

Uma pesquisa do grupo **Applied MOFs**

RASTROS

Você sabe como a química pode auxiliar na
resolução de crimes?

Acesse <https://www.iq.unesp.br/#!/ensino/pet/> para
saber mais sobre o projeto



UM TEXTO DESENVOLVIDO PELO GRUPO PET QUÍMICA UNESP ARARAQUARA

ELABORADORES

Bruno Gonçalves de Lima
Giovanna Craveiro Marineli
Leticia da Silva Rodrigues
Luana Caroline Tonhetti Maester
Victor Augusto Santos

ORIENTAÇÃO

Amadeu Moura Bego

REVISÃO TÉCNICA

Olavo Fiamencini Verruma
Carolina Martins Primo

Araraquara, 2021



FICHA CATALOGRÁFICA

R231

Rastros: você sabe como a química pode auxiliar na rsolução de crimes? / Bruno Gonçalves de Lima ... [et al.]. – Araraquara : Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 2021.

PDF (9 p.) : il. color.

Online

1. Texto de divulgação científica. 2. Metal-Organic Framework. 3. Química inorgânica. 4. Resíduos de tiros. 5. Anti-falsificação. I. Lima, Bruno Gonçalves de. II. Marineli, Gyovanna Craveiro. III. Rodrigues, Leticia da Silva. IV. Maester, Luana Caroline Tonhetti. V. Santos, Victor Augusto Santos. VI. Bego, Amadeu Moura. VII. Verruma, Olavo Fiamencini. VIII. Primo, Carolina Martins. IX. Título

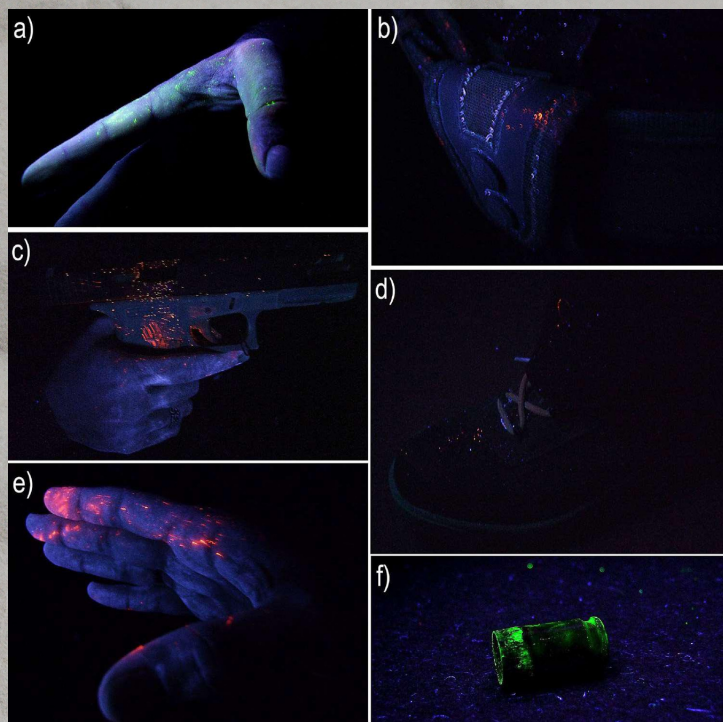
CDD 546

VOCÊ SABIA QUE OS TIROS DISPARADOS POR ARMAS DE FOGO DEIXAM RASTROS?

Isso mesmo, rastros.

Ao ser disparada, pequenas partículas de pólvora que não foram queimadas por completo se depositam nas mãos e roupas do suspeito, na vítima e no local, conforme pode se observar na Figura 1.

Através destes resíduos, conhecidos como resíduos de tiro (GSR), há a possibilidade de identificar evidências que podem dar pistas sobre o suspeito, o local do disparo, a arma utilizada e até mesmo a direção do tiro.



Fonte: LUCENA, Marcella A. M et al., 2017.

Figura 1: Imagens feitas sob luz UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) das partículas luminescentes após um disparo presentes nas mãos do atirador (a; e), no cinto do atirador (b), arma de fogo (c), sapatos do atirador (d) e estojo da munição (f).

