

NOVAS MANEIRAS DE RESOLVER CRIMES:

**O QUE SÃO MOFS E
COMO SÃO USADAS
NA QUÍMICA FORENSE**



UM TEXTO DESENVOLVIDO PELO GRUPO PET QUÍMICA UNESP ARARAQUARA

ELABORADORES

Adriel Joel Dos Santos Ferreira
Alisson Nolasco Antenor
Angélica Sousa Da Silva
Ariani Rodrigues Aragão
Wellington Gorzilo Domingues

ORIENTAÇÃO

Amadeu Moura Bego

REVISÃO TÉCNICA

Olavo Fiamencini Verruma
Carolina Martins Primo

Araraquara, 2021



FICHA CATALOGRÁFICA

N936 Novas maneiras de resolver crimes: o que são mofs e como são usadas na química forense / Adriel Joel Dos Santos Ferreira ... [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. Anti-falsificação. 4. Química inorgânica. 5. Química forense. I. Ferreira, Adriel Joel dos Santos. II. Antenor, Alisson Nolasco. III. Silva, Angélica Sousa da. IV. Aragão, Ariani Rodrigues. V. Domingues, Wellington Gorzilo. VI. Bego, Amadeu Moura. VII. Verruma, Olavo Fiamencini. VIII. Primo, Carolina Martins. IX. Título

CDD 546

MOFs como Tecnologias Químicas para Anti-falsificação

Infelizmente, os produtos falsificados são frequentemente produzidos com a finalidade de se aproveitar o valor superior do produto ao qual se pretende imitar, ou seja, estes são réplicas não autorizadas do produto real e, com isso, acabam por se constituir de um ato criminoso. Frente a essas falsificações (de moedas, documentos, ou imitações de itens como roupas de marca, sapatos, bolsas, peças automotivas e até mesmo produtos farmacêuticos) já existem algumas maneiras simples de verificar sua veracidade através da observação de marca d' água, relevo, faixa holográfica etc. Ainda assim, há a necessidade de se desenvolver técnicas inovadoras e mais efetivas, envolvendo, por exemplo, a adição de MOFs (*Metal-Organic Frameworks*, também conhecidas como *Redes Metalorgânicas*) no material em questão, tal como a tecnologia especializada (de anti-falsificação) para o combate desses tipos de problema.

Dentre as principais tecnologias de anti-falsificação existentes na atualidade, iremos destacar neste TDC (Texto de Divulgação Científica) a tecnologia química, mais especificamente, a aplicação das MOFs.

Afinal, o que são MOFs? Para que elas servem? As MOFs são **polímeros de coordenação** formados por metais e ligantes orgânicos. Em algumas MOFs, os metais utilizados são os terras-raras, especialmente os lantanídeos, eles são responsáveis por dar ao material propriedades luminescentes que podem ser exploradas para algumas aplicações, como na área de química forense, por exemplo.

Mas como isso é possível? O grupo de pesquisa Applied MOFs, do Instituto de Química, orientado pela Prof Dra Regina Célia Galvão Frem, estuda essa

