



**O que é MOF? E o
que essas três letras
representam para a
anti-falsificação?**



UM TEXTO DESENVOLVIDO PELO GRUPO PET QUÍMICA UNESP ARARAQUARA

ELABORADORES

Eloá Rodrigues Mestriner
Larissa Caroline Borges Téó
Leonardo Lima e Silva
Mariana de Melo Faceto Portella

ORIENTAÇÃO

Amadeu Moura Bego

REVISÃO TÉCNICA

Olavo Fiamencini Verruma
Carolina Martins Primo

Araraquara, 2021



FICHA CATALOGRÁFICA

O11 O que é MOF? E o que essas três letras representam para a anti-falsificação? / Eloá Rodrigues Mestriner ... [et al.]. – Araraquara : Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 2021.

PDF (7

p.) : il. color.

Online

1. Texto de divulgação científica. 2. Metal-Organic Framework. 3. Química forense. 4. Anti-falsificação. 5. Química inorgânica. I. Mestriner, Eloá Rodrigues. II. Téo, Larissa Caroline Borges. III. Silva, Leonardo Lima e. IV. Portella, Mariana de Melo Faceto. V. Bego, Amadeu Moura. VI. Verruma, Olavo Fiamencini. VII. Primo, Carolina Martins. VIII. Título

CDD 546

O QUE É MOF? E O QUE ESSAS TRÊS LETRAS REPRESENTAM PARA A ANTI-FALSIFICAÇÃO?

SETEMBRO/2021

VOLUME 1, EDIÇÃO 1

Falsificação e impacto econômico

A falsificação é um ato conhecido e constante na sociedade moderna, desde da ascensão da pirataria no século XVI, o ser humano aprimorou a adulteração transformando-a em um comércio lucrativo. No século XXI essa ação se entende para o sistema jurídico e econômico, sendo as implicações e consequências derivadas ainda mais graves e em alguns casos dificilmente reversíveis. Neste cenário é essencial o desenvolvimento de técnicas que permitam distinção entre o real e o adulterado.

Na esfera política, a falsificação tem diversas finalidades como: previdenciárias, trabalhistas, imobiliárias e ideológicas. Os artigos 297 e 298 do Código Penal Brasileiro preveem a criminalização da falsificação de documentos públicos e privados respectivamente. Todavia, tal prática tem sido cada vez mais comum e refinada.

Quando o assunto é a moeda do país, pouco se altera. A falsificação do real, criminalizada pelo artigo 289 do Código Penal, desde de sua implementação em 1994 apresenta crescimento. Em um mundo onde as transações financeiras digitais e o mercado online ganham cada vez mais espaço, são alarmantes os dados de adulteração monetária anual retida. Em 2019, o Banco Central apre-

endeu cerca de 440 mil cédulas falsas, que correspondiam a 27,7 milhões de reais que não valiam nada. Tão assombrosos quantos os números são os impactos gerados, uma vez que em uma economia já instável, um grande montante de dinheiro falso em movimento piora ainda mais o cenário econômico e o torna menos confiável.

Em países como o Canadá a tecnologia torna-se a chave para a formação de um dinheiro mais seguro, o uso de um polímero especial resistente à água e à sujeira, com tintas especiais e números escondidos na impressão garantem a impressão de um dinheiro mais difícil de ser falsificado e mais fácil de ser verificado. Já as cédulas brasileiras possuem algumas das medidas de segurança mais modernas do mundo, como o uso de tintas visíveis apenas no ultravioleta e impressão em três dimensões, possível de ser vista através da marca d'água aparente ao colocar a nota de contra a luz. Ainda assim, o grande número de cédulas falsas sugere um aperfeiçoamento de técnicas de adulteração em um curto período de tempo, o que aquece a demanda de métodos mais eficientes e rápidos para uma verificação instantânea e rastreamento das fontes de falsificação.