COMO É FEITA A IDENTIFICAÇÃO ATUALMENTE

Os processos realizados atualmente são os métodos colorimétricos ou colorimetria (técnica utilizada para determinar a concentração de compostos coloridos em solução) para a identificação de íons chumbo, bário e nitritos, por exemplo. Porém, esses métodos podem apresentar resultados incertos (falsos negativos), além de serem ineficientes quando utilizam-se munições sem chumbo, que estão sendo introduzidas no mercado armamentista.

Todos esses íons (um átomo ou grupo de átomos eletrizados, ou seja, que possuem cargas elétricas) identificados nos métodos colorimétricos são oriundos da pólvora presente nas munições, como podemos observar na Figura 2.

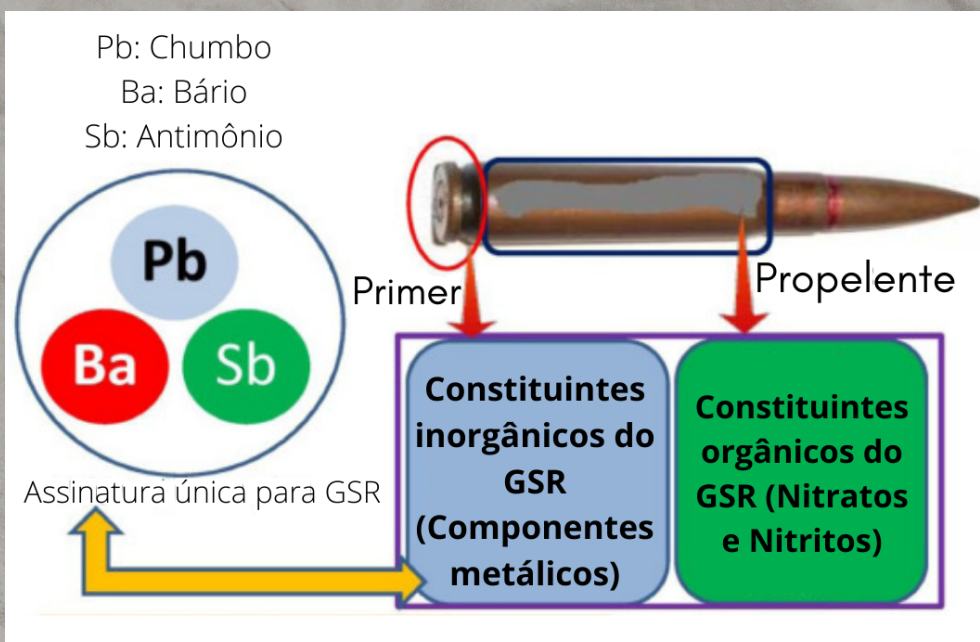


Figura 2: Componentes constituintes dos resíduos de tiro (GSR) em uma munição ("bala" de arma de fogo).

Existem outros métodos sendo desenvolvidos por diferentes grupos pesquisadores, como, por exemplo, a utilização das MOFs luminescentes. Agora você deve estar se perguntando o que são MOFs luminescentes e qual o papel delas na Química Forense.



QUÍMICA FORENSE É UNIÃO DA CIÊNCIA E DA LEI, A APLICAÇÃO DOS CONHECIMENTOS DA QUÍMICA E TOXICOLOGIA NO CAMPO LEGAL OU JUDICIAL. TEM SUAS ANÁLISES RELACIONADAS EM ANÁLISES PERICIAIS, TÉCNICAS DE ANÁLISES QUÍMICAS, BIOQUÍMICAS E TOXICOLÓGICAS. SÃO UTILIZADAS PARA AJUDAR A COMPREENDER A FACE SOFISTICADA E COMPLEXA DOS CRIMES, SEJA ASSASSINATOS, ROUBOS, SANGUE E ENVENENAMENTOS, SEJA ADULTERAÇÕES DE PRODUTOS, ARMAS DE FOGO E ATÉ PROCESSOS QUE ESTEJAM FORA DA LEI.

As MOFs (Metal Organic Framework), ou redes metalorgânicas, são polímeros de coordenação de duas ou três dimensões (2D e 3D) com potenciais cavidades, ou seja, espaços vazios. Porém, para entender o que elas são e como atuam é necessário o conhecimento de alguns conceitos.

PARA ENTENDER MELHOR...

