgN_3O_9	209,9485	209,9483	-0,95

Ao analisarmos uma solução mais concentrada, os íons de magnésio se comportam de maneira similar ao sódio, formando aglomerados iônicos de fórmula geral $\{[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]_n\text{NO}_3\}^-$. No entanto, por possuir número de oxidação 2 – ao passo que o sódio apresenta número de oxidação 1 – a adição de um átomo de magnésio é acompanhada de 2 íons nitrato, aumentando o espaçamento entre os *clusters*. Além disso, apenas os aglomerados para $n = 1$ (m/z 210) e $n = 2$ (m/z 358) possuem intensidade considerável (**Figura 7**). Para valores de $n = 3$ e $n = 4$ o sinal no espectro possui uma intensidade baixa – aproximadamente 0,25% (**Figura 8a**) e 0,50% (**Figura 8b**) de abundância relativa, respectivamente. No entanto, o perfil isotópico característico ao magnésio ainda pode ser verificado. Os dados são apresentados na **Tabela 4**.

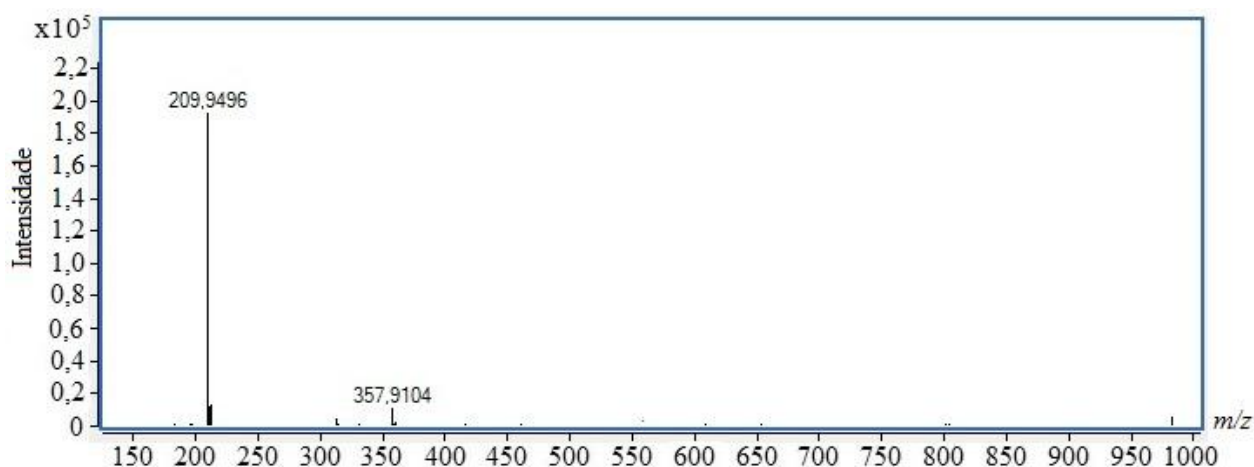
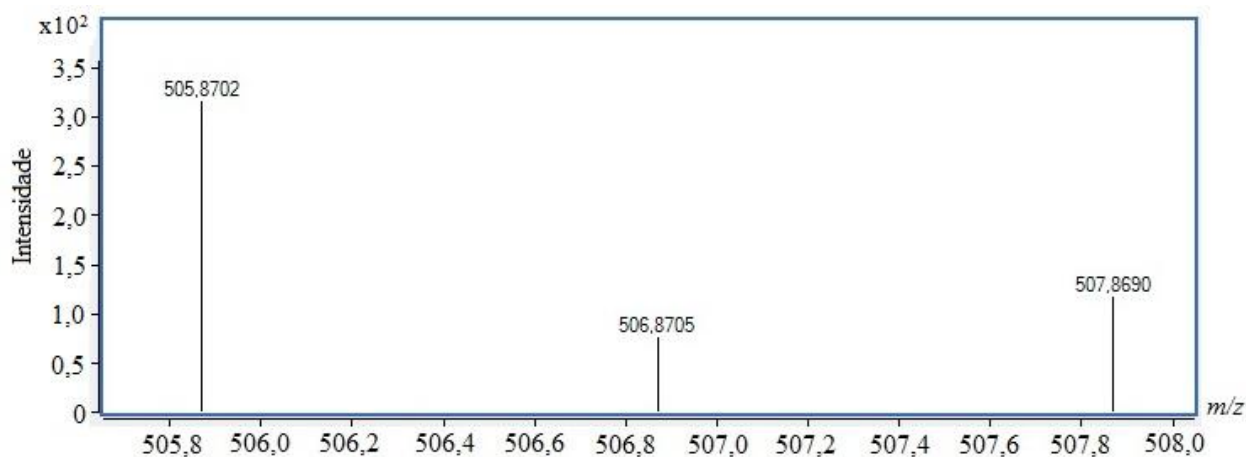


Figura 7. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.



