

Montagem, iniciação e análise pós-detonação de artefato explosivo improvisado empregando TATP

J. C. Gandin ^{*a}, E. Merino ^b

^a *Comissão de Bombas e Explosivos da Polícia Científica do Paraná, Curitiba (PR), Brasil*

^b *Laboratório de Ciências Químicas e Biológicas da Polícia Científica do Paraná, Curitiba (PR), Brasil*

*Endereço de e-mail para correspondência: jerry.gandin@policiacientifica.pr.gov.br Tel.: +55-41-99638-6736

Recebido em 19/02/2021; Revisado em 06/11/2022; Aceito em 01/12/2022

Resumo

Embora ainda pouco frequente, o uso de explosivos caseiros para a prática de crimes no Brasil tem aumentado. Dentre tais explosivos o TATP merece especial destaque pela facilidade de produção, iniciação (explosivo primário) e elevada brisância (equivalente a 0,88 do TNT). Por esse motivo, os Peritos Criminais e Polícias Científicas do país precisam estar preparados para analisar traços de explosivos caseiros, como o TATP, contidos em fragmentos de material detonado. Neste trabalho, cerca de 20 g de TATP foram sintetizados e cerca de 10 g utilizados na confecção de uma “carteira-bomba”, análogo a um artefato utilizado em um evento criminoso real em Curitiba, explodido defronte um dos principais pontos turísticos da cidade. A “carteira-bomba” foi detonada sendo que fragmentos do objeto e do solo no epicentro da explosão foram recolhidos, deixados expostos em ambiente aberto e analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), através da técnica do *headspace*, sem pré-processamento, em intervalos de 3, 5 e 7 h após a explosão. Em todas as amostras foram encontrados traços de TATP evidenciados por picos de boa intensidade e resolução.

Palavras-Chave: TATP; Pós-detonação; Análise de traços; Análise de explosivos; Peróxidos orgânicos.

Abstract

Although still infrequent, the use of homemade explosives to commit crimes in Brazil has increased. Among these explosives, TATP deserves special mention for the ease of production, initiation (primary explosive) and high brisance (equivalent to 0.88 of TNT). For this reason, Brazilian criminal experts and ours Scientific Polices need to be prepared to analyze traces of homemade explosives, such as TATP, contained in fragments of detonated material. In this work, about 20 g of TATP was synthesized and about 10 g was used in the construction of a "wallet-bomb", like an improvised explosive device used in a real criminal event in Curitiba, exploded in front of one of the main tourist points of the city. The "wallet-bomb" was detonated and these debris together with some soil from explosion epicenter were collected. These materials were left exposed in open environment and analyzed by gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS), using the headspace technique, without pre-processing, at intervals of 3, 5 and 7 h after the explosion. In all samples, traces of TATP were found, evidenced by the peak of good intensity and resolution.

Keywords: TATP; Post-blast; Trace analysis; Explosive analysis; Organic peroxides.

1. INTRODUÇÃO

TATP é a sigla inglesa para *Triacetone Triperoxide*, ou seja, triperóxido de triacetona. Trata-se de um peróxido orgânico descoberto em 1895 pelo químico alemão Richard Wolffenstein (1864-1926), com propriedade explosiva, pressão de vapor relativamente elevada e extremamente sensível a iniciação por calor, atrito ou impacto quando seco. Por sua sensibilidade, não possui utilização como explosivo comercial ou militar, entretanto

é frequentemente empregado por organizações paramilitares e tropas não-convencionais devido à facilidade de produção a partir de insumos acessíveis. No Oriente Médio, o TATP é conhecido como *Mother of Satan* e costuma ser o explosivo de escolha para as vestes explosivas de homens-bomba, pois, além das características citadas anteriormente, esse explosivo possui detecção mais difícil (por não se tratar de composto nitrogenado) e uma brisância muito elevada (equivalente a 0,88 do TNT). Quimicamente, TATP (Figura 1) possui

massa molecular de 222,24 g/mol e é apresentado sob uma forma trimérica sintetizado a partir do peróxido de hidrogênio concentrado e da propanona em meio ácido para promover a adição nucleofílica (Figura 2).

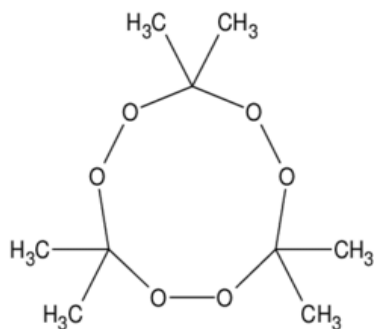


Figura 1. TATP.

