



Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DA DIFERENCIAÇÃO DE MOFS E LGSR POR MEIO DOS
ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA DO Eu^{3+} UTILIZANDO TÉCNICAS
QUIMIOMÉTRICAS**

Discente: Caroline Ribeiro Carneiro

Orientadora: Prof^a Dr^a Ingrid Távora Weber

Coorientadora: Dr^a Carolina Santos Silva (UFPE)

Brasília, DF

2019

Programa de Pós-Graduação em Química

**AVALIAÇÃO DA DIFERENCIAÇÃO DE MOFS E LGSR POR MEIO DOS
ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA DO Eu^{3+} UTILIZANDO TÉCNICAS
QUIMIOMÉTRICAS**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em Química
da Universidade de Brasília (PPGQ)

Discente: Caroline Ribeiro Carneiro

Orientadora: Prof^a Dr^a Ingrid Távora Weber

Coorientadora: Dr^a Carolina Santos Silva (UFPE)

Brasília, DF

2019

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Caroline Ribeiro Carneiro**, matrícula nº **17/0179214**, intitulada “**Avaliação da diferenciação de MOFs e LGSR por meio dos espectros de luminescência do Eu³⁺ utilizando técnicas quimiométricas**”, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 22 de julho de 2019.

Prof.^a Dra. Ingrid Távora Weber
Presidente de Banca

Prof. Dr. Jorlandio Francisco Felix
Membro Titular

Prof.^a Dra. Claudia Cristina Gatto
Membro Titular IQ/UnB

Prof.^a Dra. Maryene Alves
Camargo Membro Suplente

Em 22 de julho de 2019.

“ Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá.”

Ayrton Senna

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por ter me dado forças para superar as dificuldades.

Aos meus pais Francisco e Albanisa, e a minha querida irmã Nayane. Segundo Roberto Shinyashiki, *“tudo que um sonho precisa para ser realizado é de alguém que acredite que ele possa ser realizado”* e vocês acreditaram no meu, por isso meu muito obrigada! Vocês são meu porto seguro.

A minha tia Albinha por todo o apoio.

A Alice (*in memoriam*), você foi a melhor coelha do mundo, foi uma honra ser sua mamãe, obrigada.

A professora Ingrid por ter me recebido na UnB e no LIMA, mesmo sem me conhecer, muito obrigada por todos os ensinamentos, oportunidades, paciência e dedicação a esse trabalho.

A minha coorientadora Carolina, toda quimiometria apresentada nesse trabalho não seria nada sem você! Obrigada por toda paciência, e-mail trocados e ligações por Skype.

Aos amigos do LIMA (Rogério, Idio, Luana, Marcella, André, Fernanda, Aline, Carime, Filipe e muitos outros), é muito mais fácil trabalhar com vocês por perto.

A Diana por ter nos acolhido. A Felipe e Guilherme, obrigada por ter nos ajudado em Brasília, jamais teríamos entendido o mapa do avião sem vocês.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – código de financiamento 001 e do Núcleo de Estudos em Química Forense–NEQUIFOR (CAPES AUXPE 3509/2014).

Ao perito Talhavini e a Polícia Federal por todo apoio.

E a todos que de alguma maneira, direta ou indiretamente, fizeram parte da minha formação, meu muito obrigado.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS.....	10
ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS.....	11
RESUMO.....	13
ABSTRACT.....	14
1. Introdução.....	15
1.1 Violência no Brasil.....	15
1.2 Resíduo de tiro.....	17
1.3 Marcadores luminescentes.....	24
1.3.1 Luminescência.....	28
1.4 Quimiometria.....	34
2. Objetivos.....	39
3. Materiais e métodos.....	39
3.1 Síntese dos marcadores.....	40
3.1.1 Eu(BTC).....	41
3.1.2 Eu(DPA).....	41
3.1.3 Eu(BDC).....	41
3.2 Caracterização dos marcadores (antes dos disparos)	41
3.2.1 DRX.....	41
3.2.2 Fluorescência.....	42
3.3 Incorporação dos marcadores a pólvora e disparos.....	43
3.4 Caracterização dos LGSRs.....	44
3.5 Quimiometria.....	45
4. Resultados e Discussão.....	49
4.1 Caracterização dos marcadores luminescentes.....	49
4.2 Caracterização LGSR.....	60
4.3 Análise Quimiométrica.....	64
4.3.1 Fusão de dados.....	81
4.4 VSC – Avaliação da implementação da técnica na rotina forense.....	84

5. Conclusão e perspectivas.....	89
Referências.....	92
Anexos.....	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico do número de homicídios por armas de fogo no Brasil por ano. Fonte: Adaptado de (Cerqueira et al., 2017).	17
Figura 2 – Imagem da nuvem de fumaça criada durante a descarga de uma arma de fogo. Fonte: (Freitas, 2010)	18
Figura 3 – Imagem dos principais componentes de um cartucho. Fonte: (Sindespe, 2014).	19
Figura 4 – Esquema das reações produzidas dentro do cartucho durante um disparo de arma de fogo. Fonte: (Secchi, 2000).	20
Figura 5 - Reação de Feigl-Suter para identificação de Pb^{2+} . Fonte: (Oliveira, 2006)	22
Figura 6 - Estrutura molecular dos ligantes comumente utilizados na síntese de LMOFs. Fonte: adaptada de (Dantas Ramos et al., 2014).	27
Figura 7 - Estrutura molecular dos ligantes utilizados na síntese dos marcadores luminescentes.....	27
Figura 8 - Estrutura do EuDPA. Fonte: Adaptado de (Arouca, 2016).....	28
Figura 9 - Estrutura do EuBTC. Fonte: Adaptado de (Arouca, 2016).....	28
Figura 10 - Estrutura do EuBDC. Fonte: Adaptado de (Arouca, 2016).....	29
Figura 11 - Diagrama de Jablonski para o sistema de níveis de energia. As setas retas representam os processos envolvendo fótons, e as setas onduladas são as transições não-radioativas. Fonte: Adaptado de (Sotomayor et al., 2008).	31
Figura 12 - Mecanismo de transferência de energia em complexo com íons terras raras. Fonte: Adaptado de (Souza E Sigoli, 2012).	33
Figura 13 – Esquema da decomposição por PCA da matriz X. Fonte: Adaptado de (MARQUES, 2013).	36

Figura 14 - Esquema da composição da matriz X utilizada para PCA de um conjunto de espectros de emissão de um conjunto de n amostras.	37
Figura 15 - Esquema de subdivisão das amostras.....	43
Figura 16 - Esquema de incorporação dos marcadores a munição.	44
Figura 17 - Esquema do experimento realizado para aquisição dos resíduos de tiro.	45
Figura 18 – Etapas de pré-processamento para os espectros de excitação....	46
Figura 19 - Etapas de pré-processamento para os espectros de emissão.	47
Figura 20 – Esquema de construção do MCR-ALS.....	47
Figura 21 – Espectros de emissão a) puros e b) pré-processados adquiridos no VSC.....	49
Figura 22 - DRX dos marcadores EuDPA.	51
Figura 23 - DRX dos marcadores EuBTC.	52
Figura 24 - DRX dos marcadores EuBDC.....	52
Figura 25 – Sobreposição dos difratogramas de raios X para os 3 marcadores.	53
Figura 26 - Espectro de excitação da amostra EuDPA 3.2 (de 200 a 550 nm).54	
Figura 27 - Espectro de excitação da amostra EuBTC 3.3 (de 200 a 550 nm).55	
Figura 28 - Espectro de excitação da amostra EuBDC 1.3 (de 200 a 550 nm).55	
Figura 29 - Espectros de excitação das amostras EuDPA (de 200 a 550 nm).56	
Figura 30 - Espectros de excitação das amostras EuBTC (de 200 a 550 nm).56	
Figura 31 - Espectros de excitação das amostras EuBDC (de 200 a 550 nm).57	
Figura 32 - Espectros de emissão das amostras EuDPA (de 550 a 750 nm). .58	
Figura 33 - Espectros de emissão das amostras EuBTC (de 550 a 750 nm)...58	
Figura 34 - Espectros de emissão das amostras EuBDC (de 550 a 750 nm). .59	

Figura 35 - Espectros de excitação (de 200 a 550 nm) e emissão (de 550 a 750) das amostras de LGSR do marcador EuDPA.	61
Figura 36 - Espectros de excitação (de 200 a 550 nm) e emissão (de 550 a 750) das amostras de LGSR do marcador EuBTC.	62
Figura 37 - Espectros de excitação (de 200 a 550 nm) e emissão (de 550 a 750) das amostras de LGSR do marcador EuBDC.	62
Figura 38 - Comparação entre espectros de excitação do marcador EuDPA antes (linha azul) e após disparo (linha preta).....	63
Figura 39 - Comparação entre espectros de emissão do marcador EuDPA antes (linha azul) e após disparo (linha preta).....	64
Figura 40 – Gráfico da variância acumulada de cada componente principal referente aos espectros de excitação.....	65
Figura 41 - Gráfico dos scores PC1xPC2 dos espectros de excitação.	66
Figura 42 - Gráfico de pesos PC1 para os espectros de excitação.....	66
Figura 43 - Gráfico de pesos PC2 para os espectros de excitação.....	67
Figura 44 – Sobreposição dos espectros de excitação para todas as amostras dos três marcadores após pré-processamentos.	68
Figura 45 – Gráfico dos scores de PC1xPC2 do marcador BTC.....	69
Figura 46 – Gráfico dos resíduos x T^2 de Hotelling para o modelo com 4 PCs.....	69
Figura 47 – Espectros de excitação das 15 amostras do marcador EuBTC. ...	70
Figura 48 - Variância acumulada de cada componente principal referente aos espectros de emissão.	71
Figura 49 - Gráfico dos scores PC1xPC2 dos espectros de emissão.	71
Figura 50 - Gráfico de pesos PC1 para os espectros de emissão.	72
Figura 51 - Gráfico de pesos PC2 para os espectros de emissão.	72
Figura 52 – Sobreposição entre os espectros de emissão das amostras de EuDPA e EuBDC.....	73

Figura 53 – a) Gráfico de scores para os dados de emissão em PC1xPC2 evidenciando a amostra BTC 4.2 b) Gráfico dos resíduos $\times T^2$ de Hotelling para o modelo com 2 PCs para os espectros de emissão.	74
Figura 54 - Espectros de emissão das 15 amostras do marcador EuBTC.....	75
Figura 55 - Gráfico de scores PC1xPC2 incluindo amostras de GSR para os espectros de excitação.....	76
Figura 56 - Gráfico de scores PC1xPC2 incluindo amostras de GSR para os espectros de emissão.	77
Figura 57 - Gráficos de concentrações relativas otimizadas para MCR-ALS...	78
Figura 58 – Espectros completos (excitação e emissão) acompanhados dos seus respectivos valores de correlação (A linha preta refere-se as estimativas iniciais e a linha vermelha indica os espectros otimizados).	79
Figura 59 – Scores VIP do modelo PLS-DA para os dados de (a) excitação e (b) emissão.....	81
Figura 60 – Resultados da PLS – DA do conjunto de previsão para os espectros de excitação.....	82
Figura 61 – Resultados da PLS – DA do conjunto de previsão para os espectros de emissão.	82
Figura 62 – Gráfico de scores da PCA para fusão de dados incluindo os espectros dos marcadores EuBTC, EuDPA e EuBDC e seus respectivos LGSR.	84
Figura 63 – Gráfico de scores da PCA para os espectros puros de emissão obtidos no VSC.	86
Figura 64 - Gráfico de scores da PCA para os espectros puros e LGSR de emissão obtidos no VSC.	86
Figura 65 – Scores VIP para o VSC.....	88
Figura 66 - Resultados da PLS – DA do conjunto de previsão para os espectros de emissão do VSC.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados obtidos na PLS-DA para os espectros de emissão e excitação obtidos no fluorímetro.....	78
Tabela 2 - Resultados obtidos na PLS-DA para fusão de dados.....	82
Tabela 3 - Resultados obtidos na PLS-DA para os espectros de emissão utilizando o VSC.....	85

ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

BDC - Ácido benzeno-1,4-dicarboxílico.