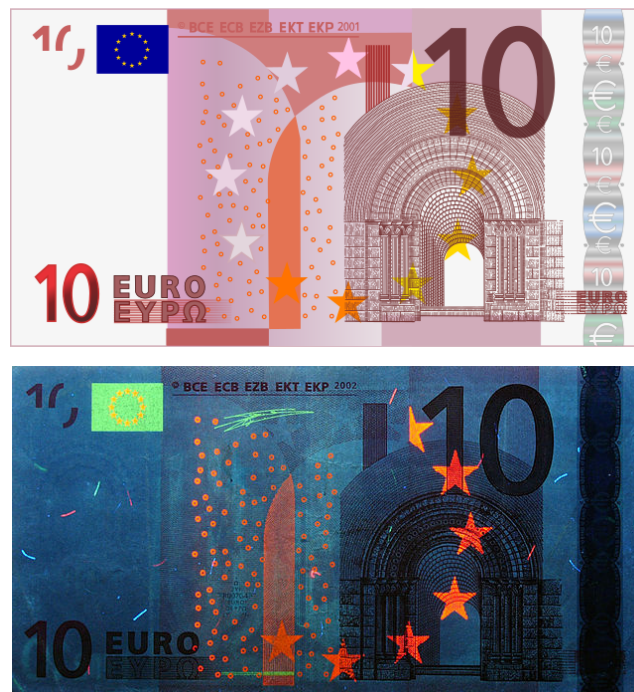


Figura 1: Cédula de Euro exposta à luz ultravioleta, comprovando sua autenticidade.

classe de compostos, com interesse nas técnicas de síntese e propriedades, visando a aplicação em variadas funções, como em fármacos, catalisadores e sensores. Referente ao assunto tratado nesse TDC, o aluno de Iniciação Científica (programa voltado para que alunos de graduação desenvolvam e participem de uma pesquisa, com a ajuda de um professor orientador) Olavo Fiamencini Verruma, iniciou estudos com polímeros de coordenação de lantanídeos, explorando aspectos relacionados a luminescência para que esses pudessem ser utilizados como materiais antifalsificadores, onde esses materiais poderiam ser aplicados em diferentes superfícies (como plásticos e papéis) para garantir autenticidade de documentos.

Outra aplicação que foi pensada no presente estudo, foi com relação a área de identificação de impressões digitais, onde as MOFs obtidas poderiam ser usadas para

investigar métodos que possibilitariam que ela fosse sintetizada sobre superfícies contendo impressões digitais, viabilizando então possíveis aplicações em ciências forenses.

O que são polímeros de coordenação?

Os polímeros de coordenação são uma classe de compostos de coordenação formados por ligantes covalentes e metais, nos quais os ligantes usados podem ser inorgânicos (cianeto e cloreto são exemplos de ligantes inorgânicos) ou orgânicos (à exemplo do ácido tereftálico e o ácido trimésico). Dentre os ligantes orgânicos, há diversos sítios de coordenação (onde os ligantes podem se ligar), sendo possível ligá-los através de diferentes formas ao metal. Além disso, as cadeias poliméricas podem crescer de modos diferentes, sendo em uma dimensão ou até mesmo em duas ou três dimensões.

Os polímeros de coordenação contêm as redes de coordenação que se estendem, de formas repetidas, uma delas sendo em uma dimensão (com ligações cruzadas entre duas ou mais cadeias individuais), ou de forma estendida por meio de repetições em duas ou três dimensões.

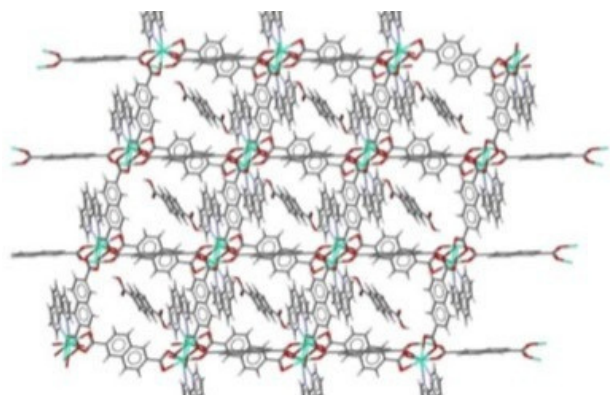


Figura 2: Estrutura de um polímero de coordenação.