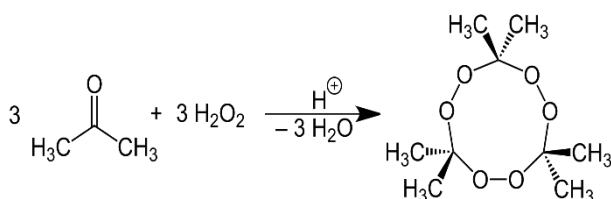


Figura 2. Síntese do TATP.

Durante a catálise, dependendo das condições do meio reacional, pode-se formar a forma dimérica, conhecida como DADP [1] (Figura 3), a qual é considerada mais volátil e instável que o TATP.

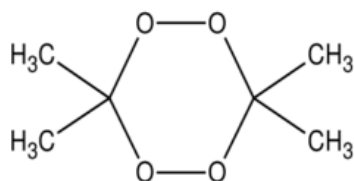


Figura 3: DADP.

Por esse motivo, recomenda-se a utilização de quantidades não excessivas de catalisador ácido e a manutenção da temperatura do meio reacional abaixo de 20°C para obtenção do TATP. Esse explosivo apresenta ponto de fusão de aproximadamente 98°C e, frequentemente, sofre decomposição antes de entrar em ebulição. Apresenta odor análogo aos dos terpenos, densidade de 1,22 g/cm³, é insolúvel em água e solúvel em tolueno, clorofórmio, acetona, diclorometano e metanol.

No Brasil, embora ainda seja de uso pouco frequente, as forças de segurança pública já se depararam com algumas ocorrências envolvendo seu uso [2]. Em Curitiba,

no dia 6 de dezembro de 2019, a Polícia Científica do Paraná foi acionada a para atender uma ocorrência de explosão de uma “carteira-bomba” abandonada na via pública defronte o Jardim Botânico [3], um dos pontos turísticos mais famosos da cidade. A explosão deixou ferida uma senhora de 53 anos de idade que tentou manuseá-la. O exame pericial indicou que se tratava de um artefato explosivo improvisado com sistema de acionamento eletroeletrônico, entretanto não foram identificados vestígios fuliginosos ou algum outro elemento que indicasse a natureza do explosivo utilizado. Por esse motivo, fragmentos da carteira coletados pelos peritos no local da explosão foram encaminhados ao Instituto Nacional de Criminalística (INC) em Brasília-DF para análises mais específicas (em LC-MS/MS), obtendo resultado positivo para TATP.

Considerando o fato relatado, o presente trabalho teve por objetivo a simulação de um atentado análogo ao caso real citado anteriormente (envolvendo uma “carteira-bomba”), empregando acionamento elétrico remoto e TATP como carga explosiva principal. Após a detonação, fragmentos do artefato explosivo improvisado e amostras do solo adjacente ao local da explosão foram coletados e submetidos à análise experimental no Laboratório de Química Forense da Polícia Científica do Paraná. Foi empregado para análise um cromatógrafo gasoso Agilent 7890A acoplado a um espectrômetro de massas Agilent 5975C Inert XL MSD quadrupolo, através da amostragem por *headspace* sem pré-processamento. Os resultados foram avaliados em função do tempo decorrido desde a explosão, com os vestígios sendo deixados em ambiente aberto, não embalados, com o intuito de verificar se a sensibilidade do método de análise instrumental proposto seria suficiente para identificar a presença de traços de TATP nos vestígios coletados.

2. MATERIAS E MÉTODOS

2.1 Preparo do TATP

Cuidado: TATP é um explosivo primário bastante sensível à fricção, impacto, descarga elétrica e chama (mesmo quando úmido). Devido a inúmeros acidentes relatados na literatura, não é aconselhável sua síntese e manipulação por pessoas inexperientes no manejo de explosivos primários.

Em temperatura ambiente de 19,2 °C ± 0,4 °C e umidade relativa do ar de 60,9 % ± 4,8 %, foi misturado 51 ml (aproximadamente 0,5 mol) de peróxido de hidrogênio 30 %, com 30 mL ± 0,2 mL de propanona (aproximadamente 0,4 mol) em um frasco de Erlenmeyer de 300 mL. Os elementos foram adicionados lentamente, de forma que a temperatura do meio reacional não extrapolasse 30 °C ± 0,4 °C. O meio reacional foi refrigerado a 0 °C ± 0,4 °C e adicionado 8 mL ± 0,2 mL de

ácido clorídrico PA (37 %, $d = 1,18 \text{ g/mL}$, aproximadamente 0,1 mol) lentamente e sob agitação, de forma que a temperatura permanecesse inferior a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. A solução foi deixada em repouso a temperatura ambiente por 29 h, formando um volumoso precipitado cristalino de cor branca.