O Euro, representado pela grega *epsilon* €, se tornou moeda única com a constituição da União Europeia em 1998. No processo de produção das cédulas de euro é utilizado o Európio (Eu), um terra rara que ao ser exposto na luz UV apresenta uma coloração avermelhada, nas notas são exibidos as estrelas da bandeira da União Europeia, característica que dificulta a falsificação.



Figura 1: Nota de 100 euros sob luz fluorescente UV-A

Fonte: H. Grobe

Glossário

Diluidor ótico: átomo ou molécula responsável apenas pela absorção da radiação eletromagnética. Funcionam como um tipo de “antena” para transferência de energia ao metal que será responsável pela emissão de luz. Os diluidores óticos podem ser cromóforos ou metais, desde que, absorvam a radiação incidente.

Cintilador: material que converte a energia das partículas para a região do visível, ou seja, produz luminescência.

Ciência Forense: uma área interdisciplinar que visa a aplicação da ciência às leis criminais e civis para resolução de crimes.

Qual a ligação entre a química e a falsificação?

A química apresenta diversas e interessantes áreas de estudo. Quem diria que é possível unir sua aplicação ao combate de falsificação? O maior aliado nessa função possui três letras resumidas em uma palavra: MOF.

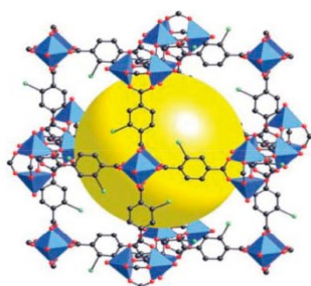


Figura 2: estrutura de uma MOF
Fonte: Química Nova

Você sabe o que é uma MOF? Pode ao menos sugerir o que vem na sua cabeça quando você ouve essa palavra? A sigla MOF é proveniente do inglês que significa redes metalorgânicas (*metal-organic framework*). Mas o que isso realmente quer dizer?

Você já brincou de lego quando era criança? Construiu um castelo com eles? Cada bloco apresenta espaço em seu interior, podendo assim guardar pequenas coisas entre eles - massinha de modelar, por exemplo, mesmo não sendo indicado -, além de conseguirem se misturar com blocos de cores diferentes para formar novos objetos. A MOF se parece muito com uma construção de legos.

As MOFs são formadas com diferentes materiais - metais e compostos orgânicos feitos de Carbono (C) e Hidrogênio (H), com ou sem Oxigênio (O) e/ou Nitrogênio (N) -, sendo uma mistura de blocos colori-

dos que possuem espaços internos para conseguir guardar luminescência - efeito que faz a MOF emitir luz se colocada sob luz ultravioleta (UV).

Cada bloco colorido é um tipo de material, certo? No caso das MOFs, cada cor representa um ligante. Sabe os compostos orgânicos citados ali atrás? Eles são os ligantes com os metais. Se você montar uma casa de legos, as janelas não estarão com as mesmas cores da parede externa da casa, se não como diferenciar sua obra prima? A mesma coisa acontece na química. Cada ligante tem um resultado diferente quando misturado. Um metal com um ligante orgânico é a cor da sua parede externa da casa enquanto um outro metal com o mesmo ligante orgânico é a cor da sua janela. Viu a importância? (Figura 2)

Mas quais metais são usados para a criação da MOF? Qualquer metal de sua casa deve servir, certo? ERRADO! Os metais utilizados podem ser uma classe específica da tabela periódica - lá no final dela, na penúltima linha (Figura 3) - conhecida como terras raras, justamente por serem muito difíceis de encontrar e, como consequência, são bem caras.

Os cientistas então, para evitar o gasto de muito dinheiro em terras raras mais valiosas, descobriram a dopagem - mistura entre compostos - que, ao invés de usar o elemento mais caro (ex: Ítrio), substitui por um mais acessível (ex: Európio), usando assim uma quantidade menor do mais valioso, sem alterar a luminescência.

Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Figura 3: Localização das terras raras na tabela periódica
Fonte: Próprios autores

Afinal, por que usar as MOFs para identificar falsificação?

