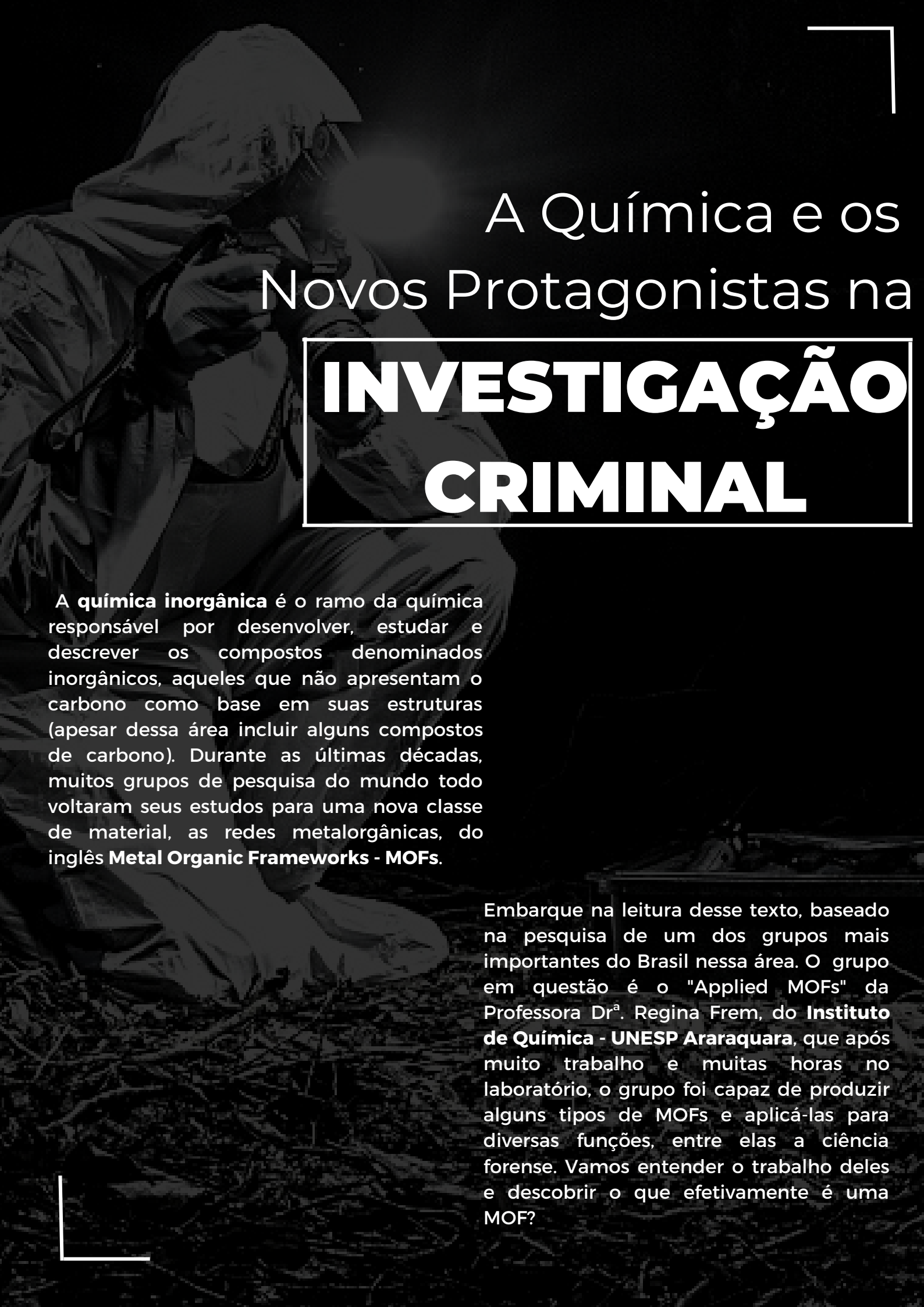

A Química e os Novos Protagonistas na

INVESTIGAÇÃO CRIMINAL

A **química inorgânica** é o ramo da química responsável por desenvolver, estudar e descrever os compostos denominados inorgânicos, aqueles que não apresentam o carbono como base em suas estruturas (apesar dessa área incluir alguns compostos de carbono). Durante as últimas décadas, muitos grupos de pesquisa do mundo todo voltaram seus estudos para uma nova classe de material, as redes metalorgânicas, do inglês **Metal Organic Frameworks - MOFs**.