BTC - Ácido benzeno-1,3,5- tricarboxílico.

CBC – Companhia Brasileira de Cartucho®.

DPA - Ácido dipicolínico.

FT-IR - espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

GSR – Resíduo de tiro.

GHS - *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals*.

IGSR – *Inorganic Gunshot Residue* (Resíduo de tiro inorgânico).

INC – Instituto Nacional de Criminalística.

Ipea - Instituto de pesquisas econômicas aplicadas.

LGSR – *Luminescent gunshot residue*.

LMOFs - *Lanthanide Metal-Organic Framework*.

MCR-ALS - *Multivariate Curve Resolution with Alternating Least-Squares*.

MEV/EDS – Microscopia eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Raios X por dispersão de energia.

NTA – *Non-toxic ammunition*.

OGSR – *Organic Gunshot Residue* (Resíduo de tiro orgânico).

PC – *Principal Component*.

PCA – *Principal Component Analysis*.

PLS-DA - *Partial Least Squares for Discriminant Analyses*.

SNV - *Standard Normal Variate*.

VSC - Vídeo Comparador Espectral.

RESUMO

A implementação de munições não-tóxicas (NTA) tem dificultado a identificação de resíduos de tiro (GSR) mesmo por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (MEV/EDS). A fim de superar tal problema a introdução de um marcador luminescente à munição tornou-se uma ótima alternativa para identificar GSR-NTA. Estes marcadores permitem ao mesmo tempo identificar inequivocamente o resíduo de tiro formado bem como obter uma nova gama de informações para as investigações de crime com uso de armas de fogo (por exemplo: identificação da posição do atirador, estimativa da distância do disparo, facilidade na coleta dos resíduos, etc.). Visando a aplicação do marcador a munições em escala industrial, o presente trabalho estudou aspectos relativos a três marcadores luminescente já previamente estudados baseados em redes metalorgânicas contendo íons lantanídeos: [Eu(BTC)], [Eu(DPA)-(HDP)], e [Eu₂(BDC)₃(H₂O)₂]_n. Primeiramente, foi estudada sistematicamente a repetibilidade da síntese destes marcadores. Estudou-se a possibilidade de diferenciar estes marcadores por meio de seus espectros de luminescência (emissão e excitação) com vistas à codificação da munição. Avaliou-se a diferenciação dos marcadores recém-preparados e dos resíduos de tiro contendo os mesmos por meio dos espectros de emissão e excitação com o auxílio de técnicas quimiométricas (PCA, MCR-ALS e PLS-DA). O objetivo foi desenvolver um método simples, rápido, confiável, não-destrutivo e não-subjetivo para discriminação dos marcadores. Os resultados obtidos mostraram que é possível a diferenciação desses três marcadores, bem como a fazer classificação inequívoca do resíduo de tiro luminescente (LGSR) com seu marcador de origem. A técnica ainda pode ser facilmente adaptada a rotina forense, uma vez que os resultados obtidos pela utilização do VSC mostraram-se satisfatórios. Os resultados obtidos foram avaliados em um contexto de marcação de munições, mas podem ser estendidos para qualquer situação que empregue-se estes marcadores.

Palavras-chave: Resíduo de tiro, marcador luminescente, európio, munição NTA, quimiometria.

ABSTRACT

The recent implementation of non-toxic ammunition (NTA) have hampered the identification of Gunshot Residue (GSR) even by Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX). In order to overcome this drawback the introduction of luminescent markers arises as a great alternative to identify gunshot residues from NTA ammunition. The use of these markers, if allows an unequivocally identification of GSR, providing many other important information in firearm related crime investigation (such as determining shooter position, estimating firing distance, facilities GSR collect, etc.). Aiming at the applicability of the markers to ammunition on industrial scale, the present work investigate three luminescent markers previously studied based on metalorganic networks containing lanthanide ions: [Eu(BTC)], [Eu(DPA)-(HDP)], e [Eu₂(BDC)₃(H₂O)₂]_n. In the first place, the repeatability of the synthesis of these markers was systematically studied. In addition, the possibility of differentiating these markers by means of their luminescence spectra (emission and excitation) was evaluated to implement an ammunition encoding protocol. The differentiation of the newly prepared markers and the GSR containing them was evaluated by emission and excitation spectra supported by chemometric techniques (PCA, MCR-ALS and PLS-DA). The objective was to develop a simple, fast, reliable, non-destructive and non-subjective method for discriminating markers. The results showed that it is possible to differentiate these three markers, as well as to make an unambiguous classification of Luminescent gunshot residue (LGSR) with its origin marker. The technique can still be easily adapted to a daily-basis forensic context, since the results obtained by the use of VSC have been satisfactory. The results obtained were evaluated in an ammunition marking context but can be extended to any situation employing these luminescent markers.

Keywords: Gunshot residue, luminescent marker, europium, NTA ammunition, chemometrics.

1. Introdução

1.1 Violência no Brasil

De acordo com o atlas da violência no Brasil (2017), publicado anualmente pelo Instituto de Pesquisas Econômicas Aplicadas (Ipea), em apenas três semanas do ano de 2017 foram assassinadas no Brasil mais pessoas que o total de mortos oriundos de ataques terroristas em todo o mundo nos 5 primeiros meses desse mesmo ano, que resultaram em 3314 vítimas fatais envolvendo 498 atentados (Cerqueira *et al.*, 2017).

A proliferação de armas de fogo conduz a um aumento nas taxas de homicídio, além de levar riscos às famílias, tornando mais propícios acidentes fatais por tais armas e suicídio. Muitos destes crimes letais ocorrem pela presença de indivíduos armados durante conflitos como briga de trânsito, em bares, desavença entre vizinhos, dentre outras situações rotineiras. Estima-se que a cada 1% no aumento da propagação de armas de fogo, a taxa de homicídio aumente em 2% nas cidades (Cerqueira *et al.*, 2014).

Entrou em vigor no Brasil, em 2003, o estatuto do desarmamento, que se trata de uma lei federal que dificultou o acesso às armas de fogo para civis. O atlas da violência dos anos de 2015 até 2017 apontam que no ano seguinte a campanha do desarmamento (2004), a taxa de homicídios por essas armas caiu de 20,3 por cem mil habitantes para 19,0 e manteve esse nível até 2011, voltando a subir nos anos subsequentes. Em valores absolutos, o número total de homicídios por armas de fogo no Brasil cresce vertiginosamente desde os anos 90. Em 2005, esse número atingiu um mínimo de 33 mil homicídios, nos cinco anos seguintes variou entre 34 a 37 mil. Em 2012, pela primeira vez na história, superou o número alarmante de 40 mil homicídios e desde então tem se mantido nesse patamar, como mostra o gráfico da Figura 1. Em 2017, o número de mortes por armas do fogo registradas no Brasil foi de 47.510 mil (Saconi, 2019).

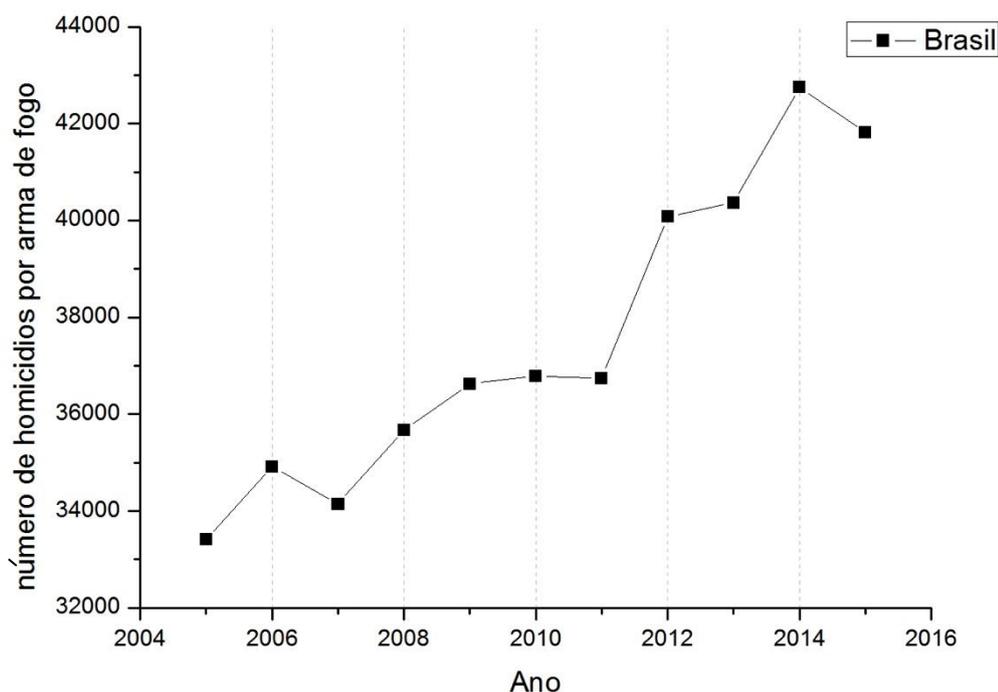


Figura 1 - Gráfico do número de homicídios por armas de fogo no Brasil por ano. Fonte: Adaptado de (Cerqueira et al., 2017).