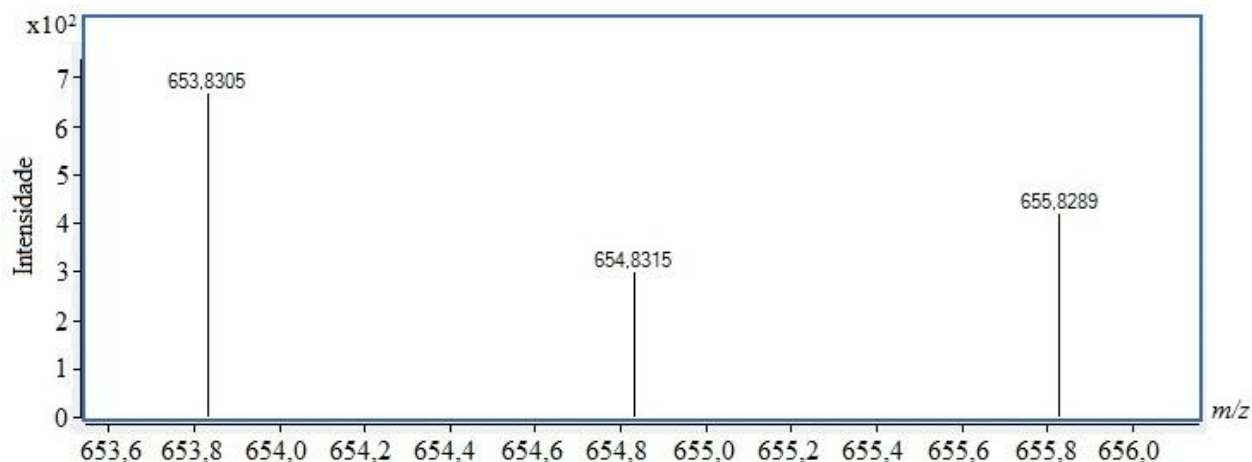
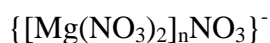


Figura 8. Padrões isotópicos dos *clusters* de magnésio de fórmula $\{[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]_n\text{NO}_3\}^-$ para (a) $n=3$ e (b) $n=4$

Tabela 4. Identificação dos *clusters* de nitrato de magnésio de fórmula geral



Valor de n	Fórmula	Massa teórica (Da)	Massa encontrada (Da)	Erro (ppm)
2	$\text{Mg}_2\text{N}_5\text{O}_{15}$	357,9092	357,9104	3,35
3	$\text{Mg}_3\text{N}_7\text{O}_{21}$	505,8699	505,8703	0,79
4	$\text{Mg}_4\text{N}_9\text{O}_{15}$	653,8306	653,8305	-0,15

4.3. Nitrato de cálcio

Assim como para o nitrato de magnésio, o perfil característico por ESI(-)-MS ainda não havia sido descrito. O resultado obtido para a amostra de perícia analisada (ver capítulo 1; seção 4.3, tabela 2) identificou a presença de um íon formado por um íon cálcio e três íons nitrato, de m/z 226, além de uma série de *clusters* com átomos de sódio, de fórmula geral $[(\text{NaNO}_3)_n(\text{NO}_3)_3\text{Ca}]^-$.

A análise da solução $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, apresentou íon de m/z 226, porém nenhum *cluster* de cálcio e sódio foi encontrado. (**Figura 9**).