Você, caro leitor, poderia imaginar o porquê podemos usar as MOFs no processo de autenticidade de documentos? Após entender um pouquinho sobre o conceito, estrutura e propriedades das MOFs, poderia ao menos sugerir? O que será que a especificidade de suas estruturas ou propriedades de emissão de luz podem ter a ver com isso?

Podemos mencionar não só um, mas na verdade muitos motivos que fazem com que possamos utilizar as MOFs no processo de anti-falsificação. Continue a leitura e se surpreenda com a aplicação destes compostos.

As MOFs podem ser aplicadas como materiais anti falsificadores ao serem aplicadas em diferentes superfícies, garantindo autenticidade de documento. Esses compostos são introduzidos em tintas de impressora a jato, por exemplo, e estas são de alta eficiência, pois possuem alta aderências em superfícies, como papel.

E tem mais motivos para a aplicabilidade das MOF em processos antifraude? SIM!!!

Como foi mencionado, as MOFs apresentam propriedades de emissão de luz e, portanto, são facilmente identificadas por uma lâmpada ultravioleta. Mas, e se ainda sim restar dúvidas de que o composto que está emitindo luz realmente se trata das nossas MOFs?

Esta pergunta pode ser facilmente respondida. As MOFs são consideradas compostos de fácil identificação por terem estruturas muito peculiares e de certa forma “singulares”.

Assim, os métodos de identificação são rápidos e eficientes e permitem ter o conhecimento se o documento está sendo falsificado ou não. Podemos citar entre umas das técnicas o Espectro Raman portátil, por exemplo. Este permite a decodificação do material que foi produzido no documento.

As produções das MOFs podem ser realizadas com um metal não emissor, que são nomeados de diluidor óptico, geralmente de menor custo que o terra rara emissor.

Podemos mencionar que a produção das MOFs com diluidor é possível, pois a intensidade de emissão de luz deste composto depende primordialmente do efeito antena, que está relacionada com metal emissor e o ligante. Quanto mais eficientes forem estes no processo de luminescência, maior será a intensidade de luz emitida e, portanto, o diluidor óptico geralmente não atrapalha no processo de emissão. O uso de diluidor gera diminuição de custo na produção desse material tornando-o viável e acessível para ser aplicado.

A singularidade estrutural das MOFs faz com que elas possam tornar-se ainda mais aplicáveis no meio de autenticidade de documentos. A maior especificidade das estruturas é comparada com os demais materiais que temos hoje no mercado, que já são usados na identificação de falsificação. Quanto maior a complexidade de sua estrutura, mais difícil será a replicação do composto, o que dificulta o processo de falsificação, seja de documentos ou cédulas de dinheiro.

A complexidade da produção das MOFs torna o processo de reprodução difícil e inviável para os falsificadores, o que acaba por auxiliar no combate às fraudes.



ESPECTRO RAMAN PORTÁTIL

é um instrumento de análise utilizado para identificar moléculas orgânicas ou inorgânicas. Este permite o conhecimento da estrutura química e conseqüentemente a composição do material que está sendo analisado. Tudo isso ocorre através do espalhamento da radiação eletromagnética sobre o material que posteriormente será convertido em sinais e dados que podem ser interpretados e analisados.

Será que o Brasil está por dentro dessa tecnologia?

Desde a primeira publicação da estrutura metal-orgânica em 1995, houve uma ascensão no número de cientistas que propuseram estudar sobre a temática. Atualmente há em torno de 100 países envolvidos, o Brasil é um dos que tem crescido expressivamente nas últimas décadas com contribuições relevantes para a área.

Neste sentido, será destacado o grupo de pesquisa intitulado “*Applied MOFs*” do Laboratório de Redes Metalorgânicas, coordenado pela professora doutora Regina Célia Galvão Frem do Instituto de Química da Unesp Campus Araraquara. O grupo é formado por alunos de graduação e pós-graduação, na qual atuam em diferentes linhas de pesquisas sobre as MOFs, como o sistema de liberação de fármacos, adsorção de poluentes em rios, fotônica e MOFs luminescentes.