Polímeros de coordenação são um conjunto de macromoléculas ordenadas com um centro metálico (como demonstrado na Figura 3) e quando essas macromoléculas se estruturam de uma maneira específica formam-se as redes metalorgânicas (Estrutura demonstrada na Figura 4).

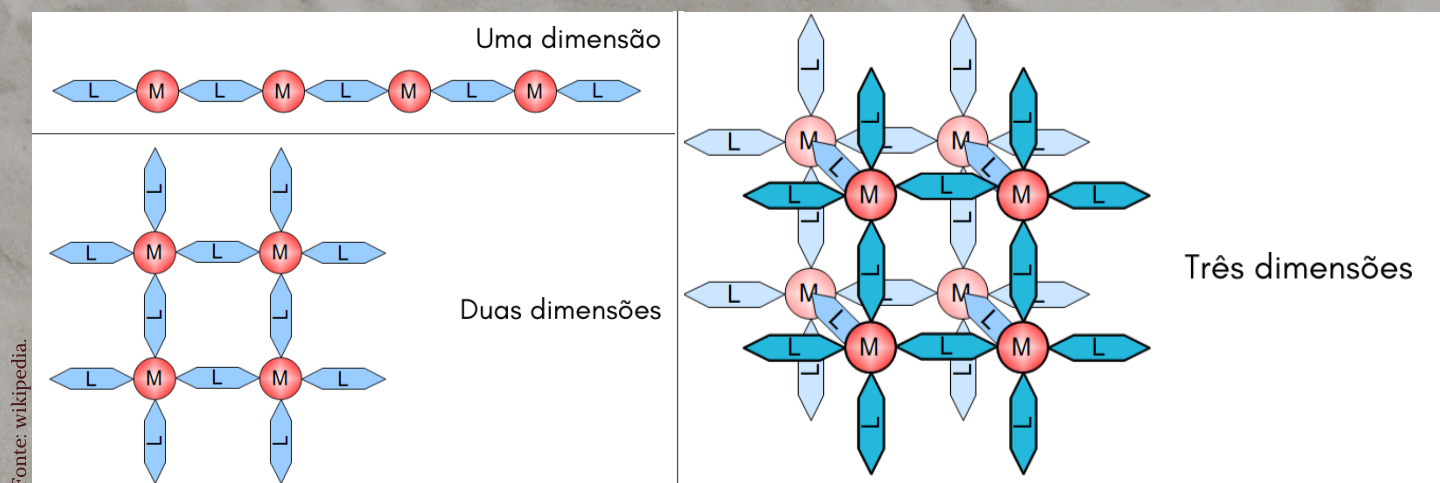


Figura 3: Estrutura dos polímeros de coordenação de uma, duas e três dimensões (L = ligante, M = metal).

Essas redes metalorgânicas possuem certas características, como cristalinidade, porosidade e capacidade de se relacionarem com ligante orgânico. Além disso, elas possuem características específicas que dependem do tipo de metal que compõe seu centro metálico. No caso da utilização de metais pertencentes ao grupo dos lantanídeos (grupo de elementos químicos conhecidos como terras-raras, são metais prateados e muito reativos), as MOFs de Lantanídeos possuem propriedades magnéticas e propriedades espectroscópicas, como a luminescência, e também podem ser chamadas de Lanthanide Organic Frameworks (LOFs). É possível visualizar a luminescência na presença da luz ultravioleta (UV).

A luz UV fornece energia fazendo com que os compostos luminescentes absorvam essa energia e a emitam em forma de luz, ou seja, a luz emitida pelas redes metalorgânicas pode ser identificada como um “brilho neon” semelhante ao de pulseiras neon distribuídas em festas.

Essa comparação, para melhor ilustração da luminescência, pode ser vista nas Figuras 5 e 6.