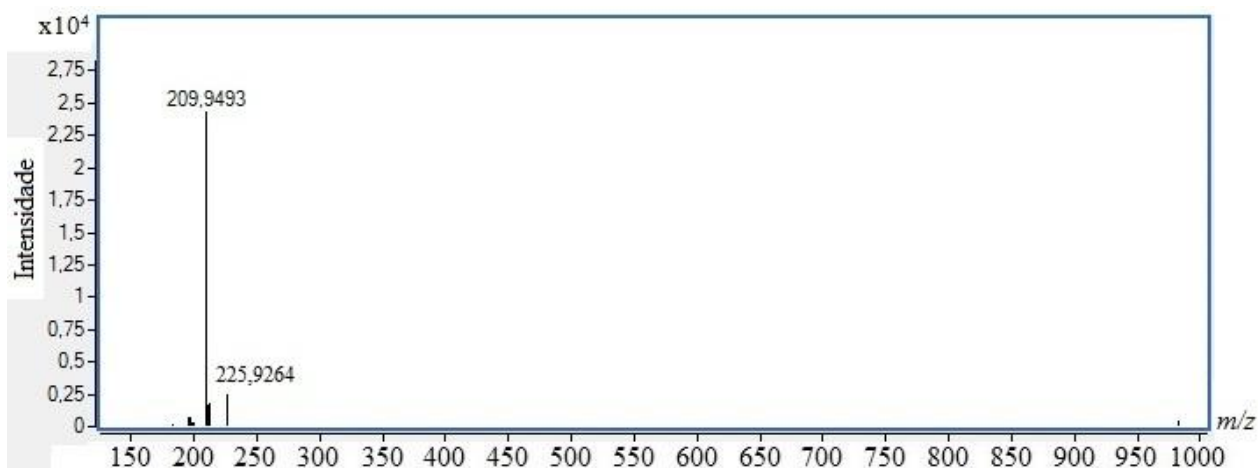


Figura 9. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

No entanto, para a solução de concentração $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ foi possível verificar, além do aumento de intensidade do íon de m/z 226 devido à maior concentração, três íons aparecem com baixa intensidade, de m/z 390, 554 e 718 (**Figura 10**). Seguindo a mesma lógica utilizada para prever os íons de magnésio, íons de cálcio de fórmula geral $\{[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_n\text{NO}_3\}^-$ devem ser esperados. Tais íons representam esses *clusters* e foram encontrados para um valor máximo de $n=4$. Suas fórmulas são descritas na (**Tabela 5**).

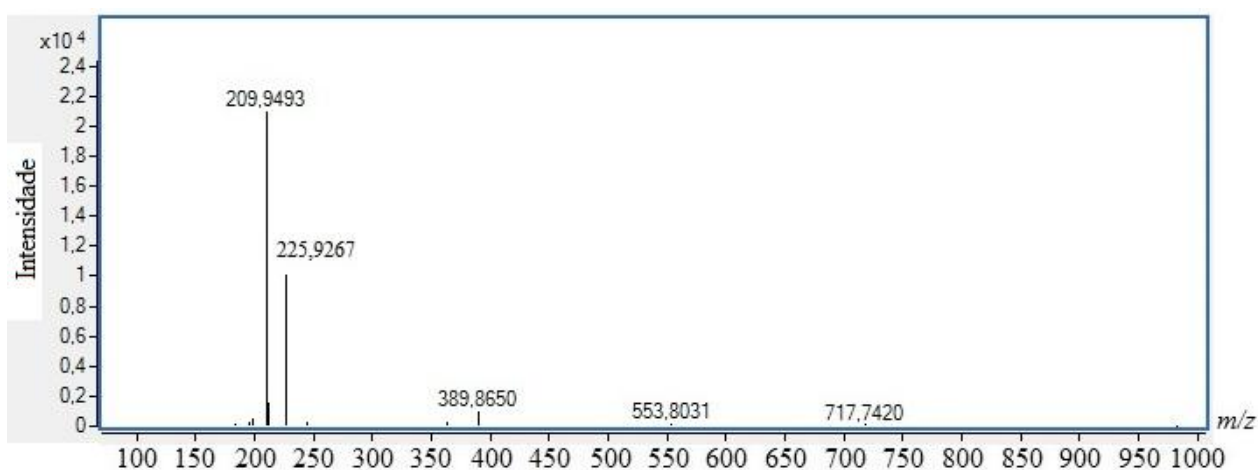
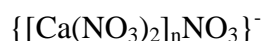


Figura 10. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabela 5. Identificação dos *clusters* de nitrato de cálcio de fórmula geral



Valor de n	Fórmula	Massa teórica (Da)	Massa encontrada (Da)	Erro (ppm)
1	CaN ₃ O ₉	225,9260	225,9267	3,01
2	Ca ₂ N ₅ O ₁₅	389,8643	389,8650	1,79
3	Ca ₃ N ₇ O ₂₁	553,8025	553,8031	1,08
4	Ca ₄ N ₉ O ₂₇	717,7407	717,7420	1,81

Com a análise da solução 10 mmol·L⁻¹ (**Figura 11**), ao aumentarmos novamente a concentração e a disponibilidade de íons cálcio e nitrato, a intensidade dos *clusters* aumenta e um novo aglomerado, para n=5 aparece no espectro, conforme descrito na **Tabela 6**.