De acordo com dados oficiais da Estratégia Nacional de Justiça e Segurança Pública, apenas 6% dos homicídios dolosos (aqueles com intenção de matar) são solucionados no Brasil. Quando comparado a países como Estados Unidos, França e Reino Unido esse índice pode alcançar entre 60 e 90% (Coutelle, 2017). Esse fato combinado com os altos índices de criminalidade no Brasil, ao grande número de mortes por armas de fogo e a ineficácia do sistema judicial levam ao medo e à sensação de impunidade à população.

Com o intuito de analisar e auxiliar na resolução de cenas de crimes a polícia científica busca ferramentas que possam esclarecer esses crimes, conciliando a ciência e tecnologia com a rotina da perícia. No que diz respeito aos crimes por armas de fogo, uma evidência de extrema importância são os resíduos de disparo por armas de fogo ou resíduo de tiro (GSR - Gunshot Residue) que podem apontar uma relação entre o autor do disparo, a vítima e/ou uma cena de crime (Rendle, 2005).

1.2. Resíduo de tiro (GSR)

O GSR, pode ser definido como “conjunto de resíduos formados durante a descarga de uma arma de fogo” (Swggsr, 2011). O GSR é uma mistura de compostos químicos que resultam de uma série de reações de alta pressão que objetivam expelir o projétil da arma de fogo. A combustão de produtos originários simultaneamente tanto do iniciador como do propulsor forma uma pluma de partículas em suspensão no ar que escapam do cano e quaisquer outras aberturas da arma, como mostra a Figura 2. Esse gás se condensa gradualmente e as partículas são depositadas nas proximidades da arma de fogo, incluindo mãos, roupas do atirador e, potencialmente, superfícies e pessoas próximas no momento do disparo (Blakey *et al.*, 2017).

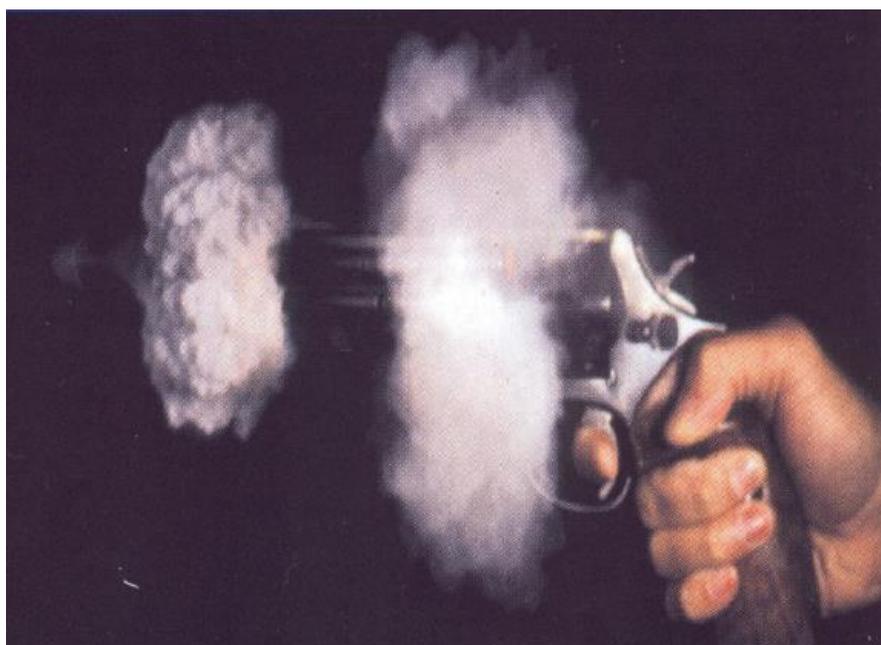


Figura 2 – Imagem da nuvem de fumaça criada durante a descarga de uma arma de fogo.
Fonte: (Freitas, 2010)

Os resíduos de tiro são compostos de partículas, queimadas ou não, provenientes do *primer* (mistura iniciadora) que forma o IGSR (resíduo de tiro inorgânico), do propelente, formando o OGSR (resíduo de tiro orgânico), além

de outros materiais oriundos da capa do cartucho, do projétil e da própria arma de fogo (Maitre *et al.*, 2017).

A arma de fogo é constituída pelo aparelho arremessador (a arma propriamente dita), e pelo cartucho, onde estão inseridos o projétil, a carga de projeção e a cápsula de espoletamento (contida dentro do estojo). A Figura 3 representa um corte longitudinal de um cartucho de munição.



Figura 3 – Imagem dos principais componentes de um cartucho. Fonte: (Sindespe, 2014).

No momento do disparo, o detonador da arma, golpeia a espoleta e o calor gerado da combustão deforma a cápsula de espoletamento. A mistura iniciadora é então comprimida e ocorre a quebra dos cristais de estifinato de chumbo e tetrazeno, nas munições convencionais. Desse modo, inicia-se uma chama que tem como combustível o nitrato de bário e trissulfeto de antimônio como oxidante (também nas munições convencionais). Em seguida, são gerados gases com alta temperatura (podendo atingir 2500°C) e alta pressão que possui energia térmica suficiente para iniciar a queima do propelente/pólvora. Essa reação de combustão provoca aumento súbito de pressão no interior da arma e conduz à ejeção do projétil para fora do cano (Freitas, 2010). O esquema da Figura 4 retrata esse processo.

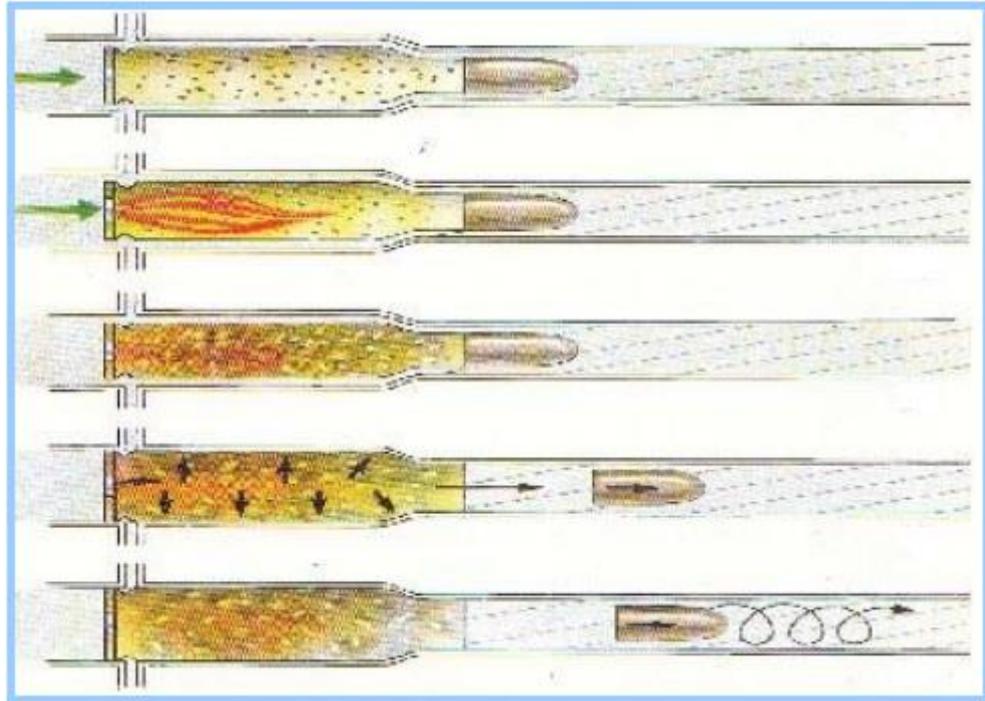


Figura 4 – Esquema das reações produzidas dentro do cartucho durante um disparo de arma de fogo. Fonte: (Secchi, 2000).

Devido a essas subsequentes reações químicas, os GSR espalham-se progressivamente em função desta expansão de nuvem gasosa que carregam partículas do cano da arma e contaminam a cena de crime. O padrão de espalhamento do GSR pode ser influenciado por diferentes fatores, como a localização do disparo (em locais abertos ou fechados), condições climáticas (por exemplo, o vento), tipo de munição utilizada, comprimento do cano e tipo da arma de fogo (Fernandes, 2016).

Após o disparo, o projétil é lançado pela arma e a força de sua projeção através do cano depende da combustão da pólvora. Para que esse processo de combustão ocorra é necessária uma 'chama iniciadora' proveniente da espoleta, que contém uma pequena quantidade de material explosivo sensível ao choque mecânico. A CBC®- Companhia Brasileira de Cartuchos - utiliza, atualmente, em seus cartuchos uma mistura iniciadora a base de estifinato de chumbo ($C_6H_{13}N_3O_8Pb$), nitrato de bário ($Ba(NO_3)_2$), trissulfeto de antimônio (Sb_2S_3), tetrazeno e alumínio dependendo do tipo de cartucho. O estojo, em sua maioria, é constituído por latão, uma liga metálica formada por uma mistura de 70% de cobre e 30% de zinco (Chemello, 2007). Em função da presença

dos metais antimônio (Sb), chumbo (Pb) e bário (Ba), oriundos da massa iniciadora, o GSR tradicionalmente é caracterizado pela presença simultânea destes três metais nas partículas analisadas (Romolo e Margot, 2001).

A maioria das partículas de GSR está tipicamente entre intervalo de 0,5 a 5,0 μm de diâmetro e possui morfologia esferoide¹. A informação obtida por meio da análise de GSR pode ser utilizada para determinar se o suspeito efetuou ou não o disparo com arma de fogo, dessa forma podendo confirmar ou refutar o álibi, além de auxiliar na diferenciação de suicídio e homicídio, estimar a distância do disparo, reconhecer buracos de ferimento por arma de fogo, etc. (Abrego, *et al* 2012, Rendle, 2005).

De acordo com a literatura, a forma de caracterização de GSR mais confiável é a técnica de microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia por dispersão de raios X (MEV/EDX). Essa técnica permite uma análise simultânea da morfologia da composição química individual das partículas. Podendo-se, portanto, verificar o formato esferoide e presença de chumbo, antimônio e bário (Romolo e Margot, 2001). Uma desvantagem do uso do MEV para análise de resíduos de tiro, além do alto custo de aquisição e manutenção do equipamento, é o tempo necessário, extremamente longo para equipamentos antigos. Com o advento dos *softwares* de busca automatizada, esse problema foi minimizado, no entanto, estes *softwares* ainda são pouco disponíveis. Além disso, o sucesso da análise é determinado, principalmente, pela coleta. No Brasil ainda há pouca disponibilidade desse equipamento nas polícias científicas. Em 2005, apenas no Instituto Nacional de Criminalística (INC) da polícia civil do estado de São Paulo, no INC da polícia federal com sede em Brasília e no laboratório central de polícia técnica da Bahia dispunham de MEV/EDX (Fagundes, *et al* 2005). Hoje não se tem uma estimativa exata.