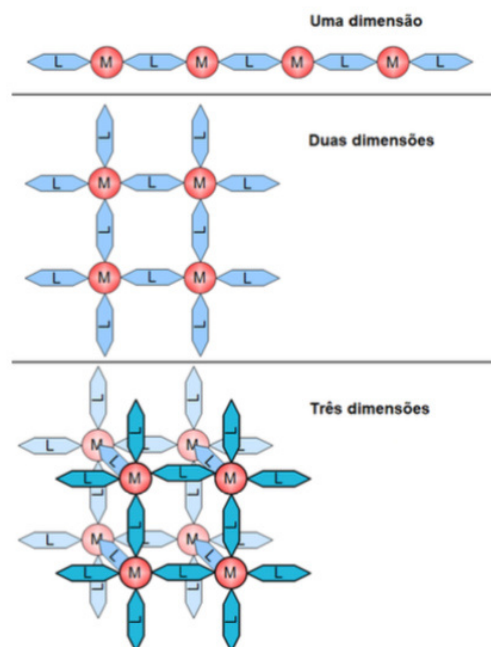


Figura 3: Representação esquemática de modos de crescimento de cadeias poliméricas a partir das interações entre ligantes (L) e metais (M).

Você tem ideia da importância das MOFs? Sabia que elas vêm sendo estudadas há algum tempo?

Em meados do século XX, as MOFs passaram a ter maior destaque no campo da pesquisa acadêmica, bem como no desenvolvimento tecnológico, pois suas aplicações são muito diversificadas e abrangem várias áreas devido à riqueza das propriedades atreladas a estes materiais. Tal relevância é justificada por conta da versatilidade dos materiais produzidos a partir da ampla disponibilidade de metais e ligantes. As MOFs fazem parte de uma das classes de materiais recentes da química supramolecular (área da química que estuda agregados de moléculas ou íons unidos por ligações não covalentes, também conhecidos como supermoléculas) e, por isso, houve um grande aumento no interesse por

estudos relacionados a esses tipos de materiais que, por sua vez, apresentam características específicas que lhes possibilitam ser utilizados em diversas aplicações. Dentre essas aplicações, podemos destacar processos de separação, no uso de ímãs permanentes, sensores químicos, catálise heterogênea, armazenamento de gases, uso em *drug-delivery* (técnica que facilita a entrega de compostos farmacêuticos em locais específicos do organismo humano para atingir o efeito terapêutico desejado), imagem biomédica, luminescência, entre outros.

Luminescência: uma propriedade importante para algumas MOFs

Você sabe o que é luminescência? Sabia que ela é uma propriedade fundamental para determinadas MOFs? Apesar de ser um termo comum no âmbito acadêmico, pouco se discute a respeito de sua importância em determinados estudos e pesquisas relacionadas a materiais luminescentes. Por conta destes aspectos, a luminescência é algo mais importante do que se pode imaginar, pois está atrelada à capacidade de um material em emitir luz através de alguma excitação, que pode ser uma reação química, calor, luz ou aplicação de potencial elétrico. Esta é uma propriedade muito útil que é adquirida quando se utiliza lantanídeos na construção de uma MOF.

Agora que você sabe da importância dessa propriedade para as MOFs, o que é preciso saber para entender o fenômeno da luminescência? Para entendê-la, é necessário conhecer as regras de **transição eletrônica**. A excitação gera uma transição de elétrons do **estado fundamental** para o **estado excitado**, na qual existem transições permitidas e proibidas, uma transição ser proibida não significa que não vá acontecer, apenas significa que ela tem menor probabilidade de ocorrer. Portanto, esses tipos de transições são típicas de acontecerem nos lantanídeos e de suma importância, porque resultam em uma emissão de luz com intensida-

BOX INFORMATIVO

Estado fundamental: O estado fundamental de um átomo é quando todos os seus elétrons estão no menor nível de energia possível.

Estado excitado: O estado excitado de um átomo é quando os elétrons saem dos níveis de energia de seu estado fundamental e passam para níveis de energia mais elevados, com isso diz-se que o elétron está excitado e, portanto afirma-se que o átomo está em um estado excitado.

Transição eletrônica: Transições eletrônicas ocorrem quando elétrons partem de um nível de energia para um nível de energia mais alto. A mudança de energia associada com esta transição fornece informações sobre a estrutura de uma molécula e determina muitas propriedades moleculares, tais como a cor.