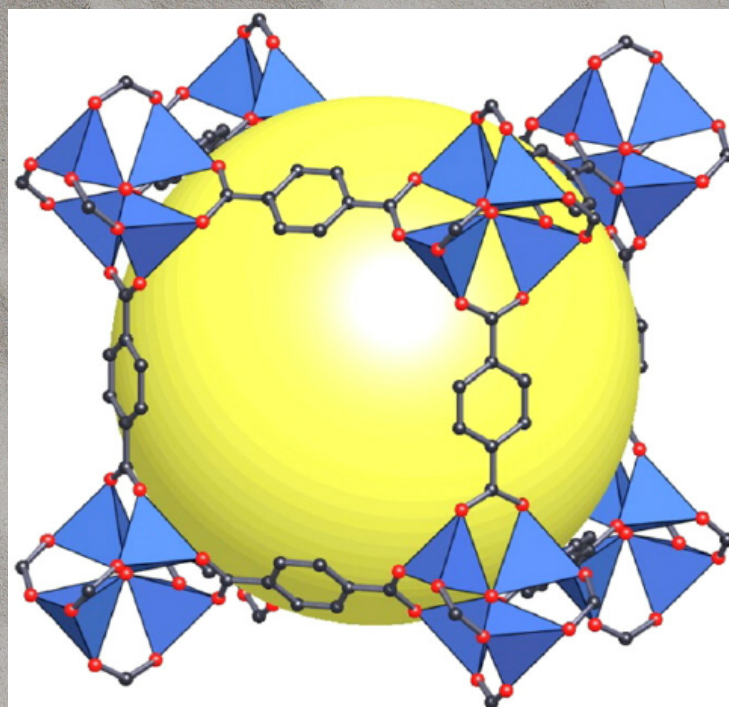
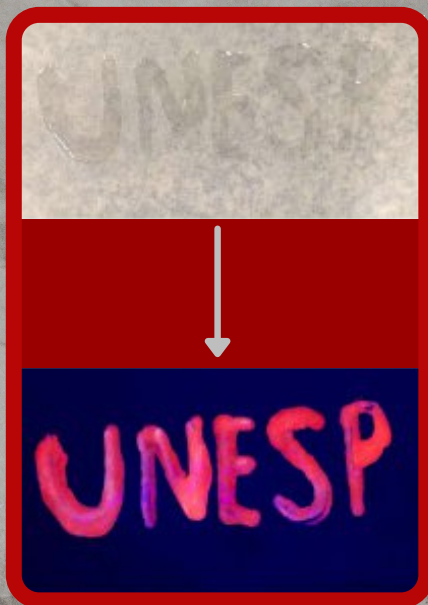


Figura 4: Os "vértices do cubo" são centros metálicos de $[OZn_4(CO_2)_6]$ e as "arestas do cubo" são os ligantes orgânicos (naftaleno-2,6-dicarboxilato), atuando como "pontes" entre os centros. A esfera amarela representa a cavidade da MOF.

Figura 5:
Comparação
ilustrativa para
demonstrar a
“emissão de luz”
apresentado
pelas pulseiras e
por uma tinta
produzida com
MOF
luminescente em
laboratório.



Fonte: VERRUMA, Olavo, 2019.

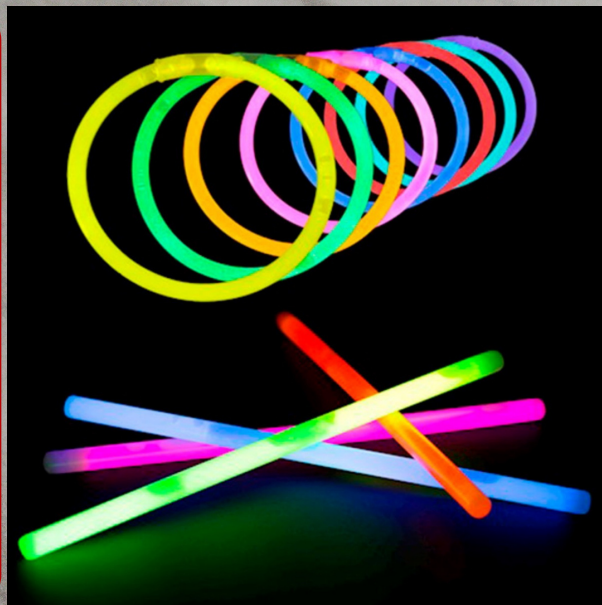


Figura 6:
Demonstração
da emissão de
luz de uma
MOF
luminescente
através da
aplicação de
luz UV sobre
uma tinta
produzida com
MOF
luminescente.

A QUESTÃO É: COMO SERÁ QUE A LUMINESCÊNCIA AUXILIA NA APURAÇÃO DOS CRIMES?