Além disso, na última edição do Congresso de Iniciação Científica (CIC) da UNESP, o estudante de Licenciatura em Química e membro do grupo *Applied MOFs*, Olavo Fiamencini Verruma foi premiado em primeiro lugar no CIC na área de Ciências Exatas e da Terra, realizado de maneira remota no ano de 2020.

A pesquisa do Olavo refere-se à síntese de Polímeros de Coordenação Luminescentes (ou MOF luminescentes), estruturados a partir de uma matriz não-emissora de ítrio (Y^{3+}) dopada com o

ativador európio (Eu^{3+}). Para a caracterização, ou seja, identificação do produto da síntese, foi utilizada a técnica de Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho - visa identificar grupos funcionais presentes na amostra, a partir das vibrações das moléculas, nesse caso a dos grupos funcionais dos ligantes, com objetivo de verificar se o metal realmente havia se ligado ao ligante orgânico na síntese - e no quesito emissão de luz, foi estudada pela técnica de espectroscopia de fotoluminescência.

Desta forma, o resultado de síntese da MOF com as dopagens (em diferentes concentrações) de európio sob radiação UV apresenta sua luminescência conforme visto na Figura 6.

Este estudo levou a elaboração de uma tinta cintiladora, por meio de uma dispersão utilizando metanol (CH_3OH) e acetato de polivinila (cola PVA), além de uma amostra contendo 2% de Európio, cujo resultado surpreendente pode ser visto a seguir na Figura 7.

Logo, uma das hipóteses levantadas para possível aplicação desse resultado, seria na inserção dessa MOF luminescente em algum objeto ou documento visando a anti-falsificação, devido à alta especificidade estrutural e química do polímero de coordenação luminescente, contribuindo assim para área da Ciência Forense.

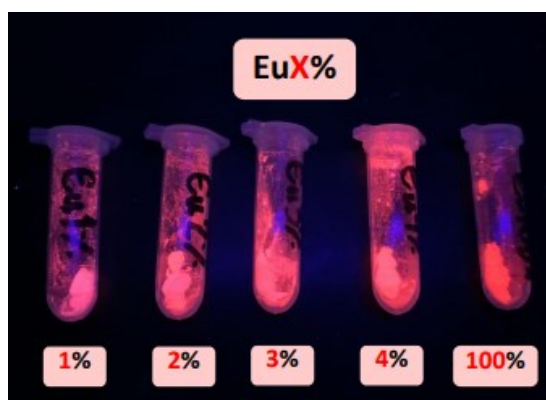


Figura 6: Polímeros de coordenação dopados com Európio (III) em diferentes porcentagens, sob luz UV (com comprimento de onda $\lambda = 254$ nm).

Fonte: Olavo Fiamencini Verruma.

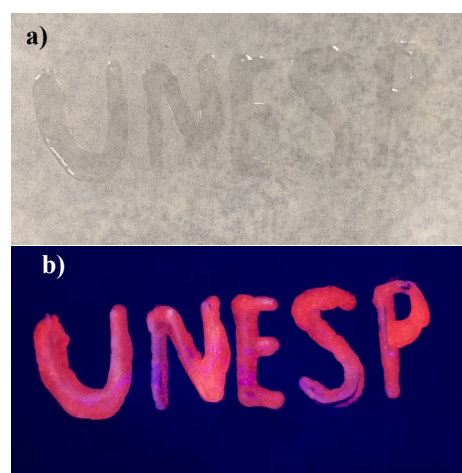


Figura 7: a) Tinta cintiladora com 2% de Európio. b) Tinta cintiladora com 2% de Európio sob a luz UV (com comprimento de onda $\lambda = 254$ nm).

Fonte: Olavo Fiamencini Verruma.