Embarque na leitura desse texto, baseado na pesquisa de um dos grupos mais importantes do Brasil nessa área. O grupo em questão é o "Applied MOFs" da Professora Drª. Regina Frem, do **Instituto de Química - UNESP Araraquara**, que após muito trabalho e muitas horas no laboratório, o grupo foi capaz de produzir alguns tipos de MOFs e aplicá-las para diversas funções, entre elas a ciência forense. Vamos entender o trabalho deles e descobrir o que efetivamente é uma MOF?

Texto de Divulgação Científica
Instituto de Química Unesp
Campus Araraquara, 2021

UM TEXTO DESENVOLVIDO PELO GRUPO PET QUÍMICA UNESP ARARAQUARA

ELABORADORES

Henrique Marques Mangili
Laura Beatriz Lima Dias
Mayara de Faccio Scanfella
Vitória Bianca De Souza Batista

ORIENTAÇÃO

Amadeu Moura Bego

REVISÃO TÉCNICA

Olavo Fiamencini Verruma
Carolina Martins Primo

Araraquara, 2021

FICHA CATALOGRÁFICA

Q6 A química e os novos protagonistas na investigação criminal / Henrique Marques Mangili ... [et al.]. – Araraquara : Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 2021.

PDF (8 p.) : il. color.

Online

1. Texto de divulgação científica. 2. Metal-Organic Framework. 3. Química inorgânica. 4. Anti-falsificação. 5. Documentoscopia. I. Mangili, Henrique Marques. II. Dias, Laura Beatriz Lima. III. Scafella, Mayara de Faccio. IV. Batista, Vitória Bianca de Souza. V. Bego, Amadeu Moura. VI. Verruma, Olavo Fiamencini. VII. Primo, Carolina Martins. VIII. Título

CDD 546

Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara
Bibliotecária: Ana Carolina Gonçalves Bet - CRB8/8315

As MOFs “policiais”

O leitor deve estar se questionando sobre qual a relação dessa nova classe de materiais com a sociedade e como podem atuar em investigações de natureza criminal.

Então, primeiro deve-se caracterizar a **ciência forense** como a área de estudo responsável pelo conjunto de métodos e técnicas científicas aplicadas para a resolução de crimes. Os diversos avanços científicos e tecnológicos possibilitaram que esta área se tornasse cada vez mais reconhecida nas pesquisas e também uma importante ferramenta para o desenvolvimento de novas técnicas ou compostos específicos que auxiliem desde a identificação de suspeitos em casos de homicídio até o reconhecimento de falsificação em documentos.

Áreas da Ciência Forense

- *toxicologia forense;*
- *podologia forense;*
- *patologia forense;*
- *optometria forense;*
- *odontologia forense;*
- *linguística forense;*
- *geologia forense;*
- *arqueologia forense;*
- *entomologia forense;*
- *análise de DNA;*
- *botânica forense;*
- ***documentoscopia;***
- *antropologia forense;*
- *forense digital;*
- *criminalística.*

Este será nosso foco de estudo!

Neste sentido, as ciências forenses vem estudando com grande destaque a utilização de MOFs de íons lantanídeos (grupo específico da tabela periódica) que permitam a observação de um alto rendimento como marcador luminescente. Além disso, essas redes poliméricas podem alterar suas propriedades de emissão de luz através da variação nas proporções dos lantanídeos inseridos nestes polímeros, processo este conhecido por **dopagem**, é capaz de intensificar a emissão de energia nos compostos.