As MOFs luminescentes são aplicadas como marcadores ópticos para a identificação de resíduos de disparos de armas de fogo. É realizada a mistura das MOFs luminescentes na pólvora, e, no momento do disparo, ocorre a liberação dos resíduos e de MOFs nas mãos, corpo e roupas do atirador, corpo da vítima e no local do disparo. É através desses materiais e o uso de uma luz ultravioleta que se faz a possível identificação da distância de disparo, reconhecimento e trajetória da bala como se observa na Figura 7.

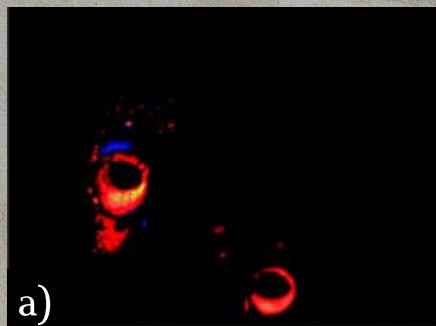
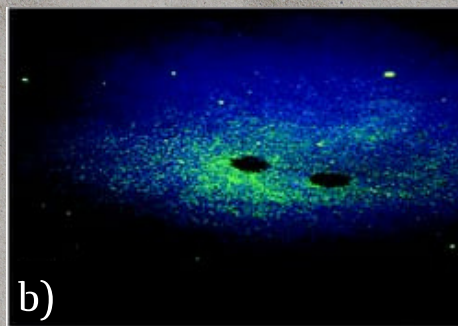
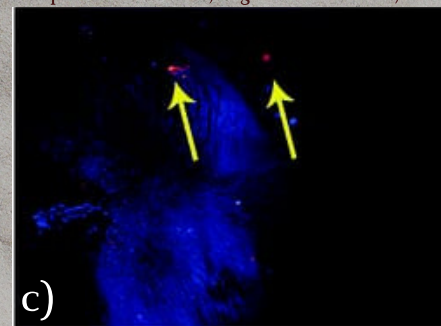


Figura 7:
a) Resíduos no cano da arma de fogo após o disparo;



b) Resíduos na superfície alva;



c) Resíduos na mão do atirador.

Adaptada de WEBER, Ingrid Távora et al, 2011.

AGORA QUE VOCÊ JÁ SABE UMA DAS INCRÍVEIS APLICAÇÕES DAS MOFS, VAMOS DESCOBRIR COMO OBTÊ-LAS.

No entanto, nem tudo se demonstra ser tão simples na prática quanto parece. Para que as pesquisas possam ser melhor desenvolvidas, estudadas mais a fundo e aplicadas, é necessário realizar a obtenção e produção das MOFs. Para a produção desse texto utilizou-se como base a MOF produzida por Olavo Fiamencini Verruma, iniciante científico no Instituto de Química da UNESP Araraquara do grupo Applied MOFs, o qual é liderado pela Professora Doutora Regina Célia Galvão Frem.

Em sua pesquisa, Verruma utilizou-se de um método chamado de sínteses solvotérmicas (nas quais determinadas soluções de partida, reagentes que formarão a MOF, são colocadas para reagir entre si em elevada temperatura, neste caso 135°C), assistidas em micro-ondas realizando as dopagens (acréscimo de lantanídeo com as características desejadas para a MOF em um lantanídeo matriz, com o objetivo de baratear os custos da síntese).

Todavia há contratempos e dificuldades na produção desses materiais. As estratégias de síntese, que é o método de obter determinados compostos químicos a partir de outros mais simples utilizados para a produção de MOFs, são estudadas e pensadas minuciosamente. Além disso, há uma dificuldade na repetição dos processos de aplicação das MOFs e a necessidade de sempre verificar através de certos testes se a MOF preparada possui as características necessárias para a aplicação pretendida).

Para saber mais...

O laboratório de pesquisa leva como nome "Laboratório de Redes Metalorgânicas", no entanto, é conhecido pelo seu logotipo "Applied MOFs". O grupo foi criado em 2010 pela Professora Dra. Regina Célia Galvão Frem após o início de seu pós doutorado na área.

Os pesquisadores desse grupo tem como base o Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP) e é composto pela Dra. Regina e seus orientandos, desde iniciantes científicos à pós-graduandos.