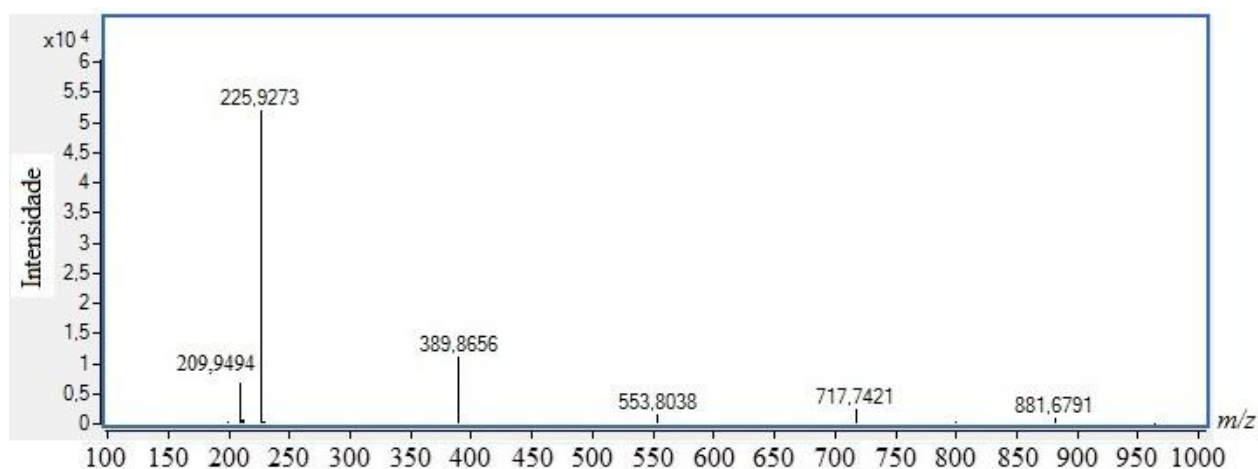


Figura 11. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de Ca(NO₃)₂ 10 mmol·L⁻¹.

Tabela 6. Identificação do *cluster* de nitrato de cálcio de fórmula geral {[Ca(NO₃)₂]₅NO₃}⁻.

Fórmula	Massa teórica (Da)	Massa encontrada (Da)	Erro (ppm)
---------	--------------------	-----------------------	------------

$\text{Ca}_5\text{N}_{11}\text{O}_{33}$	881,6790	881,6791	0,11
---	----------	----------	------

4.4. Nitrato de amônio

Zhao e Yinon³², ao caracterizarem o nitrato de amônio utilizando um analisador de baixa resolução e ESI, encontraram seis principais íons (**Tabela 7**). O íon de m/z 62 foi atribuído corretamente como o íon nitrato. No entanto, a atribuição feita ao íon de m/z 210 é errônea, como demonstrado anteriormente, e se trata do cluster de fórmula mínima MgN_3O_9 . Os íons de m/z 226, 311 e 396 também possuem atribuição errônea. Apesar desta análise não apresentar os íons de m/z 311 e 396, a análise de explosivo ANFO coletado em perícia (ver Capítulo 1; seção 4,4; tabela 2) revelou que tais íons fazem parte da série $[(\text{NaNO}_3)_n(\text{NO}_3)_3\text{Ca}]^-$, para $n=1$ e 2 , respectivamente. O íon de m/z 226 já foi identificado anteriormente (seção 4.3) e é formado, na verdade, a partir de íons cálcio e nitrato. O íon de m/z 244 não foi detectado nas análises realizadas.

Tabela 7. Íons identificados pela análise da solução de NH_4NO_3 $1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ³²

m/z	Fórmula
62	$[\text{NO}_3]^-$
210	$[\text{NO}_3 + 2\text{HNO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}]^-$
226	$[\text{NO}_3 + 2\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}]^-$
244	$[\text{NO}_3 + 2\text{NO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}]^-$
311	$[2\text{NO}_3 + 2\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}]^-$
396	$[3\text{NO}_3 + 2\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}]^-$

Ao analisar comparativamente as massas exatas das fórmulas moleculares atribuídas aos íons pelos autores e as fórmulas elementares atribuídas através do

uso de uma análise de alta resolução, verificamos um erro muito além do obtido e aceito, corroborando as novas atribuições feitas (**Tabela 8**).

Tabela 8. Comparação dos valores experimentais e das fórmulas atribuídas por Zhao e Yinon³²

<i>m/z</i>	Fórmula descrita	<i>m/z</i> descrita	<i>m/z</i> encontrada experimentalment e	Erro (ppm)
210	[NO ₃ + 2HNO ₂ + 3H ₂ O] ⁻	210,0210	209,9486	-344
226	[NO ₃ + 2NO ₂ + 4H ₂ O] ⁻	226,0159	225,9267	-395
311	[2NO ₃ + 2NO ₂ + 4H ₂ O + Na] ⁻	310,9935	310,9042 ^a	-287
396	[3NO ₃ + 2NO ₂ + 4H ₂ O + Na] ⁻	395,9711	395,8819 ^a	-225

a – dados retirados da Tabela 2 da Seção 4.3 do Capítulo 1.