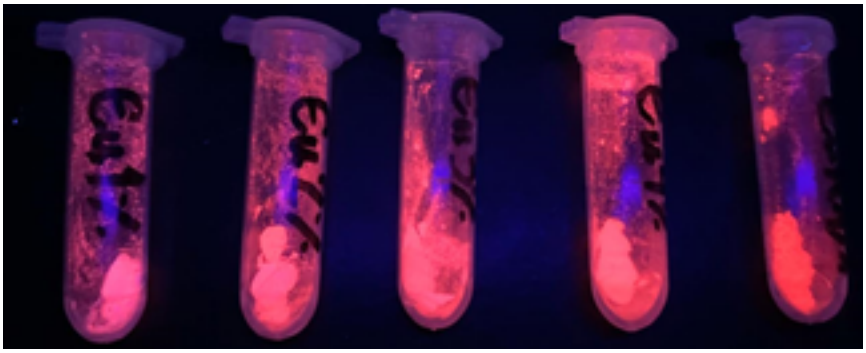

Figura 7: Fotografias de compostos dopados com 1%, 2%, 3%, 4% e 100% de Európio respectivamente e excitados por uma lâmpada UV (comprimento de onda próximo de 375 nm) (VERRUMA, 2020)

No campo forense, as principais aplicações para as MOFs luminescentes são focadas em sensores de compostos químicos, marcadores ópticos em disparos de armas de fogo, detectores de impressões digitais e na identificação da autenticidade de documentos, dinheiros, obras de arte e outros.

Neste momento o leitor já deve ter imaginado diversos outros cenários que as MOFs poderiam se aplicar além da química forense, o grupo de pesquisa em questão estuda a anos essa classe de material e as aplicações nas mais variadas áreas. Mas, retomando nosso foco principal, como será que esses polímeros luminescentes atuariam contra falsificações?

RG, CPF e muito mais: MOFs em seus documentos

A verificação de autenticidade de um documento é uma das aplicações dessa área, sendo algo que demanda diversos objetos de estudo, obtendo as mais variadas metodologias para tal. No entanto, como os métodos não apresentam uma garantia em sua totalidade e estão sujeitos a eventuais falhas, mesmo que em pequenas proporções, é importante se obter cada vez mais alternativas para que isso seja visto.

No ramo criminal, o campo de estudo desta área é conhecido como documentoscopia, em que tem-se um cunho especificamente policial, procurando por autores e o modus operandi do mesmo. Assim, para que a MOF seja útil para verificar a autenticidade de um documento dentro do campo da química forense, se estuda o uso dos polímeros de coordenação luminescentes como tintas cintiladoras. Assim, através da aplicação do material polimérico sobre o documento, a sua validação se dá conforme o uso de uma lâmpada ultravioleta. Essa aplicabilidade pode ser vista na figura a seguir:

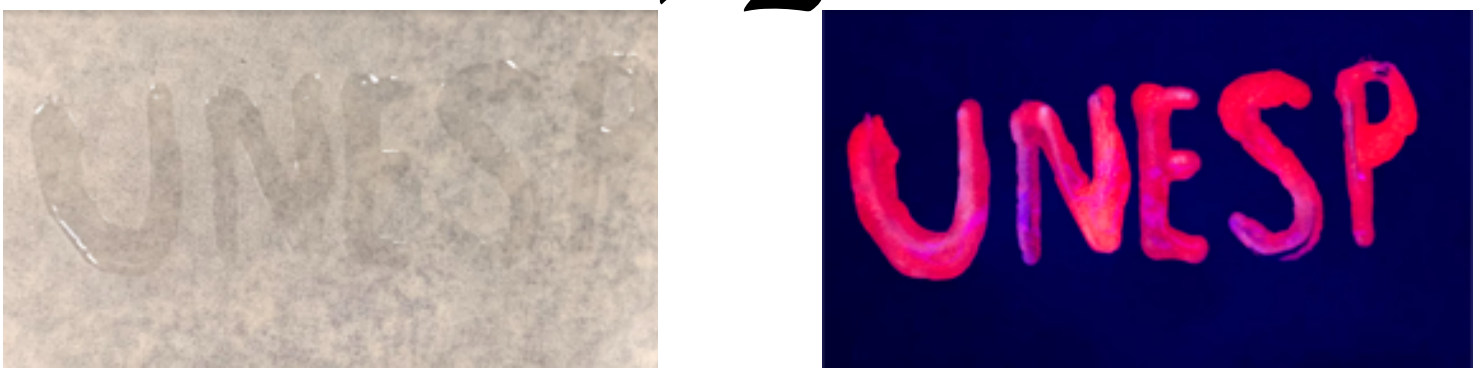

Figura 8: Aplicação da dispersão da amostra Eu1% + cola PVA + metanol em papel, para teste de fixação e verificação de intensidade de emissão de luz. (VERRUMA, 2020)

Como se observa, a primeira imagem com tinta cintiladora está sob uma luz branca, enquanto na outra é possível ver sob uma luz ultravioleta, ocorrendo a excitação da superfície em questão, esses resultados foram obtidos no estudo conduzido pelo graduando Olavo Fiamencini Verruma. A diferenciação que a luz ultravioleta causa nesse caso demonstrará a autenticidade do documento, pelo destaque da luz emitida que é possível observar. Importante dizer que um documento é apenas um exemplo de material que pode ser utilizado para verificar sua autenticidade. Esse tipo de MOF pode validar qualquer papel ou substrato, o que inclui também cédulas de dinheiro, passaportes e até obras de arte.

MOFs - Um Novo Universo Inorgânico

Com tudo o que foi dito o leitor deve já estar se questionando "o que seria essa classe de materiais afinal?" Pois bem, as MOFs são **polímeros de coordenação** cristalinos que apresentam cavidades potencialmente vazias e são "produzidas" em laboratório a partir de algumas técnicas de síntese química e alguns equipamentos. No caso da MOF produzida por Olavo Verruma, iniciante científico do grupo de pesquisa citado, foi utilizado um método chamado de Solvotérmico, aonde soluções de partida (dos reagentes que irão formar a MOF, que é o produto) são colocadas para reagir entre si em uma temperatura relativamente elevada (135 graus Celsius nesse caso).

Para entendermos como a síntese resulta em um polímero de coordenação, é claro que é indispensável que saibamos o que esse termo representa. Então, na química polímero é descrito como uma molécula muito grande formada por moléculas muito menores, seriam estas os monômeros. Estas pequenas "peças" seriam como unidades de repetição ligadas entre si em uma longa estrutura, considerando que podem ser iguais ou distintas uma das outras. A figura 1 torna o entendimento da polimerização mais fácil:

Figura 1: Um bloco inicial se "encaixa" em outro bloco até que se formem vários conjuntos de unidades e por fim a construção do polímero. (VERRUMA, 2020)

Agora que o leitor já compreendeu um pouco melhor sobre polimerização vamos focar no termo polímero de coordenação. As MOFs são denominadas assim em razão de sua estrutura apresentar centros metálicos que realizam uma conexão utilizando um ligante orgânico polidentado. Imagine então uma construção, a casa seria a MOF, os tijolos para construí-la seriam os centros metálicos e o cimento seriam os ligantes orgânicos que "grudariam" um tijolo no outro por várias lados.

Desta forma, esse cimento conecta cada tijolo de modo que essas estruturas se repitam ao longo da rede formada pelas ligações. "Mas então como é a forma de uma MOF?", você deve estar se perguntando. A figura 2 explica para você, caro leitor.