Dada a indisponibilidade de MEV/EDS somado ao longo tempo de análise quando o equipamento está disponível, diversos institutos de criminalística fazem uso de teste colorimétricos por via úmida como método não específico para identificação de GSR. Dentre os principais ensaios está a reação de Feigl-Suter que faz uso de rodizonato de sódio para revelar a

¹ A forma e o tamanho das partículas variam conforme o tipo de arma e o calibre utilizados no disparo. (Martiny *et al.*, 2008)

presença de Pb, de acordo com a reação química representada na Figura 5. O teste é positivo caso o contato da amostra com o reagente forneça uma coloração roxo/lilás para chumbo e laranja para bário (Oliveira, 2006). Apesar da vantagem de rápida execução e baixo custo, os testes colorimétricos possuem limitação de sensibilidade, levando a uma grande quantidade falsos negativos. Além disso, há ainda a possibilidade de falsos positivos devido à baixa seletividade do teste. Testes colorimétricos muitas vezes não possuem sensibilidade para detectar antimônio (Romão *et al.*, 2011).

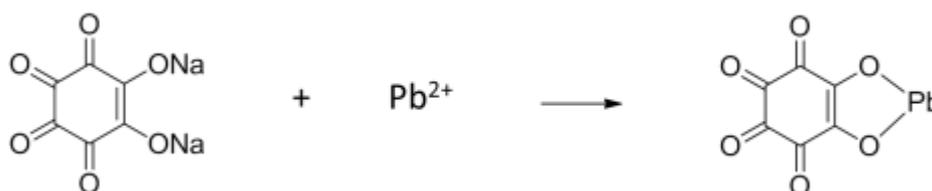


Figura 5 - Reação de Feigl-Suter para identificação de Pb^{2+} . Fonte: (Oliveira, 2006)

De acordo com Maitre e colaboradores (Maitre *et al.*, 2017), a detecção de GSR é possível em cenários que podem não estar relacionados a um evento criminoso, como participação em eventos de caça legais, por contaminação ambiental ou transferência secundária². Além disso, é possível encontrar partículas de pastilhas de freio de automóveis com composição bastante semelhante ao GSR (presença de Pb, Sb e Ba). Entretanto, essas partículas possuem morfologia em sua maioria, irregular, enquanto partículas verdadeiras GSR são caracterizadas por morfologia esferoide. A poeira das pastilhas de freio acompanham uma série de partículas que não são comumente encontradas em resíduos de tiro, esse fator também pode auxiliar na distinção entre partículas provenientes de automóveis ou resíduos de tiro (Cardinetti *et al.*, 2004). Contudo, é necessário fazer um *screening* detalhado das partículas para poder distinguir entre ambas.

Adicionalmente, outros estudos também sugeriram possíveis contaminantes que podem gerar falsos positivos na identificação de GSR, como *airbags* automotivos, fogos de artifício e partículas provenientes do

² “Movimento” de alguma evidência do seu local original para uma outra superfície, a qual não está relacionada com a fonte da transferência original (Arouca, 2016).

processo de soldagem (Maitre *et al.*, 2017). No primeiro caso, alguns fabricantes dos chamados airbags híbridos utilizam como precursor *primer* contendo chumbo, bário e antimônio, portanto, é possível a detecção de partículas semelhantes a GSR. Entretanto a presença de outras partículas que não são tipicamente encontradas em descarga de armas de fogo pode auxiliar na diferenciação (Berk, 2009). No caso dos fogos de artifícios, Grima e colaboradores (Grima *et al.*, 2012) observaram a recuperação de partículas contendo Ba-Sb e Pb-Sb-Ba, inclusive de morfologia esferoidal, em resíduos de fogos de artifício. Como se pode perceber, a diferenciação de partículas de pastilha de freio, *airbags* e fogos de artifício de partículas de GSR não é uma tarefa simples e depende muito da experiência e habilidade do analisador.

Outro fator complicador na identificação de GSR ocorreu em 1998, quando a CBC passou a produzir e comercializar um novo tipo de munição limpa (*clean range ammunition*) ou munições livres de chumbo (NTA - *Non Toxic Ammunition*). Estas munições contêm uma nova formulação na mistura iniciadora, composta tipicamente por diazól, nitrato de estrôncio, tetrazeno e pólvora. Após o disparo formam-se monóxido e dióxido de carbono, vapor de água, nitrogênio e óxido de estrôncio. Logo, não há mais os metais característicos na composição da espoleta (Pb, Ba e Sb) e, conseqüentemente, do GSR (Martiny *et al.*, 2008).

Esse tipo de iniciador foi introduzido em resposta aos crescentes problemas de saúde relacionados à poluição no ar por chumbo e constante exposição a altos níveis de metais pesados (Dalby, Butler e Birkett, 2010). Análise de exame sanguíneo de instrutores de tiro revelaram a presença de alto teor de chumbo (60µg de chumbo / 100 g de sangue) próximo ao limite estabelecido pelo Instituto Nacional de Segurança no trabalho e Saúde (NIOSH), podendo afetar o sistema nervoso (Niosh, 2010). Para minimizar o perigo de intoxicação, projeteis passaram a ser totalmente encamisados evitando a evaporação de chumbo do seu núcleo. Devido a esses fatores, a caracterização do GSR proveniente dessa munição é impossibilitada por meio de MEV/EDX, uma vez que esta origina uma maior quantidade de gases e partículas sólidas em menor número (Martiny *et al.*, 2008).

Alguns metais podem ser encontrados em GSR oriundos de munições GSR. Maitre *et al.* (2017) classificaram estas partículas em diferentes grupos como, por exemplo: Gadolínio (Gd) – Titânio (Ti) – Zinco (Zn), Gadolínio (Gd) – Cobre (Cu) – Estanho (Sn), Titânio (Ti) – Zinco (Zn) e Estrôncio (Sr) proveniente de munições alemãs. Para munições fabricadas no Brasil, foram encontradas partículas contendo, principalmente, Alumínio, Silício, Cálcio, Potássio, Sódio, dentre outros elementos presentes em pequenas quantidades (Martiny *et al.*, 2008). Contudo nenhum dos grupos fornece uma composição diferenciada que possa indicar inequivocamente que se trata de uma partícula de GSR. Por exemplo, (Brozek-Mucha, 2015) estudaram partículas advindas do processo de soldagem e encontraram partículas esféricas constituídas de titânio e alumínio que podem facilmente ser confundidas com partículas provenientes de munições NTA.

Devido ao emergente uso de munições NTA, passou-se a buscar novos métodos de caracterização para o GSR proveniente desse tipo de munição, uma vez que não possuem mais os metais característicos do GSR tradicional em sua composição, tornando o uso de MEV-EDS não aplicável. Nesse contexto, a espectroscopia Raman tem se mostrado uma alternativa para análise de GSR-NTA (Matias, 2016). Estudos recentes mostraram que a utilização dessa técnica para caracterização de OGSR, é uma ferramenta útil para triagem quando se faz necessária uma análise rápida de identificação de GSR (López-López, Delgado e García-Ruiz, 2012).

Bueno e colaboradores também analisaram a utilização do Raman associado a métodos quimiométricos para análise da influência do calibre da arma de fogo na natureza química o GSR produzido. Os resultados revelaram o possível uso da técnica para associação do GSR ao conjunto arma/munição, entretanto, a aplicação potencial desse método requer um extenso estudo e catalogação dos espectros de uma ampla gama de diferentes armas e munições (Bueno, Sikirzhytski e Lednev, 2012). Todavia, os dados analítico obtidos por Raman podem ser complexos e ruidosos, além disso pode não detectar componentes químicos presentes em pequenas quantidades (Vašková, 2011). Além do mais, a influência do substrato tem se mostrado um desafio nesse tipo de análise (Lopez-Lopez, La Ossa, De e Garcia-Ruiz, 2015).

Da mesma maneira que o Raman, a espectroscopia de Infravermelho tem se mostrado vantajosa para detecção de OGSR, devido a elevada seletividade da técnica (apesar de também sofrer com a influência do substrato) (Silva, *et al.*, 2019). Ortega-Ojeda e colaboradores, estudaram imagens de infravermelho para análise de padrão de GSR em alvos (Ortega-Ojeda, Torre-Roldána e C. García-Ruiz, 2017). Uma dificuldade relatada no uso de FT-IR para distinção de munições de diferentes calibres foi a variabilidade da composição química do *primer* e propelente a depender do fabricante, além disso, a prática artesanal de recarregar munições também conduz a diferentes composições químicas do GSR (Bueno, Sikirzhytski e Lednev, 2013).

Para auxiliar na identificação de partícula, como sendo inequivocamente GSR, evitar falsos positivos e má interpretação de interferentes externos ao ato do disparo foi sugerida a incorporação de um marcador químico às munições (Martiny *et al.*, 2008). As chamadas munições marcadas (“*Tagged Ammunition*”) foram introduzidas em 2001 pela polícia alemã para identificar e associar se o disparo foi originário ou não de armas utilizadas pelos policiais (Niewoehner, Buchholz e Merkel, 2005). Os marcadores foram adicionados ao *primer* de munições NTA e forneceram uma característica distinta ao GSR de munições policiais. Um marcador efetivo deve ser incomum (não deve estar presente em outros tipos de munições nem em possíveis contaminantes ambientais externos), disponível, de baixo custo, baixa toxicidade e não causar ineficiência na reação propulsora das armas de fogo (Swggsr, 2011).

1.3 Marcadores luminescentes

Nosso grupo de pesquisa vem desenvolvendo marcadores luminescentes e estudando a sua incorporação à munições. O marcador fotoluminescente permite a detecção visual, *in situ* (na própria cena do crime), do chamado LGSR (*Luminescent Gunshot Residue*) necessitando apenas de uma lâmpada ultravioleta portátil. Isto direciona e facilita a coleta de partículas, que não precisa mais ser feita “às cegas” (Weber *et al.*, 2011). Melhorando a coleta, aumenta-se a possibilidade de não ter resultados falso negativos. Além disso, os marcadores luminescentes fornecem uma assinatura química e óptica

ao LGSR, o que diminui a chance de ter tanto falsos negativos quanto falsos positivos. Esse novo resíduo pode ser encontrado prontamente nas mãos, roupas, arma e objetos pessoais do atirador, tal como no local do disparo e na vítima.