O espectro obtido para a solução 0,1 mmol·L⁻¹ apresentou, dentre os íons descritos por Zhao e Yinon³², apenas os íons de *m/z* 210 e 226 (**Figura 12**). Dois íons, de *m/z* 196 e 198, não presentes em nenhuma análise anterior foram detectados, porém sua fórmula elementar não pode ser atribuída pelo software do equipamento.

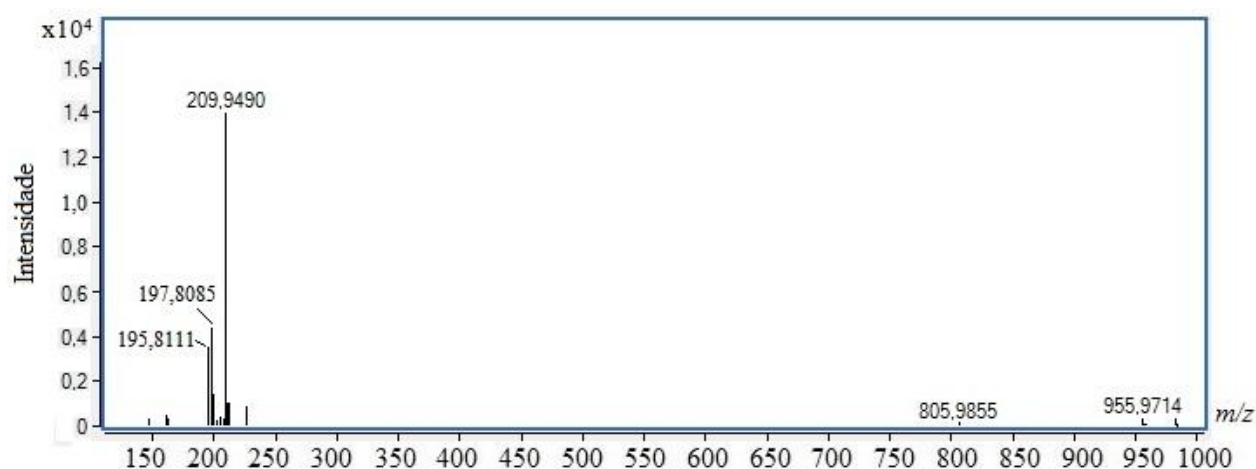


Figura 12. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de NH₄NO₃ 0,1 mmolL⁻¹.

Aumentando-se a concentração da solução para $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (**Figura 13a**) ou $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (**Figura 13b**), alguns *clusters* já identificados como séries do íon sódio são detectados, porém nenhum *cluster* diferente, pertencente exclusivamente ao nitrato de amônio, foi detectado.