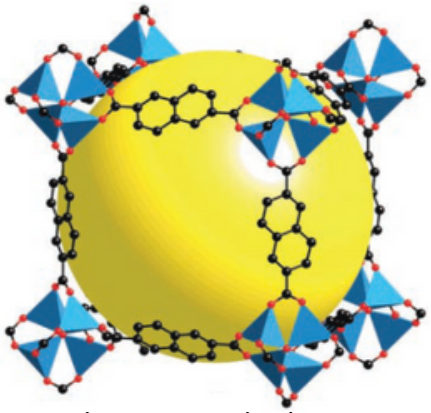

Figura 2: Os "vértices do cubo" são clusters (aglomerados) metálicos (compostos de Zinco como centro metálico e Gás Carbônico como ligantes) e as "arestas do cubo" são os ligantes orgânicos polidentados, atuando como "pontes" entre os clusters. A esfera amarela representa o poro - a cavidade vazia - da MOF. (VERRUMA, 2020)

E como isso nos ajuda a entender a formação do polímero? A figura 3 ilustra como o crescimento dessa rede cristalográfica polimérica se dá em 1D, 2D e 3D, onde L = Ligante e M = Centro ou Cluster Metálico (aglomerado metálico).

Explicando alguns termos...

Ligação de coordenação: *ligação de uma espécie química com um centro metálico.*

Centro metálico: *elemento ou íon metálico.*

Ligante orgânico: *molécula química composta por átomos como carbono, oxigênio, hidrogênio, e outro que conectam um centro metálico ao outro.*

Cluster - "aglomerado atômico": *grupo de átomos agregados ao centro metálico que seriam os tijolos da casa a ser construída.*

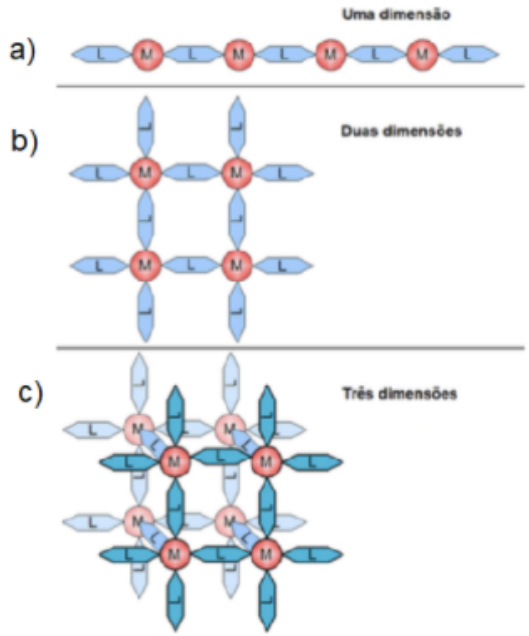

Figura 3: Em a) o polímero se liga linearmente, b) no "plano da folha" e em c) as interações partem em múltiplas direções. (VERRUMA, 2020)

Por fim, vale ressaltar para você leitor que, como qualquer outro material produzido pela química, as MOFs também precisam ser caracterizadas a partir de técnicas físico-químicas para provar para a comunidade científica que realmente foram sintetizadas e comprovar suas potenciais aplicações, para futuramente serem utilizadas pela sociedade.

Para esta classe, temos algumas técnicas interessantes para nos mostrar se as ligações químicas requeridas foram formadas, se a polimerização ocorreu, se há presença das cavidades e se por acaso há impurezas. Além disso, podemos estudar a luminescência do composto formado através de equipamentos voltados para esse tipo de estudo. Vamos entender a luminescência?

O Fenômeno da Luminescência

A **luminescência** de um material é um fenômeno caracterizado pela emissão de luz quando este é submetido a um estímulo, como a radiação ultravioleta, uma reação química ou à luz. Tais estímulos excitam os elétrons, ou seja, fazem com que eles absorvam energia e "saltem" para uma camada mais energética e, em seguida, liberem-a. Como resultado, ocorrem transições eletrônicas, como mostrado na figura 4.