Os principais marcadores químicos estudados fazem uso de estruturas, previamente estudadas pelo grupo, chamadas LMOFs (*Lanthanide Metal-Organic Framework*). Trata-se de polímeros de coordenação formados por um íon lantanídeo coordenado por ligantes orgânicos. Essas estruturas possuem elevada organização estrutural, estabilidade química e térmica e propriedades luminescentes devido ao íon lantanídeo (como alto rendimento quântico, longo tempo de meia-vida, larga banda de Stokes, além de espectros de emissão bem definidos) (Cui *et al.*, 2012). Estima-se que a incorporação desse composto a munições calibre 0.38 mm custaria de US\$ 0,02 a US\$ 0,05 para cada munição (Weber *et al.*, 2011). Estudos prévios também revelaram que o marcador [Eu(BTC)] foi classificada na categoria GHS menos tóxica com um LD50 de 5000 mg / kg, o que garante uma ampla faixa de segurança para sua aplicação (Lucena *et al.*, 2017).

As LMOFs tem atraído bastante interesse na última década, inclusive do ponto de vista industrial, em função de suas propriedades magnéticas e luminescentes (Vilela *et al.*, 2013). São particularmente interessantes em função de possuírem grande flexibilidade da esfera de coordenação o que possibilita a criação de centros metálicos coordenativamente insaturados (devido a eliminação de moléculas exógenas) com canais de elevada estabilidade térmica (350-500°C) (Gustafsson *et al.*, 2010).

Diversas estruturas orgânicas podem ser usadas como ligantes para as LMOFs. Dentre as mais frequentes estão aquelas que possuem anéis aromáticos e dupla ligação conjugadas. Algumas estruturas frequentemente usadas podem ser vistas na Figura 6 (Dantas Ramos *et al.*, 2014).

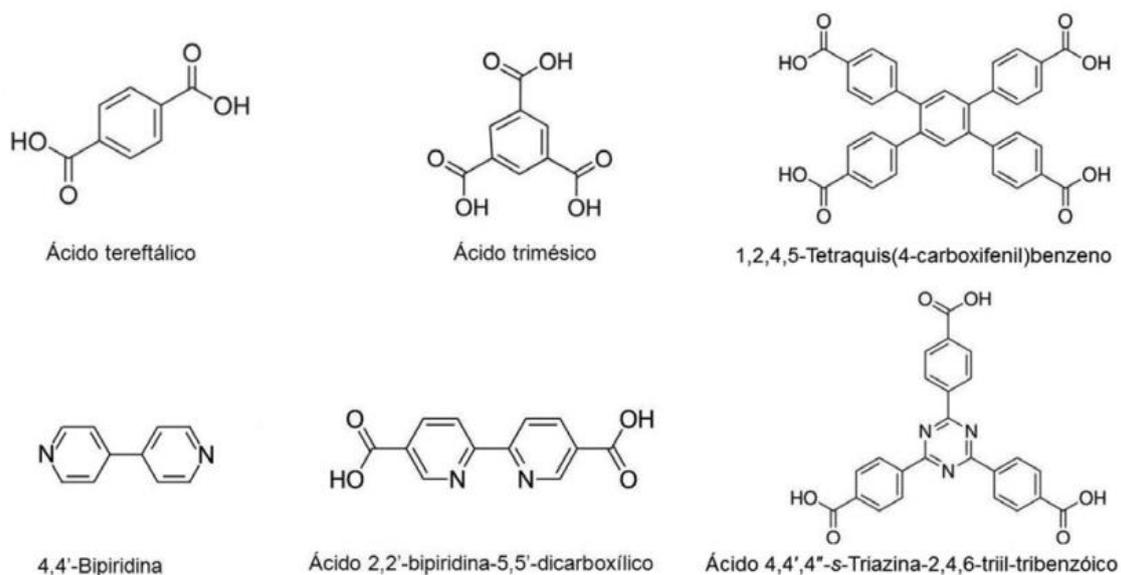


Figura 6 - Estrutura molecular dos ligantes comumente utilizados na síntese de LMOFs. Fonte: adaptada de (Dantas Ramos et al., 2014).

No presente trabalho, foram utilizados os ligantes ácido dipicolínico (H_2DPA), o ácido benzeno-1,3,5- tricarboxílico (H_3BTC) e o ácido benzeno-1,4-dicarboxílico (H_2BDC) coordenados ao íon európio como metal central. As estruturas desses ligantes podem ser observada na Figura 7.

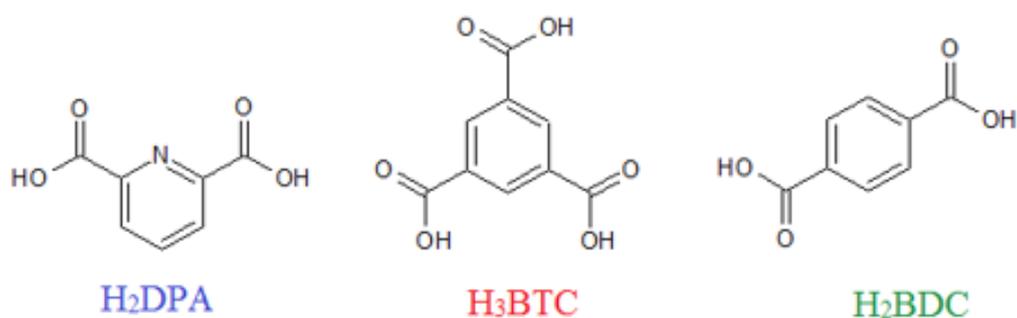


Figura 7 - Estrutura molecular dos ligantes utilizados na síntese dos marcadores luminescentes.

Os marcadores sintetizados foram nomeados, respectivamente, de EuDPA, EuBTC e EuBDC. As estruturas dessas três LMOFs são representadas nas Figuras 8, 9 e 10, respectivamente.

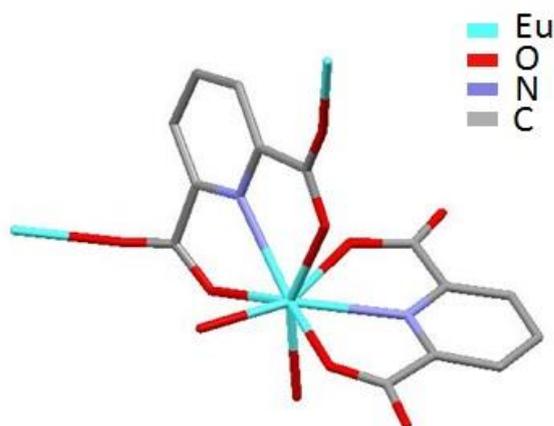


Figura 8 - Estrutura do EuDPA. Fonte: Adaptado de (Arouca, 2016)

Na estrutura EuDPA, o Eu^{3+} coordena-se com duas moléculas do ligante, sendo uma parcialmente protonada (HDPA) e outra totalmente desprotonada (DPA, Figura 8). Os ligantes ligam-se ao európio por meio dos átomos de nitrogênio, dos anéis heterocíclicos e também pelos átomos de oxigênio presentes nas carbonilas, comportando-se como um ligante tridentado. O Eu^{3+} possui número de coordenação 8 e geometria antiprisma quadrado distorcido (Fernandes, 2001).

Na LMOF EuBTC, Figura 9, cada európio se conecta ao ligante orgânico por meio de átomos de oxigênio, não há moléculas de água coordenadas ao európio e o número de coordenação também é 8 (Serre *et al.*, 2004).

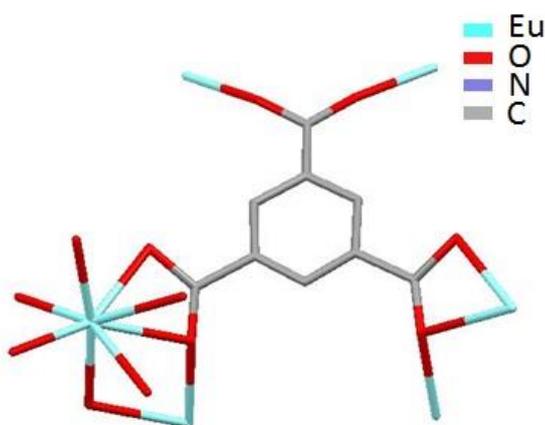


Figura 9 - Estrutura do EuBTC. Fonte: Adaptado de (Arouca, 2016).

Já para o EuBDC (Figura 10), o ligante encontra-se desprotonado e os íons carboxílicos são responsáveis pela ligação com o Eu^{3+} . Há duas esferas de coordenação para o Eu, na primeira, o íon apresenta um número de coordenação igual a 7 e uma geometria de bipirâmide pentagonal, composta por 6 oxigênios provenientes do ligante carboxílico e uma molécula de água. (Wan *et al.*, 2002).

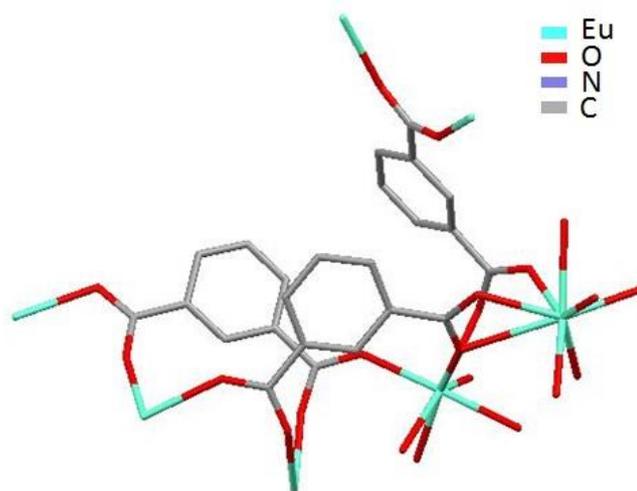


Figura 10 - Estrutura do EuBDC. Fonte: Adaptado de (Arouca, 2016)

A incorporação desse produto em escala industrial demanda um estudo da reprodutibilidade e repetitividade das sínteses executadas para cada marcador luminescente. Trata-se de ferramentas utilizadas para o controle de qualidade cujo propósito é avaliar o desempenho e capacidade de um sistema de medição ou caracterização de determinadas sínteses. A repetitividade refere-se à capacidade de uma mesma amostra, proveniente de uma mesma síntese, fornecer resultados próximos para leituras repetidas sob as mesmas condições. Já a reprodutibilidade diz respeito a eficiência de um sistema de medição de apresentar os mesmos resultados mesmo alterando as condições de medição ou de síntese.