Com temperatura ambiente de $20,1 \text{ }^\circ \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $75,5 \% \pm 4,8 \%$, esse precipitado foi filtrado em um funil de Büchner, lavado com $100 \text{ mL} \pm 0,2 \text{ mL}$ de água destilada, $100 \text{ mL} \pm 0,2 \text{ mL}$ de solução de $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ a 2,5 % m/v e novamente por $100 \text{ mL} \pm 0,2 \text{ mL}$ de água destilada para remover o ácido clorídrico. O filtrado foi seco a temperatura ambiente por 43 h e pesado em balança analítica, obtendo-se o valor de $21,7 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$ (rendimento da reação de 71,6 %).



Figura 4. TATP sintetizado depois de seco

Grânulos do TATP sintetizado foram transferidos para dois tubos de vidro para análise em CG-EM por *headspace* e empregados como padrão para TATP. Um terceiro tubo contendo pequena quantidade de algodão foi utilizado como branco.

2.2 Montagem da “carteira-bomba”

Foi utilizada uma carteira de couro de cor marrom, usada, na qual foi adicionada 10 g de TATP seco no interior de um dos compartimentos plásticos para acondicionamento de documentos.



Figura 5. Carteira de couro com a carga de 10 g de TATP em seu interior.

A carteira com a carga explosiva totalizou uma massa de $124,731 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$. A carga explosiva foi acoplada a um *squib* para possibilitar a iniciação elétrica do dispositivo de forma remota e segura.



Figura 6. Carteira devidamente montada com a carga explosiva e evidenciando o cabo bifilar do *squib* para iniciação elétrica

2.3 Detonação da carteira e varredura da cena

A carteira foi disposta sobre gramado do pátio interno da sede Tarumã da Polícia Científica do Paraná, em Curitiba, no período do dia, com chuva leve. Foi conectado um cabo bifilar com 20 m de comprimento no *squib* que estava inserido na carga principal, para permitir acionamento do dispositivo por meio elétrico de forma segura. O fornecimento da corrente elétrica para deflagração do *squib* foi realizada por um explosor de descarga capacitiva montado pelo próprio autor principal, visando evitar falhas de iniciação da carga explosiva.



Figura 7. “Carteira-bomba” conectada ao explosor e disposta sobre o solo.

Após detonação, foi realizado um levantamento de local de explosão padrão, marcando a posição final dos vestígios maiores e identificando o epicentro da explosão para posterior coleta de elementos para os ensaios de identificação do explosivo utilizado.



Figura 8. Disposição dos fragmentos maiores da carteira encontrados após a detonação em torno do epicentro.



Figura 9. Epicentro da explosão (região onde repousava a carteira momentos antes da detonação).

Após o levantamento do local foram coletados os vestígios relacionados a explosão em sacos plásticos e levados para o Laboratório de Química Forense da Polícia Científica do Paraná, onde fragmentos da carteira bem como amostras de solo do epicentro, foram deixados

dispostos sobre uma bancada com tampo de vidro sem qualquer tipo de acondicionamento.



Figura 10. Fragmentos da carteira coletados após a explosão para realização dos ensaios analíticos.

2.4 Análise instrumental das amostras

Além de amostras do explosivo *in natura* sintetizado, foram coletados fragmentos da carteira detonada e amostra do solo do epicentro em tubos vidro para análise de *headspace* em CG-EM [4,5]. As primeiras amostras foram analisadas cerca de 3 h após a detonação, depois foi realizada nova análise após 5 h da explosão e, finalmente, após 7 h da explosão.

Os vials foram aquecidos a 90 °C por 10 min sob agitação excêntrica a 500 rpm. A amostragem foi realizada por sistema automatizado (CTC Pal), com seringa para amostragem de *headspace* de 2,5 mL, também aquecida a 90 °C, coletando amostra de 1 mL, com velocidade de preenchimento e injeção de 0,5 mL/s.

O injetor do CG-EM Agilent, modelo 7890A foi configurado para operar a 110 °C, modo *splitless*, com pressão controlada por fluxo e vazão de purga (padrão) do septo em 3 mL/min, utilizando hélio como gás de arraste. Fluxo do gás na coluna de 1 mL/min empregando coluna DB-5, 30 m x 250 um x 0,25 um. Forno configurado com rampa iniciando com 1 min em 40 °C, 5 °C/min até 100 °C e mantendo em temperatura de topo por 6 min. Tempo total de corrida: 19 min.