Considerações finais e perspectivas futuras

É notório que os estudos sobre as MOFs são recentes e suas aplicações podem ser vistas em diversas áreas, um aspecto importante é que o Brasil vem se destacando nessa temática, não ficando para trás dos potenciais grupos de pesquisas e inovações asiáticos e norte americanos.

Portanto, é de se esperar que o aprimoramento destas técnicas tenha mais espaço nos anos futuros, as MOFs mesmo sendo compostos relativamente novos já apresentam soluções para problemas antigos e maneiras de inovar processos ainda arcaicos que utilizamos. Como a falsificação ainda persiste, investir em manobras que as dificultem e mecanismos que as reconheçam rapidamente, são essenciais para o combate à falsificação.

Apesar desta nova vertente de pesquisa apresentar resultados promissores, ela não garante uma substituição das atuais técnicas anti-falsificação, por se tratar de um estudo recente e pouco notório, a falta de investimento público, equipamentos apropriados e incentivo acadêmico acaba por afetar o andamento de uma alternativa atrativa para melhorar o sistema de segurança monetário a fim de torná-lo mais prático de ser verificado e mais difícil de ser adulterado.

O avanço do estudo de MOFs no Brasil representa um avanço na ciência nacional, a síntese de MOFs é um processo complexo e distintivo, funcionalizá-las para serem aplicadas com um propósito exige um grau ainda mais avançado que muitas vezes não gera os dados promissores esperados. A pesquisa referenciada e exibida nesse texto expõe como em um campo tão novo as instituições brasileiras de ensino em conjunto com seus pesquisadores já geram resultados proveitosos para a sociedade.

Afinal, essa inovação para anti-falsificação auxilia no combate às fraudes. No entanto, apesar da sua relevância e vantagens levantadas ao longo do texto, será que há investimento para implementação dessa e outras técnicas de anti-falsificação? Qual seria o interesse político nessa tomada de decisão? Tudo é passível de fraude? É possível otimizar ainda mais as MOFs para serem mais eficientes? Esses e outros desafios estão nas mãos dos cientistas, que serão as cenas dos próximos capítulos,

aguardem...

Referências

1. FREM, Regina. *et al.* MOFs (metal-organic frameworks): uma fascinante classe de materiais inorgânicos porosos. **Química Nova**, v. 41, n. 10, p. 1178 - 1191, 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/khcLbFfnzhvVhh9NdkVJFby/?lang=pt&format=html>. Acesso em: 28 set. 2021.
2. GALAÇO, AYLA. *et al.* Os lantanídeos nas redes metalorgânicas: uma nova classe de materiais porosos. **Química Nova** [online], v. 41, n. 6, p. 678 - 690, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170219>. Acesso em: 28 set. 2021.
3. GROPP, Cornelius. *et al.* Standard practices of reticular chemistry. **ACS Cent. Sci**, v.6, n.8, p. 1255 - 1273, 2020. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acscentsci.0c00592>. Acesso em: 28 set. 2021.
4. Workshop gratuito com análises em tempo real: **Medidor de Espectro Raman Portátil. Lab-Network**, 2016. Disponível em: <https://www.labnetwork.com.br/noticias/workshop-gratuito-com-analises-em-tempo-real-medidor-de-espectro-raman-portatil>. Acesso em: 01 set. 2021.

Sugestões de aprofundamento

1.



FREM, R. **Redes Metalorgânicas: uma nova classe de materiais porosos.** 2021.

2. **Inkjet Printing of Lanthanide–Organic Frameworks for Anti-Counterfeiting Applications**
Leonis L. de Luz¹, Raquel Milani¹, Jorlando F. Felix^{2*}, Igor R. B. Ribeiro³, Marcio Talhavi⁴, Brenno A. D. Neto⁵, Jaroslav Chojnacki⁶, Marcelo O. Rodrigues^{7*} and Severino A. Junior⁸

DA LUZ, L. et al. Inkjet printing of lanthanide–organic frameworks for anti-counterfeiting applications. **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 49, p. 27115 - 27123, 2015.