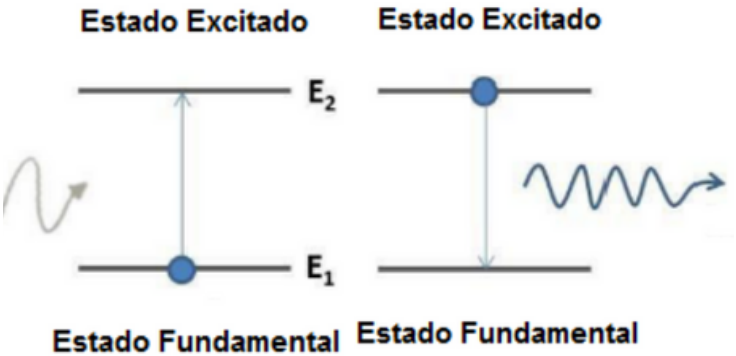

Figura 4: Transição eletrônica com a absorção e emissão de um fóton (SERRA, 2015)

Quando uma molécula absorve um fóton - onda eletromagnética que possui energia discreta e que forma a luz - ela é promovida a um estado eletronicamente excitado, que pode liberar energia pelos processos de **fluorescência** ou **fosforescência.** No box ao lado você poderá entender a diferença entre esses fenômenos, leitor.

Em compostos de coordenação a luminescência pode ocorrer devido à presença de um ligante cromóforo - molécula que possui características que intensificam sua luminescência - ou através do fenômeno chamado **efeito-antena**. Esse efeito, nada mais é que a transferência de energia entre o ligante e o centro metálico, como é mostrado na figura 6.

Os **íons lantanídeos** (Ln3+) - elementos da tabela periódica de Z=57 (lantânio) a Z=71 (lutécio) - são conhecidos por apresentarem luminescência em compostos de coordenação devido ao efeito-antena, portanto são muito utilizados em estudos de materiais luminescentes. No caso das MOFs, a luminescência é uma característica muito importante, já que o material de estudo é voltado para a utilização em uma área investigativa e criminal.

Explicando alguns termos...

*As substâncias **fluorescentes** emitem luz somente enquanto estão recebendo energia de alguma fonte externa, assim como as lâmpadas ultravioletas. Dessa forma, quando a fonte de energia acaba, o processo de fluorescência é interrompido imediatamente. Nesse caso, ocorre a emissão do fóton e o elétron excitado retorna imediatamente ao estado fundamental.*

*Já a **fosforescência** ocorre quando uma substância é capaz de absorver a luz de uma fonte externa e reemitir em forma de luz visível, mesmo após a interrupção da iluminação. Um exemplo bem comum de fosforescência do nosso dia-a-dia é o interruptor residencial. As substâncias desse tipo continuam a emitir um brilho fraco por intervalos de tempo que podem variar de segundos a horas. Nesse caso, o elétron excitado decai para um nível intermediário de energia, e ao retornar deste para o fundamental emite luz. Tais processos são ilustrados na Figura 5.*

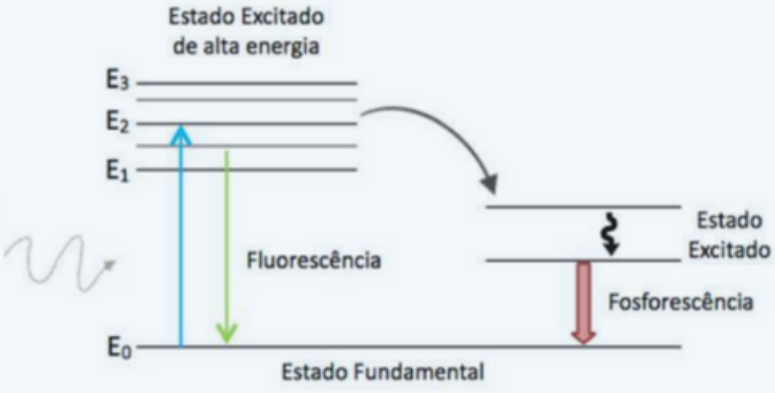

Figura 5: Processo de emissão por luminescência (SERRA, 2015)