Para evitar fragmentação excessiva do TATP, a linha de transferência e a fonte de íons do espectrômetro de massas 5975C Inert XL MSD foram configuradas para 150 °C. A detecção dos íons foi realizada em modo *scan* com *m/z* de 35 a 400. O *solvent delay* foi configurado para 4 min, prolongando a vida útil dos filamentos da fonte de íons.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Verificação da capacidade de identificação do TATP pelo método proposto

Foram realizadas corridas com amostras de TATP *in natura* pelo método do *headspace* e com o branco para verificar a capacidade de detecção do analito pelo CG-EM. Foi observado pico correspondente ao TATP no

cromatograma com tempo de retenção de 13,4 min para o método proposto, aproximadamente, sendo tal detecção reproduzida nos ensaios repetidos por 3 vezes com cada amostra. Foram observados as relações m/z qualificadoras do TATP [6] como sendo [M-1] 221 e os fragmentos 43 [C₂H₃O]⁺, 59 [C₃H₇O]⁺, e 75 [C₃H₇O₂]⁺.

3.2 Análise dos fragmentos pós-detonação

A análise direta por *headspace*, tanto dos fragmentos da carteira quanto das amostras de solo do epicentro, apresentaram resultados positivos para a presença de TATP em amostras que foram coletadas após a explosão e deixadas secando sob uma bancada por 3, 5 e 7 h após a detonação.

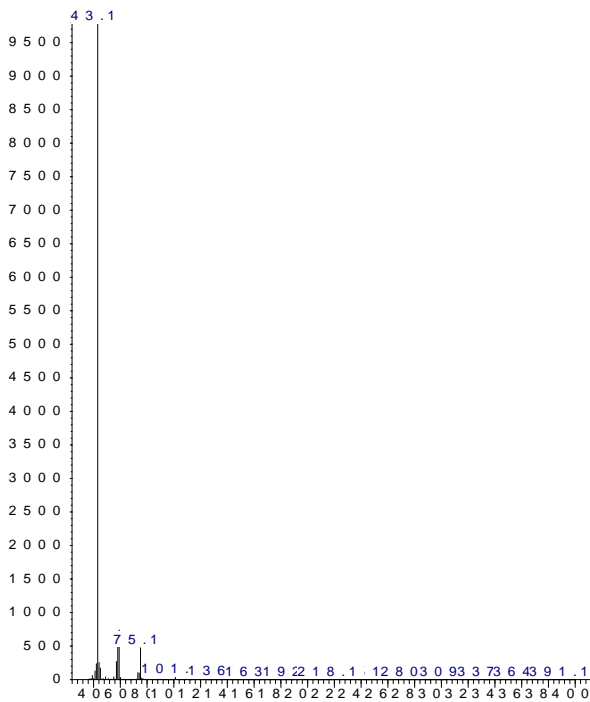


Figura 11. Espectro de Massas característico do TATP obtido de um dos vestígios analisados.

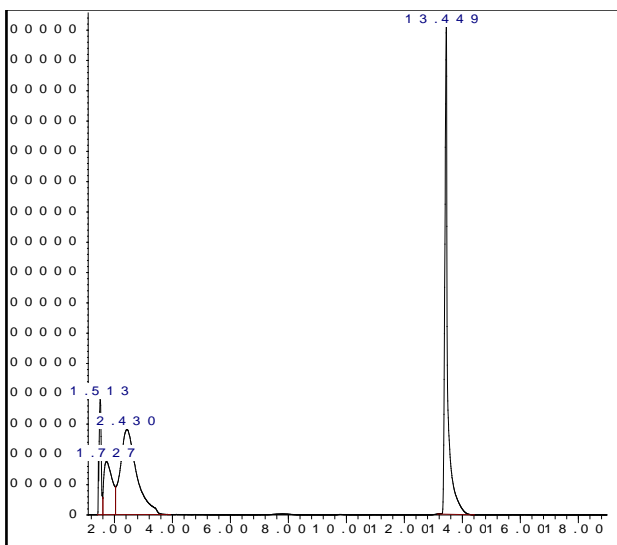


Figura 12. Cromatograma da amostra após 3 horas da explosão.