1.3.1 Luminescência

Um material luminescente pode ser definido como aquele capaz de transformar a energia das transições eletrônicas em radiação eletromagnética

(Ronda e Srivastava, 2006). No processo de fotoluminescência, o material absorve a radiação incidente, vai para um estado excitado e ao retornar para o nível fundamental emite radiação eletromagnética (seja no visível ou em outros comprimentos de onda do espectro eletromagnético). Para que isso ocorra o processo de emissão radiativa deve superar o processo de perda de energia não radiativa (ambos processos competem entre si) (Blasse, 1994).

Inicialmente, os fenômenos de fluorescência e fosforescência eram diferenciados com base no tempo de vida de emissão (até cerca de 10 ns era considerado fluorescência). Atualmente, sabe-se que esses dois processos podem ser distinguidos através do estado de spin dos níveis envolvidos na transição. Se não houver mudança de multiplicidade de spin durante o processo, a emissão é chamada de fluorescência. Se a inversão de spin acontecer (ex.: tripleto→singlete) a emissão é então fosforescente, neste caso, a emissão persiste durante longos intervalos de tempo (Mello, 2008).

Quando determinada espécie absorve radiação eletromagnéticas, uma dada população de moléculas migra do estado fundamental (S_0) para qualquer um dos níveis vibracionais do estado eletrônico excitado (S_n). Através de relaxamentos vibracionais essa população é levada ao primeiro nível vibracional do primeiro estado singlete excitado (S_1). Esse processo não-radiativo ocorre em um intervalo de tempo de 10^{-13} a 10^{-11} s. Já no nível S_1 , a espécie excitada pode retornar a S_0 através de etapas que podem envolver processos radiativos (fluorescência e fosforescência) e/ou não-radiativos (relaxamento vibracional e cruzamento intersistema). Ainda pode ocorrer o acoplamento spin-órbita, no qual a transição entre estados de diferentes multiplicidades deve ocorrer no processo de cruzamento intersistema. Nesse caso, a espécie química pode desativar-se a partir do estado tripleto (T_1) por meio de processos não-radiativos ou através de fosforescência (Sotomayor *et al.*, 2008). A representação esquemática desses processos pode ser vista a seguir.

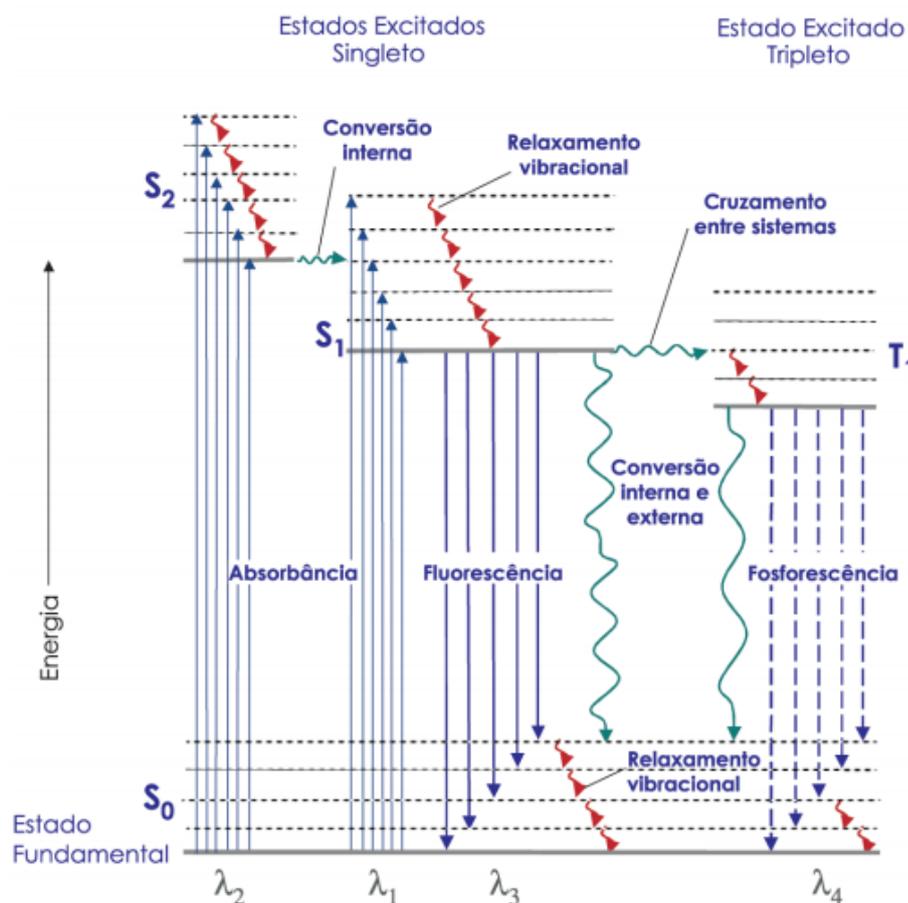


Figura 11 - Diagrama de Jablonski para o sistema de níveis de energia. As setas retas representam os processos envolvendo fótons, e as setas onduladas são as transições não-radioativas. Fonte: Adaptado de (Sotomayor et al., 2008).

O európio possui configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^6 5d^1 6s^2$. A camada 4f é mais interna e mesmo incompleta fica blindada pelas mais externas, enquanto as camadas 6s e 5d participam das ligações químicas. Os íons lantanídeos, em sua maioria, apresentam-se no estado trivalente de oxidação (+3), pois trata-se, termodinamicamente, do estado mais estável (Martins e Isolani, 2005).

Devido ao grande número de níveis energéticos, os íons lantanídeos oportunizam emissões desde o infravermelho até a região do ultravioleta, porém, muitas emissões ocorrem na região do visível. A eficiência do processo de emissão é dependente da diferença energética entre os estados excitado e fundamental, da energia vibracional do oscilador e da vizinhança que circunda o íon lantanídeo (Teixeira, 2010).

Mesmo que a emissão de luz pelo o Eu^{3+} seja um processo eficiente, a fraca absorção de luz é um problema (baixa absorvidade molar). Devido a

essa transição ser proibida pela regra de seleção de Laporte, apenas uma parte da radiação de excitação é absorvida e, como a intensidade da luminescência é proporcional a quantidade de radiação absorvida, a luminescência é fraca. Felizmente, esse problema pode ser superado pelo chamado “Efeito Antena”.

Esse fenômeno foi primeiramente observado em 1942 por Weissman (Weissman, 1942). Eles constataram que em complexos com certos ligantes orgânicos, ocorre emissão bem mais intensa do que quando o sistema é excitado na transição do ligante. Isto é chamado de efeito antena e consiste em o ligante absorver a radiação incidente e a transferir para o íon terra-rara – TR(III) que está coordenando (Souza e Sigoli, 2012). A intensificação da emissão devido a presença dos ligantes orgânicos se dá, principalmente, a dois fatores: às regras de transição são mais relaxadas em sistemas deste tipo, graças ao aumento das contribuições, por exemplo, de tipo acoplamento dinâmico, e aos níveis emissores 5D_J do íon Eu(III) serem melhores populados por transferência de energia do que por excitação direta, pois o ligante é mais eficientemente excitado do que o íon.

Como representado na Figura 12, esse processo de transferência de energia pode ocorrer de três maneiras distintas: a) O S_1 (Estado excitado de maior energia do ligante) transfere energia não radiativamente para o estado (4) de maior energia do íon TR(III), que, por sua vez, decai não radiativamente a fim de popular o estado emissor de energia mais baixa (2) e, por fim, decai radiativamente para o estado fundamental; b) O estado S_1 transfere energia não radiativamente para o estado (4) que transfere energia metal-ligante (retrotransferência) para o estado T_1 do ligante, o qual transfere energia para os estados (2) e (3) do íon TR(III) e decai radiativamente para o estado fundamental; c) O estado excitado S_1 do ligante orgânico, através de mecanismo de cruzamento intersistemas decai, por um processo não radiativo, para o estado excitado de menor energia T_1 , que por sua vez transfere energia para os estados (3) ou (2) de menor energia do íon terra rara, que então decaem radiativamente para o estado fundamental. Observa-se, experimentalmente, que o mecanismo (c) é o mais habitualmente encontrado em compostos com íons Eu(III) e Tb(III). Esse mecanismo é conhecido como

mecanismo de Dexter e requer uma sobreposição física dos orbitais. (Souza e Sigoli, 2012). O mecanismo do efeito antena é representado abaixo:

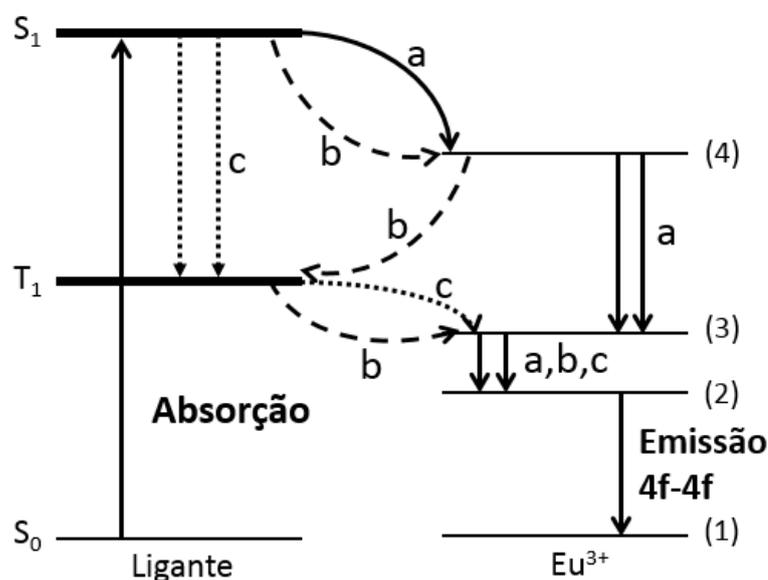


Figura 12 - Mecanismo de transferência de energia em complexo com íons terras raras. Fonte: Adaptado de (Souza E Sigoli, 2012).

A degenerescência da configuração $4f^6$ do Eu^{3+} é total ou parcialmente quebrada por diversas perturbações que podem atuar sobre o íon:

- Repulsão eletrostática: interação entre diferentes elétrons presentes no subnível 4f.
- Acoplamento spin-órbita: resultado da interação entre o momento magnético de spin do elétron e o campo magnético gerado pelo movimento dos elétrons ao redor do núcleo.
- Perturbações no campo cristalino: motivado pela interação entre elétrons do nível 4f e os elétrons provenientes do ligante.
- Efeito Zeeman: divisão dos níveis de energia por meio de um campo magnético externo.