Orbitais f: Os orbitais são regiões na eletrosfera de um átomo em que é máxima a probabilidade de se encontrar o elétron. E também existem subníveis atômicos, onde em cada um desses subníveis existe uma quantidade específica de orbitais que o compõem, no caso do subnível f, temos a presença sete orbitais.

de variável de acordo com o lantanídeo envolvido na composição do material. Inclusive, esses aspectos relacionados às transições eletrônicas são de extrema importância na escolha dos ligantes em uma síntese de uma MOF, uma vez que a natureza do lantanídeo pode influenciar no que é observado visualmente, como ilustrado na Figura 4.

Os ligantes ideais para uma MOF de terras-raras são os que possuem alta absorção na região do Ultravioleta (UV), pois estes são importantes para que ocorra o que se chama de Efeito Antena (fenômeno que promove uma intensificação da intensidade luminescente do íon metálico central por conta da eficiente absorção de energia que há por parte do ligante).

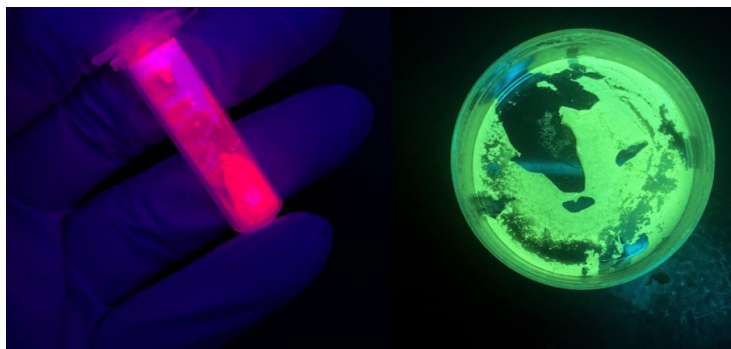


Figura 4: Polímeros de coordenação excitados sob radiação UV (ultravioleta), sendo baseado nos íons európio (III), com emissão na região do vermelho, e nos íons de térbio (III), com emissão na região do verde.

Neste fenômeno o ligante funciona como uma espécie de antena que absorve a energia fornecida ($h\nu$) e transfere para o íon lantanídeo, permitindo a transição eletrônica nos **orbitais f**, e assim, de se realizar uma **emissão de luz** mais intensa, como exemplificado na Figura 5.

Também é possível alterar a intensidade das emissões, mas como e qual a necessidade de fazer isso? Essas intensidades de emissões podem ser mudadas através do processo de dopagem. A dopagem consiste em adicionar mais de um terra-rara na composição de uma MOF, em diferentes porcentagens. Isso permite que a emissão de luz do material seja intensificada e, com isso, pode haver uma variação na cor observada, como é possível ver na Figura 6, onde foram realizadas dopagens de uma MOF de íons Térbio (III) com porcentagens de Európio (III) (0,10%, 0,60%, 1,00% e 1,50%).

A importância de realizar essas dopagens é que, como foi dito anteriormente, a intensificação da emissão de luz pode ser alterada. Além disso, a composição do material acaba sendo bem mais específica e difícil de ser imitada, dificultando a sua falsificação. Agora que você já conhece um pouco sobre MOFs, entende o que elas são e sua importância no cenário da Química Forense,

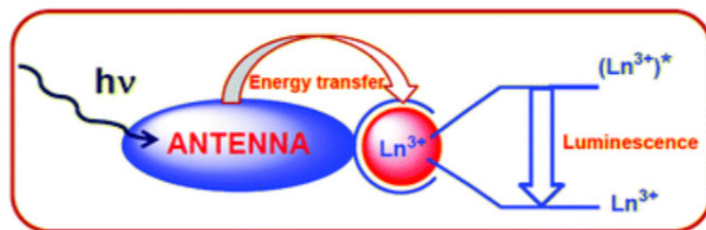


Figura 5: Representação do efeito antena nos compostos de coordenação de lantanídeos, onde “ $h\nu$ (energia de f)” corresponde a energia fornecida para os ligantes (representados pelo termo “ANTENNA” na ilustração), que por sua vez transferem a energia (“Energy transfer”) para o íon metálico central (Ln^{3+}), que acaba por exercer o fenômeno de luminescência (“luminescence”), devido à transição eletrônica do estado excitado $(\text{Ln}^{3+})^*$ para o fundamental (Ln^{3+}).