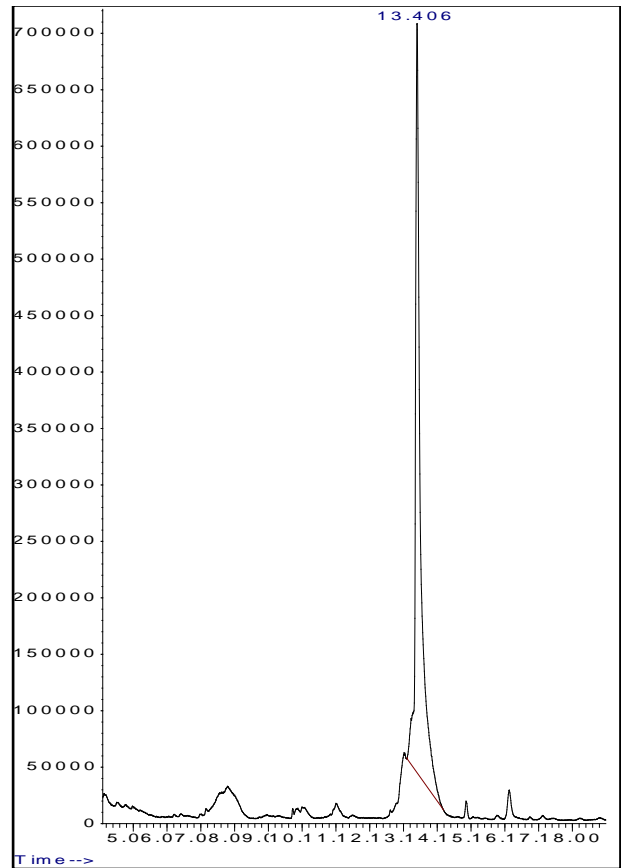


Figura 13. Cromatograma dos fragmentos da carteira 7h após a detonação.

Os picos obtidos apresentaram boa resolução e intensidade, permitindo até a possibilidade de identificação por meio de rotinas automatizadas, desde que esteja devidamente configurada a biblioteca local.

3.3 Vestígios e condição climática

Não foi investigado nesse artigo a influência das condições climáticas, que podem afetar a velocidade da degradação do TATP. A baixa temperatura e alta umidade no dia do experimento podem ter ajudado na preservação do TATP nos vestígios.

4. CONCLUSÕES

A metodologia proposta evidenciou boa sensibilidade e capacidade de detectar traços de TATP em fragmentos de artefato explosivo em tempos tão longo como mais de 7 h após a detonação. Por isso, a metodologia analítica, empregando CG-MS através da técnica do *headspace*, sem a necessidade prévia de preparo ou tratamento da amostra, demonstrou-se ser um meio prático e eficiente para a realização de detecção de TATP na rotina pericial da Polícia Científica do Paraná.

5. TRABALHOS FUTUROS

A partir desse resultado positivo de identificação do TATP nos Laboratórios da Polícia Científica, através de uma simulação de um incidente, os autores pretendem

fazer investigações futuras mais detalhadas em relação a possibilidade de detecção do TATP em diferentes vestígios, tempos pós-detonação e condições climáticas variadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Comissão de Bombas e Explosivos da Polícia Científica do Paraná (Portaria 172/2020 – PCP) e a Direção da Unidade Técnico-Científica do Tarumã pelo apoio concedido para a realização dos ensaios abordados pelo presente artigo científico.

6. REFERÊNCIAS

- [1] J.P.H.-G. Robert Matyas. A. Study of TATP: Spontaneous Transformation of TATP to DADP. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **33(2)**, 3, 2008.
- [2] T.M. Feitosa, J. Alves Júnior. Uma análise sobre o uso criminoso de explosivos no Brasil de 2013 a 2017: o estado do Amazonas em perspectiva. *Revista Brasileira de Operações Antibombas* **1(1)**, 5-26, 2020
- [3] G1. Mulher fica ferida após carteira com dinheiro à mostra explodir, 10 ago. 2020. Disponível em: <<https://g1.globo.com/pr/parana/noticia/2019/12/07/mulher-fica-ferida-apos-carteira-explodir-proximo-ao-jardim-botanico-de-curitiba-diz-pm.shtml>>.
- [4] M.E. Sigman, C.D. Clark, R. Fidler, C.L. Geiger, C.A. Clausen. Analysis of triacetone triperoxide by gas chromatography/mass spectrometry and gas chromatography/tandem mass spectrometry by electron and chemical ionization. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **20(19)**, 2851–2857, 2006.
- [5] A. Stambouli, A. El Bouri, T. Bouayoun, M.A. Bellimam. Headspace-GC/MS detection of TATP traces in post-explosion debris. *Forensic Science International* **146(2)**, S191-S194, 2004.
- [6] ATF-Laboratory. Detection of Explosives by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). [S.l.]. 2018.