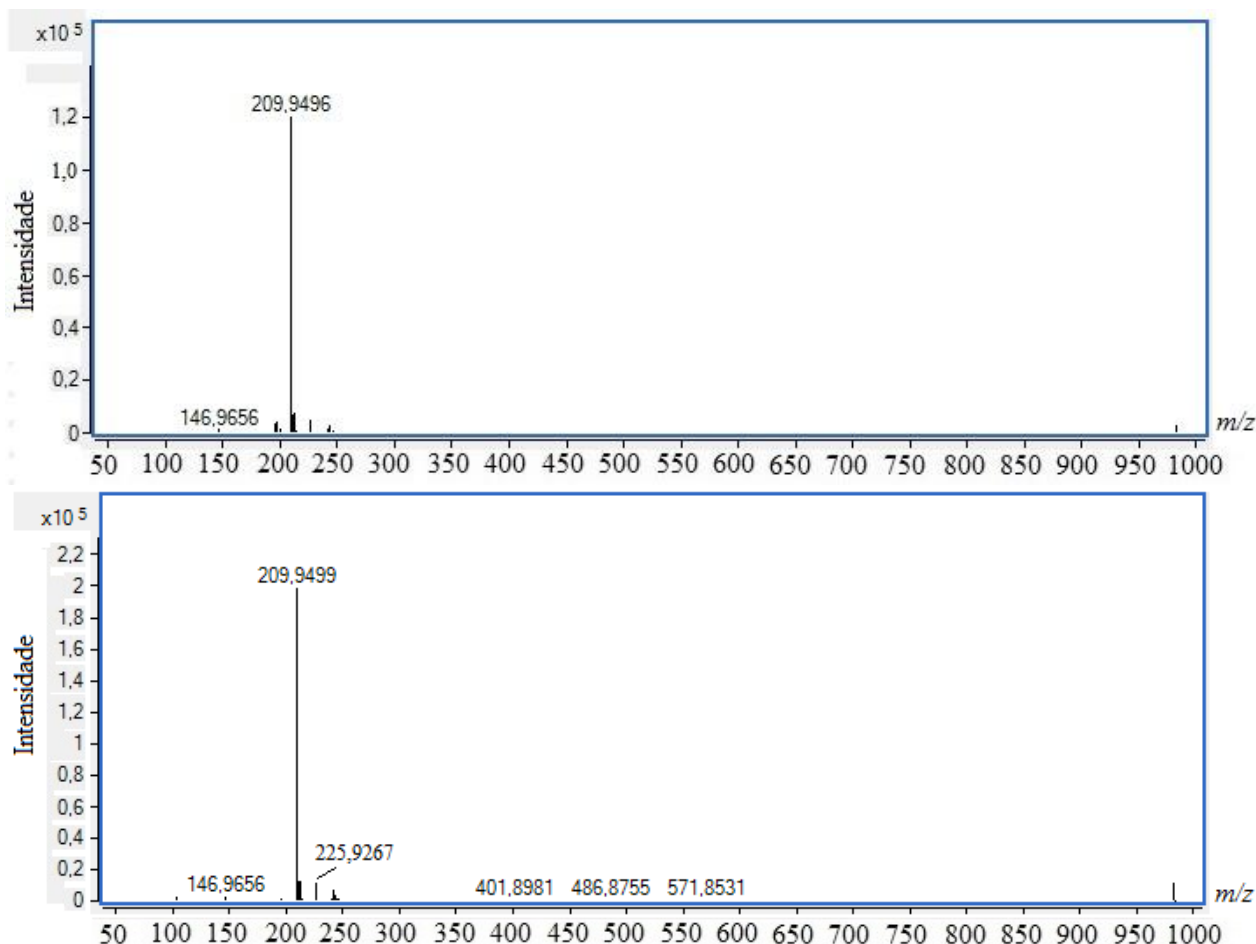


Figura 13. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de NH_4NO_3 **(a)** $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e **(b)** $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Na tentativa de se detectar os íons de m/z 125 e 188, a solução $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ foi injetada também alterando-se os valores de ambas as temperaturas do gás de nebulização e do gás cortina para $150 \text{ }^\circ\text{C}$, valor mínimo permitido pelo equipamento. O espectro (**Figura 14**) apresentou um íon de m/z 125 de intensidade muito baixa e teve sua fórmula elementar atribuída. No entanto, nenhum íon de m/z 188 foi detectado. O resultado está descrito na **tabela 9**.

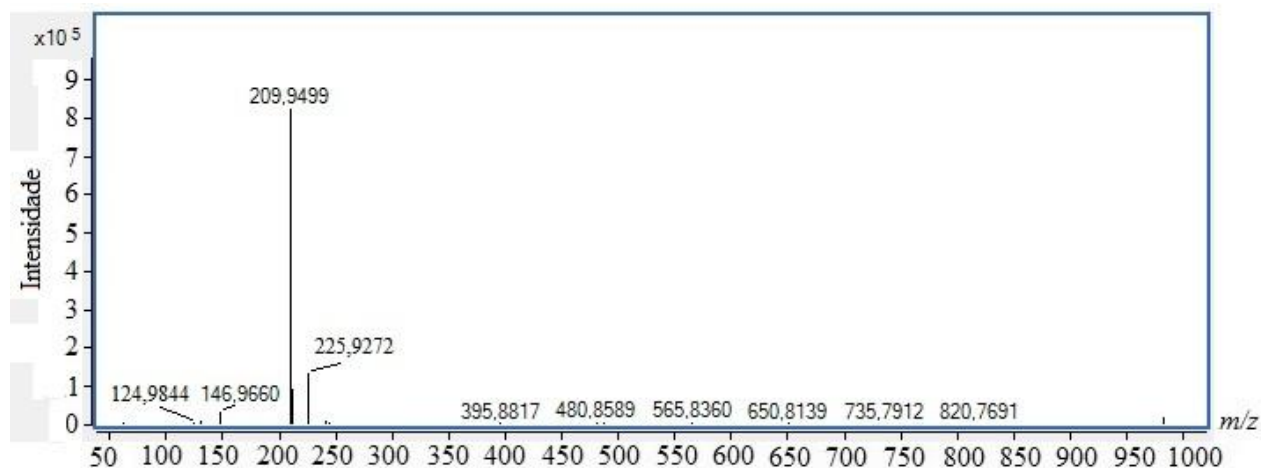


Figura 14. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de NH_4NO_3 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ com temperaturas do gás de nebulização e do gás de cortina em 150°C .