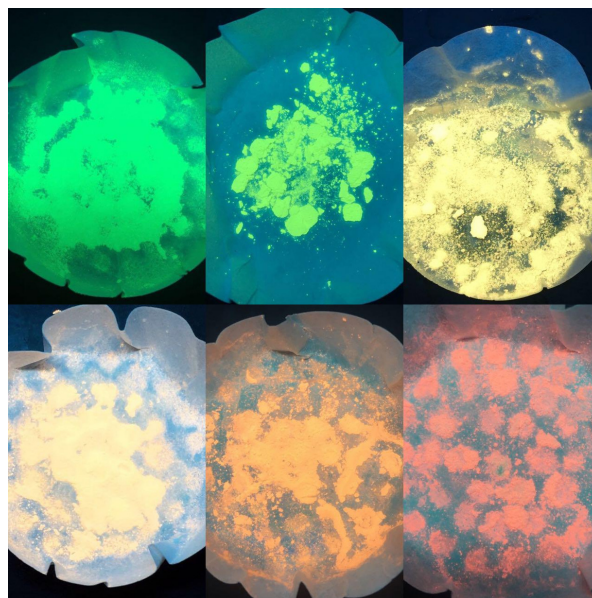


Figura 6. Imagem ilustrativa de sólidos de coordenação baseados em íons Tb^{3+} e suas respectivas dopagens com Eu^{3+} .

mais especificamente no âmbito de anti-falsificação, como poderia ser produzida uma MOF? Já pensou sobre isso? O grupo de pesquisa Applied MOFs explorou o processo de obtenção delas, vamos ver como foi?

BOX INFORMATIVO

Emissão de luz: Ao longo da história da Física, muitos cientistas famosos e conhecidos mundialmente defendiam a natureza ondulatória da luz, como Thomas Young. Enquanto outros cientistas defendem sua natureza corpuscular, como Newton. Atualmente, após as contribuições dadas pelos cientistas como Planck e Einstein, entendemos que a natureza da luz é dual, comportando-se como onda, luz, outra partícula.

Logo temos que em qualquer corpo é possível emanar luz pode-se considerar uma fonte de luz, então temos fontes primárias e secundárias.

Primárias: São fontes capazes de produzir a própria luz, comumente chamadas de fontes luminosas.

ex: Sol, Lâmpada acesa etc..

Secundárias: São capazes de refletirem a luz que incide sobre elas, conhecidas como corpos iluminados.

ex: Parede iluminada, pessoas etc..

O processo de obtenção de uma MOF

No trabalho feito, o grupo de pesquisa Applied MOFs sintetizou duas séries de compostos, sendo uma delas a SmX% (nesse caso o símbolo “Sm” se refere ao metal Samário e o termo “X%” é uma forma de dizer que a série de compostos contém quantidades variadas do metal Sm), e a outra EuX% (o símbolo “Eu” se refere ao metal európio e de maneira análoga o termo “X%” também traz a ideia de que diferentes composições de európio foram usadas nesta gama de compostos). Em cada caso foram usados ligantes orgânicos distintos, juntamente com as respectivas soluções pouco concentradas dos metais, para uma análise melhor da influência da dopagem sobre as propriedades luminescentes do material. Foram realizadas dopagens de 1%, 2%, 3%, 4% e 100% dos respectivos metais.