As transições observadas nos espectros de luminescência dos íons lantanídeos podem ser do tipo dipolo elétrico induzido (ED) ou dipolo magnético (MD). A maior parte das transições encontradas são do tipo dipolo elétrico induzido que ocorrem em função da interação do íon lantanídeo com o vetor do campo elétrico através de um dipolo elétrico supondo um movimento

linear de carga. Tal transição tem paridade ímpar. As transições dipolo magnético, por sua vez, são ocasionadas pela interação do íon lantanídeo com a componente do campo magnético da luz por meio de um dipolo magnético. Essas transições são permitidas pela regra de seleção de Laporte, porém aparecem em fraca intensidade, e podem ser consideradas como um deslocamento rotacional de carga. Uma vez que o sentido rotacional não sofre alteração por um centro de inversão, essa transição possui paridade par. (Binnemans, 2015).

Como regra geral, as transições eletrônicas do estado 4f podem ser elucidadas pela teoria de Judd-Ofelt, que considera que as transições na realidade são oriundas de uma mistura de estados 4f e 5d. O Eu^{3+} absorve radiação eletromagnética por meio de bandas estreitas e bem definidas proveniente de transições f-f. Isoladamente, esse tipo de transição dipolo elétrico intra-configuracional é proibida pela regra de seleção de Laporte, uma vez que compartilham de uma mesma paridade, entretanto, esse tipo de transição passa a ser permitida quando há remoção de simetria do íon causada pelo fato do campo cristalino não apresentar centro de inversão (Quirino, 2007).

Com isso, os espectros de luminescência do Eu^{3+} apresentam estrutura fina e bem definida e o perfil das intensidades relativas das transições observadas podem ser utilizadas para sondar o ambiente químico em que esse íon se encontra (Binnemans, 2015). O fato das transições observadas serem intrínsecas de cada marcador abriu uma nova perspectiva a respeito da codificação dos marcadores nas munições, essa ferramenta traz benefícios adicionais para a investigação criminal por armas de fogo uma vez que é capaz de fornecer um nível de informação que não pode ser alcançada pelas metodologias atuais. Estudos prévios mostraram a possibilidade de codificação de munição por meio dos diferentes espectros de luminescência (Lucena *et al.*, 2019).

1.4 Quimiometria

A quimiometria surgiu a partir da necessidade de desenvolver métodos para a análise de grandes e complexos conjuntos de dados químicos, uma vez que determinados tipos de instrumentação obtêm de uma única amostra diversas medidas que muitas vezes apresentam certo grau de redundância, que dificultam a interpretação dos mesmos. Além do que, os métodos quimiométricos podem proporcionar resultados mais objetivos, exatos, permitem lidar com a presença de interferentes e fornecer o resultado em menor intervalo de tempo. A quimiometria envolve a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e computacionais a fim de investigar, interpretar, classificar e prever parâmetros de dados de natureza química (Ferreira, *et al.*, 1999, Kumar e Sharma, 2018).

Das subáreas presentes na quimiometria, destacam-se o planejamento experimental, reconhecimento de padrões, análise de fator e a calibração multivariada. Em particular, na área de reconhecimento de padrões, tem-se como objetivo enxergar similaridade e diferenças entre as amostras, muitas vezes objetivando explorar, agrupar e/ou classificar as mesmas. A análise de fator é uma classe de processos utilizados da redução e sumarização de dados. A calibração multivariada procura construir uma relação matemática entre conjunto de dados provenientes de medidas físico-químicas ou espectrais e uma determinada propriedade de interesse da amostra (Souza e Poppi, 2012, Abdi e Williams, 2010).

A análise de componentes principais (PCA: *Principal Component Analysis*) é um dos mais importantes métodos utilizados na quimiometria que objetiva representar determinado conjunto de dados em termos da máxima variância e, reduzindo o número de dimensões do conjunto de dados a fim de facilitar sua interpretação. Além disso, também é utilizada para visualizar a estrutura de dados, encontrar similaridade entre amostras e detectar amostras anômalas (*outliers*) (Lopes, Dos Santos, 2010, Wu, Massart e Jong, 1997).

A PCA constrói um novo espaço vetorial na qual novas variáveis, chamadas de componentes principais (PC: *Principal Components*), que não estão correlacionadas, são desenvolvidas a partir de uma combinação linear

das variáveis originais de uma determinada matriz de dados, sendo as linhas as amostras e as colunas as variáveis. Por se tratar de um método de análise exploratória (ou seja, não supervisionado), a PCA permite uma interpretação multivariada de um complexo conjunto de dados sem a necessidade de uma informação inicial a respeito da natureza das amostras (Breton, 2007).

No espaço original, as amostras são representadas como pontos em um espaço n-dimensional (com n sendo o número de variáveis em estudo). Após a decomposição proposta pela PCA, as amostras tornam-se pontos em um espaço de dimensões reduzidas definidas pelas PCs. Matematicamente, uma matriz X é decomposta em outras duas: matriz de escores (T) e matriz de pesos (P^T), somadas a uma matriz de erro (E). O esquema de decomposição efetuado pela PCA pode ser conferido na Figura 13.

$$X = TP^T + E \quad (1)$$

O diagrama ilustra a equação $X = TP^T + E$. À esquerda, uma caixa retangular representando a matriz X tem uma seta vertical descendente à esquerda rotulada com I e uma seta horizontal superior rotulada com J . Isso é seguido por um sinal de igualdade. À direita do sinal de igualdade, há uma caixa retangular representando a matriz T com uma seta vertical descendente à esquerda rotulada com I e uma seta horizontal superior rotulada com A . Isso é seguido por um ponto decimal. À direita do ponto decimal, há uma caixa retangular representando a matriz P^T com uma seta vertical descendente à esquerda rotulada com A e uma seta horizontal superior rotulada com J . Isso é seguido por um sinal de adição. À direita do sinal de adição, há uma caixa retangular representando a matriz E com uma seta vertical descendente à esquerda rotulada com I e uma seta horizontal superior rotulada com J .

Figura 13 – Esquema da decomposição por PCA da matriz X. Fonte: Adaptado de (MARQUES, 2013).

Os escores traduzem as coordenadas da amostra no sistema de eixos formado pelas PCs e representam relações de similaridade entre as amostras. Geometricamente, os pesos são os cossenos dos ângulos entre as variáveis originais e as PCs e representam o quanto a variável original contribui para a construção da PC. A PC1 (primeira componente principal) é estabelecida no sentido a se obter a maior variação no conjunto de dados, já PC2 é traçada de maneira ortogonal a PC1 a fim de descrever a maior variância que não foi explicada por PC1 e assim sucessivamente. A análise dos pesos permite entender quais variáveis mais contribuem para os agrupamentos observados no gráfico dos escores. A PCA resulta, graficamente, na construção de gráficos de escores e pesos das PCs escolhidas, que permitem verificar quais variáveis

são responsáveis pelas diferenças observadas entre as amostras (Khattree e Naik, 2000).

Se tomarmos como exemplo um conjunto de espectros de emissão do Eu^{3+} , na matriz \mathbf{X} as linhas são constituídas pelas diferentes amostras e as colunas são compostas pelos comprimentos de onda dos espectros de emissão adquiridos, como retrata o esquema apresentado na Figura 14. Cada valor na matriz \mathbf{X} representa, portanto, uma intensidade de sinal analítico de emissão para as respectivas amostras.

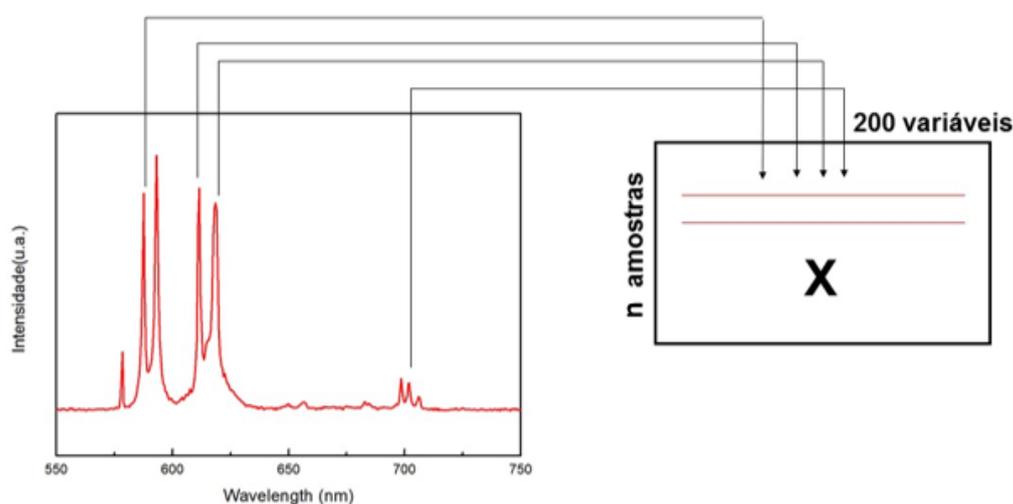


Figura 14 - Esquema da composição da matriz \mathbf{X} utilizada para PCA de um conjunto de espectros de emissão de um conjunto de n amostras.

Os métodos de resolução multivariada de curva (MCR – *Multivariate Curve Resolution*) são da família da análise de fator e são, por definição, um modelo-flexível (*soft-modeling*). Nos MCR, o processamento de sinais analíticos tem como intuito resolver mistura de sinais. Esses métodos recuperam valores de concentração relativa e os espectros puros dos componentes relacionados a tais concentrações dentro da amostra, por meio de uma matriz de dados no qual estão contidos os valores para as variáveis analisadas (Juan e Tauler, 2006).

De modo geral, o MCR pode ser descrito matematicamente da seguinte forma:

$$\mathbf{X} = \mathbf{CS}^T \quad (2)$$

No qual \mathbf{X} é a matriz de resposta instrumental, \mathbf{C} é a matriz de concentração relativa e \mathbf{S}^T é uma matriz de espectros puros. Em outros termos, o MCR recupera informações misturadas não seletivas originários de um instrumento (\mathbf{X}) em contribuições reais dos componentes puros no sistema (representados pelos perfis de concentração em \mathbf{C} e perfis espectrais em \mathbf{S}^T) (MARÇO *et al.*, 2014).

Para aplicação desse método, a princípio, não se faz necessária nenhuma hipótese a respeito da contribuição dos diferentes fatores na resposta global. Além disso, a fim de obter resultados mais condizentes com informações químicas, aproximações de resolução iterativa tem se tornado mais populares em função da sua flexibilidade para lidar com diversos tipos de arranjos de dados e problemas desta natureza, bem como a possibilidade de acomodar informações externas no processo de resolução. Nesse contexto, o método de Resolução Multivariada de Curvas com Mínimos Quadrados Alternantes (MCR-ALS - *Multivariate Curve Resolution with Alternating Least-Squares*) tem sido o alvo das pesquisas nos últimos anos (Parastar e Tauler, 2014) (Juan *et al.*, 2004).