Todos os estudos do grupo são nas linhas de atuação de síntese, caracterização e aplicação de MOFs e seus compósitos como materiais adsorvedores de metais pesados, sensores luminescentes, dispositivos emissores de luz e sistemas de liberação de fármacos.

E COMO ESSAS APLICAÇÕES IMPACTARIAM NO MEU DIA A DIA?

Esse método vem sendo estudado e têm mostrado resultados promissores e com o conhecimento adquirido até o momento é provável que se questione se essa seria a única aplicação das MOFs e a resposta é: Não! As MOFs apresentam diversas aplicações, para além da área da química forense.

Apesar das MOFs apresentarem estudos desenvolvidos a partir da década de 90, já existem inúmeras aplicações desses materiais nas mais diversas áreas e elas se demonstram potenciais soluções para questões que há muito são discutidas.

Em desastres ambientais como em 2015 no município de Mariana (MG) e em 2019 na cidade de Brumadinho (MG), onde ocorreram as contaminações das águas, as MOFs podem ser utilizadas para adsorver metais pesados após a contaminação. Para a redução na emissão de gases do efeito estufa, elas podem ser empregadas para armazenamento de hidrogênio e metano, trazendo uma possibilidade para substituição dos combustíveis fósseis. Dificultando possíveis fraudes, as MOFs podem ser aplicadas para produção de selos de segurança para maior garantia de autenticidade de documentos e cédulas de dinheiro.

Ainda que suas pesquisas sejam recentes e precisem de maiores investimentos, os resultados das aplicações das MOFs nos mais diversos contextos são promissores e ao longo do tempo estão se materializando de forma positiva em nosso meio. Com isso, é possível imaginar as muitas funcionalidades nas quais as MOFs poderão ser implementadas e questionar o que o futuro dessas pesquisas poderá nos revelar.

Uma pesquisa do grupo **Applied MOFs**

REFERÊNCIAS

AROUCA, A. M. et al. **Use of luminescent gunshot residues markers in forensic context—Part II.** Forensic science international, v. 281, p. 161-170, 2017.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2017.09.022>>.

HARSHEY, Abhimanyu; DAS, Tanurup; SRIVASTAVA, Ankit. **Analytical contributions of lanthanide based metal-organic frame works as luminescent markers: Recent trends in gunshot residue analysis.** *Microchemical Journal*, v. 154, p. 104597, 2020.

Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X19332977>>.

LUCENA, Marcella A. M et al. (2017). **Investigation of the use of luminescent markers as gunshot residue indicators.** Forensic Science International. Volume 280, 2017, Páginas 95-102, ISSN 0379-0738.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2017.09.013>>.

REIS, Edson Luis Tocaia dos et al. **Identificação de resíduos de disparos de armas de fogo por meio da técnica de espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivo.** Química Nova, v. 27, p. 409-413, 2004.

Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/8KtK7mFzPNpcKTTmHBrbk8w/?lang=pt>>.

VERRUMA, Olavo F; ARROYOS, Guilherme; FREM, Regina C. G. **Obtenção de polímeros de coordenação de lantanídeos dopados para aplicação em luminescência.** 2020. Relatório de iniciação científica fornecido pelo próprio autor ao grupo PET Química Unesp Araraquara. Resumo do trabalho, o qual foi vencedor do 32º CIC Unesp na área de Ciências Exatas, da Terra e Engenharias, pode ser acessado em: <http://prope.unesp.br/cic/admin/ver_resumo.php?area=100093&subarea=29235&congresso=40&CPF=48471781816>.

WEBER, Ingrid Távora et al. **High photoluminescent metal-organic frameworks as optical markers for the identification of gunshot residues.** *Analytical chemistry*, v. 83, n. 12, p. 4720-4723, 2011.

Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac200680a>>.

Agradecimentos

O grupo PET Química da UNESP de Araraquara agradece todos os membros do grupo Applied MOFs, em especial a Professora Dra. Regina Célia Galvão Frem e ao graduando Olavo Fiamencini Verruma pela disponibilidade e compartilhamento dos conhecimentos. E a mestrande Carolina Martins Primo, por toda sua ajuda, dedicação e disponibilidade.