Depois de sintetizados os compostos, foi necessário realizar a caracterização de todos eles e isso foi feito através do uso de algumas técnicas espectroscópicas, como espectroscopia vibracional na região do infravermelho (espectroscopia de absorção, onde a energia absorvida pela substância se encontra na região infravermelha do espectro eletromagnético) e a espectroscopia de fotoluminescência (no qual baseia-se nos fenômenos de fotoluminescência, que por sua vez, é a emissão espontânea de luz de um material sob excitação óptica). Ambas as técnicas são importantes

para identificar, caracterizar e investigar a composição um composto químico através das suas características evidenciadas no espectro obtido de cada análise.

Avaliando a eficácia do material

Agora que você viu como é o processo de obtenção de uma MOF, como você acha que poderia ser avaliada sua eficiência com relação à aplicabilidade? O próximo passo é avaliar a viabilidade do uso deles em algumas aplicações importantes nas ciências forenses, através de ensaios laboratoriais para que pudesse ser comprovada a eficiência das MOFs produzidas. Os ensaios realizados mostraram que a série de compostos de EuX% demonstraram um grande potencial para serem usadas em aplicações contra crimes relacionados à falsificação. Os resultados experimentais das amostras que possuíam Európio mostraram uma excelente fixação no papel, indicativo de que o composto sintetizado era compatível com a superfície de um material que se

desejava proteger de falsificações. Mas como poderíamos analisar isso visualmente? Na prática, o documento a ser autenticado passa por uma aplicação de um compósito de polímero (material constituído de duas ou mais fases), no caso retratado nas Figuras 7 e 8 são as MOFs que foram aplicadas. Além disso, a validação do método é confirmada com a utilização de uma lâmpada ultravioleta, como pode ser observado nas Figuras 7 e 8, que ilustram a diferença da tinta sobre a luz branca artificial e sob a luz ultravioleta.

Com isso, o que esses resultados indicam? Eles indicam que embora sejam extremamente animadores, já que a MOF se adaptou muito bem a superfície que foi aplicada, deve-se dar continuidade à pesquisa, visando seu aperfeiçoamento, inclusive em aspectos econômicos.

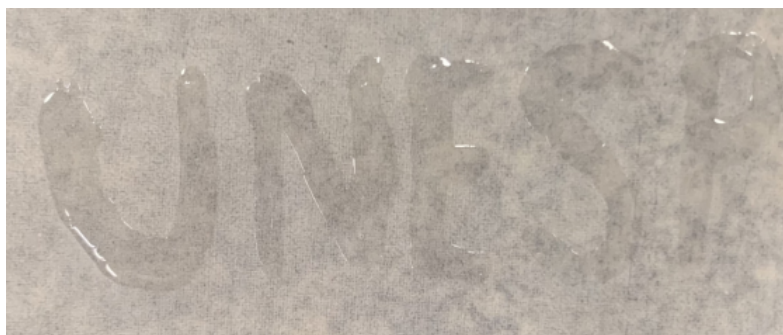


Figura 7: Tinta cintiladora sob a luz branca artificial.



Figura 8: Tinta cintiladora sob a luz ultravioleta no comprimento de onda igual a 375 nanômetros.

A pesquisa do grupo Applied MOFs pôde contribuir muito para que mais grupos de pesquisa pudessem adquirir mais interesse em continuar ou iniciar estudos com essa classe importantíssima de compostos químicos, já que nos últimos anos as MOFs têm sido um objeto de estudo mais presente em pesquisas na área da Química Inorgânica e também dentro da Química Forense.

REFERÊNCIAS

BATTEN, S. R. et al. Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. *CrystEngComm*, v. 14, n. 9, p. 3001, 2012.

COTTON, F. A. et. al. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6ª Ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

DEMICHELI, C. P.; MAIA, E. C. P. Química de Coordenação em Sistemas Biológicos. In: Farias, R. F. (Organizador). *Química de Coordenação*. São Paulo: Editora Átomo, 2003.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. *Química Inorgânica*. Porto Alegre: Bookman, 2003.

VERRUMA, Olavo F. Relatório de iniciação científica. 2020. Fornecidos pelo próprio autor ao grupo PET Química Unesp Araraquara. Resumo do trabalho de iniciação científica, 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>.