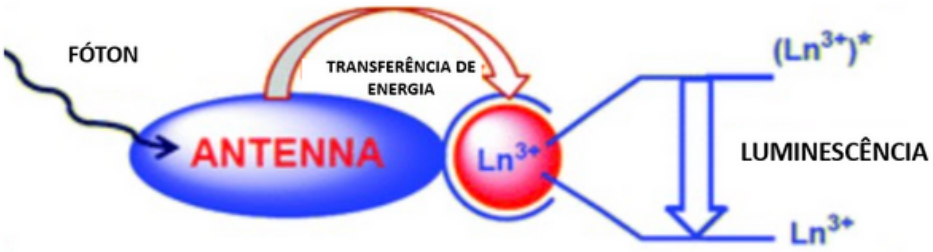

Figura 6: Efeito antena em compostos de coordenação com íons Lantanídeos. (VERRUMA, 2020)

E como uma MOF influencia na SUA vida?

Aqui, é importante primeiramente explicar para você leitor que a produção e aplicação de MOFs não são apenas "flores". Apesar de ser um material que apresenta aplicações muito úteis e legais como descritas no texto, elas não são produzidas de uma hora para outra, sem dificuldades.

Estudos comprovam grandes obstáculos encontrados pela comunidade científica para produção das MOFs, visto que as estratégias de síntese precisam ser pensadas e estudadas por muito tempo. Deve-se considerar ainda que na prática podem (e vão) ocorrer erros inesperados que irão dar muito trabalho aos pesquisadores em termos de repetibilidade dos processos. Mas como dito, todo este trabalho é recompensador, visto as vantagens que as MOFs apresentam para a sociedade. Logo, devemos ter em mente a importância dos grupos de pesquisa, nesse caso principalmente o grupo ***Applied MOFs*** da Professora Regina Frem e todos os outros grupos do Instituto de Química de Araraquara (UNESP), pois é deste lugar que muitos pesquisadores estudam a ciência e "quebram a cabeça" diariamente para produzirem tecnologia para a sociedade.

As MOFs, por sua vez, com todo esse trabalho exercido e todos os testes para a produção delas pelo grupo, poderão impactar diretamente a sociedade testando a veracidade de cédulas de dinheiro de maneira rápida e muito eficiente, além de ser possível realizar o processo para documentos também, como foi citado anteriormente. Imagine então como essa aplicação contribuiria impedindo que falsificações das mais variadas formas circulassem no trabalho, na escola, nas lojas, nos cartórios... Economicamente isso dificultaria a ocorrência de fraudes e que impostores se passassem por outras pessoas, ou seja, você leitor dificilmente cairia em golpes ou armadilhas de terceiros.

Ademais, as MOFs serão de grande utilidade para a polícia investigativa, a forense, que facilitará o trabalho dos detetives para resolver situações criminais. Mais uma vez, reforçando que todas essas possibilidades chegam ao mercado graças ao trabalho árduo de pesquisadores da área.

Então, fica o questionamento leitor, quais serão os próximos mistérios que as MOFs nos ajudarão a desvendar?

Referências e sugestões de leitura:

VERRUMA, Olavo Fiamencini; FREM, Regina Célia Galvão. Obtenção de polímeros de coordenação de lantanídeos dopados para aplicação em luminescência. 2020. 33 f. Relatório Científico (Graduação) - Curso de Química, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Universidade Estadual Paulista - Unesp - Instituto de Química de Araraquara, 2020.

Serra, O. A.; Lima, J. F.; de Sousa Filho, P. C. A Luz e as Terras Raras. Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (1), 242-264. Data de publicação na Web: 28 de outubro de 2014

HELERBROCK, Rafael. Fosforescência e fluorescência. Mundo Educação. Disponível em: <https://mundoeducacao.uol.com.br/fisica/fosforescencia-ou-fluorescencia.htm>. Acesso em: 26 Aug. 2021.