Tabela 9. Desvio de massa encontrado para o íon de m/z 125.

m/z	Fórmula descrita	m/z descrita	m/z encontrada experimentalment e	Erro (ppm)
125	$[(\text{HNO}_3)_n\text{NO}_3]^-$	124,9835	124,9844	7,2

O erro encontrado é um pouco superior ao aceitável, não sendo possível chegar a uma conclusão precisa da identidade deste íon.

4.5. Nitrato de potássio

O espectro apresentado por Sigman e Armstrong³⁸ continha íons da série $[(\text{KNO}_3)_n\text{NO}_3]^-$ com valores de n entre 1 e 9. A detecção desta série não foi possível através da análise da solução $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (**Figura 15a**) ou da solução $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (**Figura 15b**). Ambas apresentaram apenas três íons, referentes aos *clusters* de outros cátions já identificados.

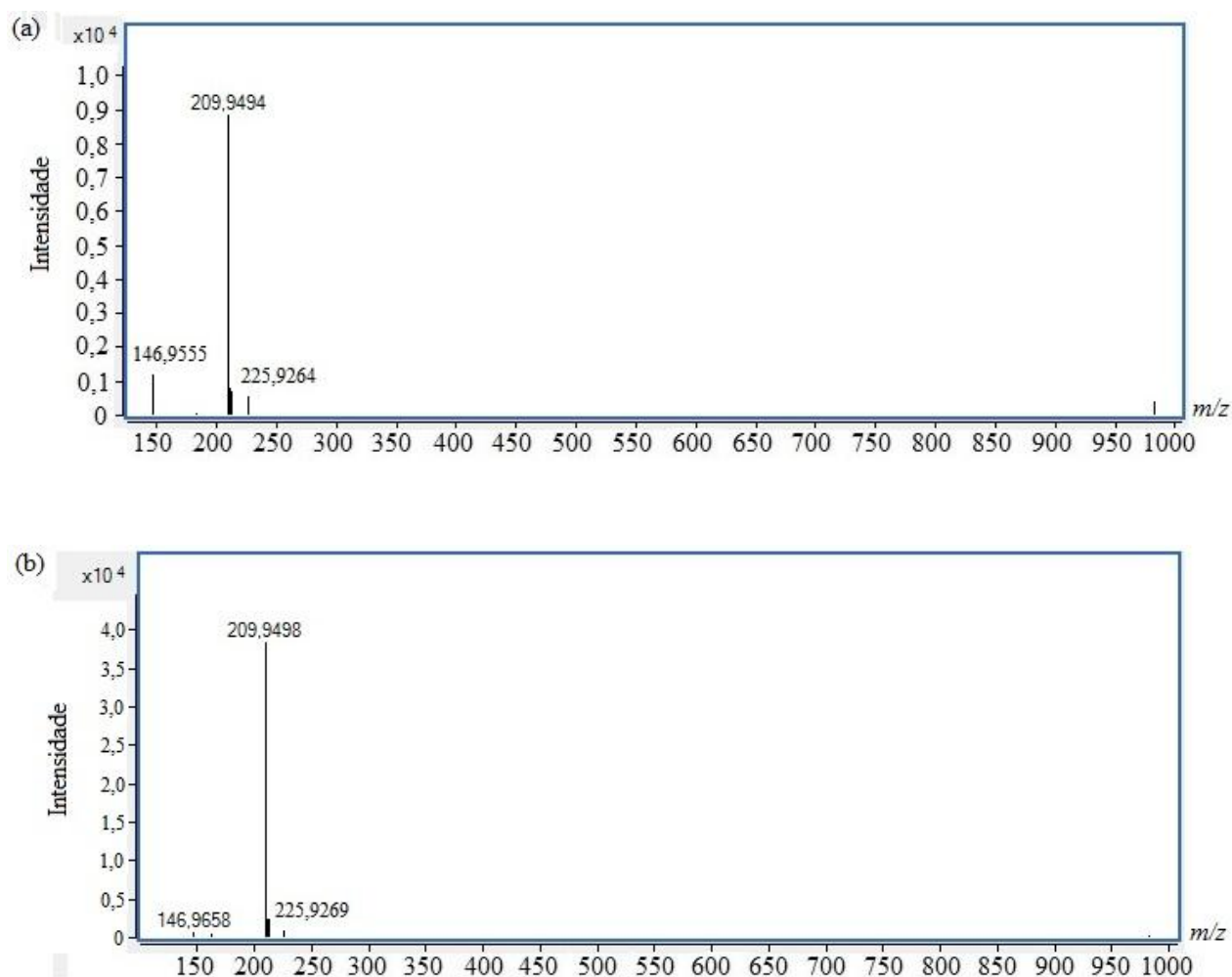


Figura 15. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de KNO₃ **(a)** 0,1 mmol·L⁻¹ e **(b)** 1 mmol·L⁻¹.

Somente na concentração de 10 mmol·L⁻¹ (**Figura 16**) os aglomerados descritos por Sigman e Armstrong³⁸ puderam ser identificados. Os resultados obtidos estão compilados na **Tabela 10**.

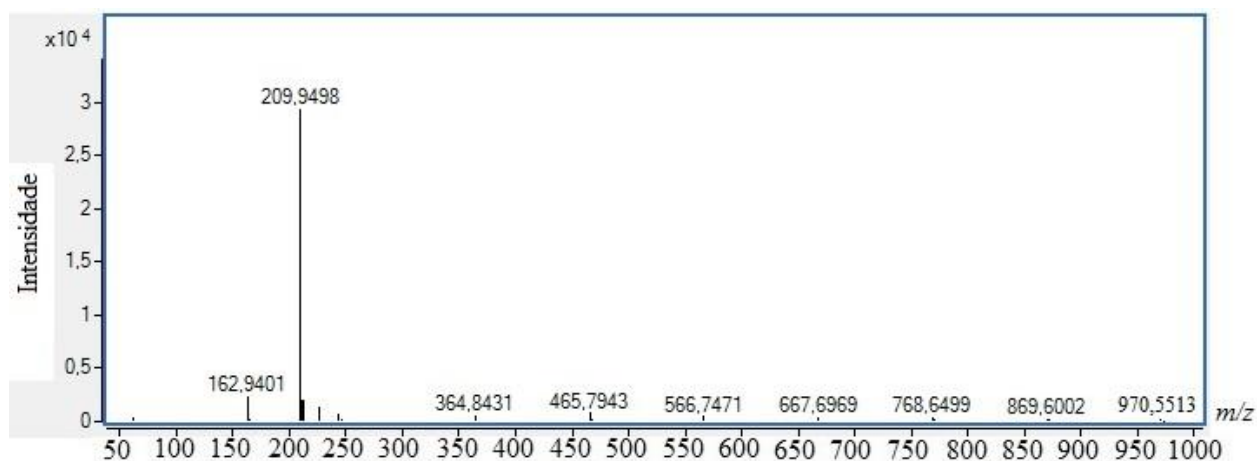


Figura 16. ESI(-)-QTOF-MS obtido a partir da solução de KNO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabela 10. Identificação dos *clusters* de nitrato de cálcio de fórmula geral $[(\text{KNO}_3)_n\text{NO}_3]^-$

Valor de n	Fórmula	Massa teórica (Da)	Massa encontrada (Da)	Erro (ppm)
1	KN_2O_6	162,9393	162,9401	4,91
2	$\text{K}_2\text{N}_3\text{O}_9$	263,8909	Não detectado	Não calculado
3	$\text{K}_3\text{N}_4\text{O}_{12}$	364,8424	364,8431	1,92
4	$\text{K}_4\text{N}_5\text{O}_{15}$	465,7939	465,7943	0,86
5	$\text{K}_5\text{N}_6\text{O}_{18}$	566,7454	566,7471	3,00
6	$\text{K}_6\text{N}_7\text{O}_{21}$	667,6970	667,6969	-0,15
7	$\text{K}_7\text{N}_8\text{O}_{24}$	768,6485	768,6499	1,82
8	$\text{K}_8\text{N}_9\text{O}_{27}$	869,6000	869,6002	0,23
9	$\text{K}_9\text{N}_{10}\text{O}_{30}$	970,5516	970,5513	0,31

5. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados demonstram a importância de uma caracterização inicial através de uma análise de alta resolução, capaz de fornecer a massa exata de determinado íon e permitindo assim sua identificação com confiança mínima. No caso dos íons identificados anteriormente para o NA, esse tipo de análise permitiu corrigir uma atribuição errônea.

Além disso, novos íons detectados e não descritos anteriormente em análises de sais de nitrato por ESI(-)-MS puderam ter sua estrutura atribuída com erro inferior a 5 ppm, possibilitando novas informações em termos de detecção destes oxidantes inorgânicos.

Por fim, a análise utilizando espectrometria de massas de alta resolução teve caráter confirmatório, detectando séries iônicas descritas anteriormente e atribuindo fórmulas idênticas às obtidas utilizando-se analisadores de baixa resolução, análises estruturais como MS/MS e deslocamento com isótopos marcados para atribuir uma fórmula lógica.