O MCR – ALS é um tipo de MCR no qual a resolução iterativa da equação (2) é realizada por mínimos quadrados alternados, a fim de alcançar o resultado que apresenta o melhor ajuste. A esse processo dá-se o nome de otimização e permite recuperar perfis de concentrações individuais e sinais (como espectros) de espécies que melhor explicam a variância dos dados observados.

Dentre os métodos de classificação destaca-se a análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA, *Partial Least Squares for Discriminant Analyses*) é um método supervisionado, uma vez que necessita de informações prévias a respeito da classe de conjunto de calibração, que correlaciona dados espectroscópico presentes na matriz \mathbf{X} de dados, com uma ou mais propriedades químicas ou físicas de interesse presentes na matriz \mathbf{Y} (contendo as classes as quais pertencem cada amostra do conjunto de treinamento). Semelhante a PCA, o PLS-DA também é uma técnica de redução de dimensionalidade, porém, o conjunto de variáveis multidimensionais são as chamadas Variáveis Latentes (Alvin C, 2000), (Santos, 2014).

O PLS-DA é um método adaptado ao reconhecimento de padrões que tem como origem a regressão PLS. O PLS baseia-se na decomposição da matriz \mathbf{X} que durante a regressão correlaciona-se a variação na matriz \mathbf{Y} . Ocorrendo assim distorções na direção dos *loadings*, o que os leva a perderem sua ortogonalidade, desse modo, as variáveis latentes são mais diretamente relacionadas a variabilidade em \mathbf{Y} do que as PCs. O PLS-DA faz uso de código binário exclusivo e durante o processo de calibração é treinado para calcular os chamados valores de “adesão” para cada classe. Uma vez que esse valor estiver acima de um limiar específico para predição a amostra é, portanto, atribuída a uma única classe (Wold *et al.*, 2001).

Neste trabalho os três métodos quimiométricos (PCA, MCR-ALS e PLS-DA) foram usados para avaliar a possibilidade de diferenciar três marcadores luminescentes e seus respectivos resíduos de tiro, com base nos espectros de excitação e emissão do Eu^{3+} .

2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo geral a síntese e aplicação de três MOFs com potencial para serem utilizadas como marcadores luminescentes: [Eu(BTC)], [Eu(DPA)-(HDPA)], e [Eu₂(BDC)₃(H₂O)₂]_n visando a identificação e codificação de GSR.

Como objetivos específicos as sínteses foram analisadas quanto a sua repetibilidade, através da avaliação da caracterização estrutural e luminescente, visando a possível incorporação do marcador em escala industrial.

Também foi estudada a diferenciação desses três marcadores com base nos espectros de luminescência adquiridos, uma vez que os ligantes do Eu³⁺ promovem ambientes químicos distintos ao redor do íon gerando diferentes espectros. Para tanto foram usadas três ferramentas quimiométricas: PCA, MCR-ALS e PLS-DA (além de utilizar os espectros de excitação e emissão separadamente, também foi feito uso da estratégia de fusão de dados).

Adicionalmente, analisou-se a possibilidade de distinção entre os 3 marcadores após o disparo analisando-se os espectros de emissão e excitação do resíduo gerado pós-disparo (LGSR).

Desta forma, o objetivo deste trabalho é inferir sobre a possibilidade de realizar marcação seletiva em munições que possa ser utilizada na identificação das munições, por exemplo, com base em seu uso (civil ou militar), calibre, fabricante, dentre outras variáveis. Em outras palavras, o objetivo do trabalho é avaliar a adequação dos 3 marcadores escolhidos para a realização de um processo de codificação de munições e o desenvolvimento de uma metodologia não-destrutiva, robusta, confiável e não subjetiva para diferenciar entre os três marcadores usados.

3. Materiais e métodos

3.1 Síntese dos marcadores

Para realização deste trabalho, foram sintetizados três MOFs com potencial para marcadores luminescentes, anteriormente estudados pelo nosso grupo: [Eu(BTC)], [Eu(DPA)-(HDPA)], e [Eu₂(BDC)₃(H₂O)₂]_n, aqui nomeados como EuBTC, EuDPA, e EuBDC, respectivamente. Cada síntese foi realizada cinco vezes, resultando em 15 amostras (5 EuBTC, 5 EuDPA, e 5 EuBDC).

Inicialmente foi preparado o nitrato de európio [Eu(NO₃)₃] e o sal do ligante BDC (Na₂BDC). Além desses, os demais ligantes foram utilizados como adquiridos.

Eu(NO₃)₃.6H₂O

O nitrato de európio foi sintetizado a partir da dispersão de 10 mmols de Eu₂O₃ (Sigma Aldrich, 99,9%) em água destilada. Ácido nítrico foi adicionado, lentamente, até que a mistura ficasse transparente. O sistema foi então aquecido, sob agitação magnética, até atingir o pH 5, para ajuste do pH utilizou-se pequenas alíquotas de água destilada. A solução obtida foi então evaporada até a formação de um sólido branco.

Na₂BDC

Para síntese do sal do ligante BDC, 20 mmols de hidróxido de sódio (NaOH) (Vetec, 97%) disperso em 10 mL de água destilada, em seguida, a solução foi adicionada lentamente a 10 mmols de 1,4-H₂BDC (Aldrich, 95%) em 100 mL de água sob agitação magnética e aquecimento. Após a evaporação de cerca de 1/3 do volume total da solução, adicionou-se 20 mL de etanol até a precipitação do sal. Esse foi então seco a temperatura ambiente.

Todas as sínteses dos marcadores descritas a seguir foram realizadas em reatores de quartzo com capacidade de 10 mL á 400 W de potência no micro-ondas *Anton Paar Monowave 300*.

3.1.1 EuBTC

A síntese foi realizada com base na metodologia hidrotermal assistida por micro-ondas descrita por Lucena *et al.* (2017). Foram misturados 0,175 mmol de Eu_2O_3 e 0,35 mmol de ácido trimésico (H_3BTC) em 4 mL de água destilada. A mistura permaneceu no micro-onda por 20 min a uma temperatura de 150 °C. O produto obtido, de coloração branca, foi então lavado com água destilada e acetona e então seco em estufa a 100 °C por 24 hrs. A reação apresentou um rendimento de aproximadamente 89%.

3.1.2 EuDPA

Para síntese do marcador EuDPA, conforme descrito por Rodrigues *et al.*, (2009) foram misturados 0,35 mmol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,7 mmol de H_2DPA (Aldrich, 95%) a 4 mL de água destilada. A solução permaneceu no microondas, sob agitação magnética, a 160 °C por 20 min, originando um precipitado branco que foi então lavado com água e acetona e secado em estufa por 24 hrs a 100 °C. A reação apresentou um rendimento de aproximadamente 68%.

3.1.3 EuBDC

A síntese do marcador EuBDC foi adaptada de Arouca *et al.* (2017) Foram misturados 0,7 mmols de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 0,7 mmol de Na_2BDC em 4 mL de água destilada em um reator sob agitação magnética. A reação permaneceu no micro-ondas durante 20 min, atingindo uma temperatura de 160 °C. O produto obtido, de coloração branca, foi lavado com água destilada e acetona e seco em estufa por 24 hrs a 100 °C. A reação apresentou um rendimento de aproximadamente 80%.

3.2 Caracterização dos marcadores (antes do disparo)

3.2.1 DRX

Os padrões de difração dos marcadores foram obtidos em um difratômetro de raios X de pó (Rigaku/MiniFlex 300) do Laboratório de Materiais

e Combustíveis (LMC) do Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB). Utilizou-se os seguintes parâmetros: intervalo de 2θ de 5° a 50° com passo de $0,01^\circ$ e velocidade de $1,5^\circ/\text{min}$.

3.2.2 Fluorescência

Os espectros de excitação e emissão foram obtidos com o espectrofluorímetro *Fluorolog* da *Horiba Scientific*, localizado na central analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB). Para as análises utilizou-se fita de carbono e suporte para amostras sólidas. Os espectros de excitação foram obtidos por varredura na região de 200 a 550 nm e monitorando em 615 nm. Já os espectros de emissão foram adquiridos com varredura na região de 550 a 750 nm com excitação de todas as amostras em 293 nm. Todos os espectros foram obtidos utilizando fenda de 0,5 nm e tempo de integração de 1 segundo. Para esta caracterização, cada uma das 15 amostras sintetizadas foi subdividida em outras 3, a fim de avaliar a homogeneidade das amostras sintetizadas, como mostra o esquema da Figura 15:

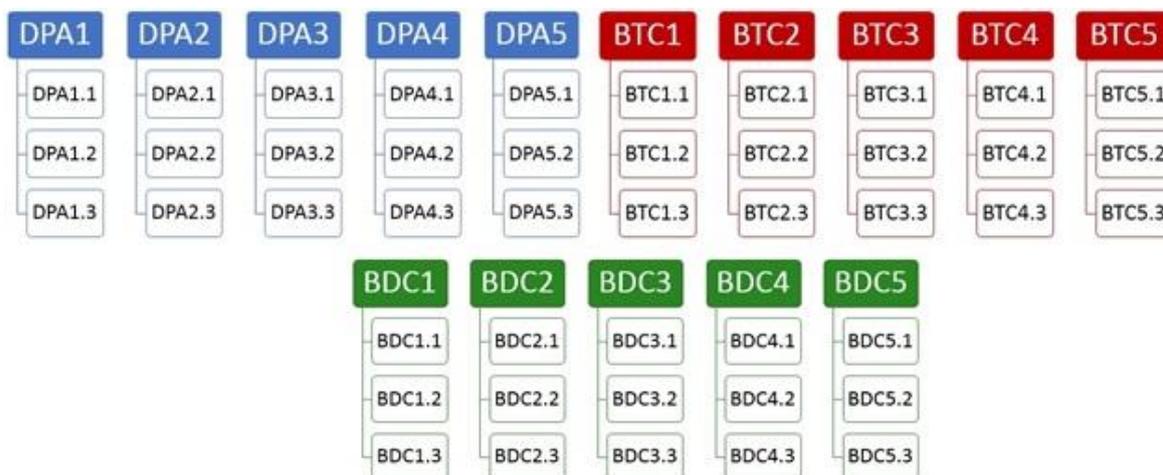


Figura 15 - Esquema de subdivisão das amostras.

Além do espectrofluorímetro, foi utilizado o Video Spectral Comparator (VSC 6000 / HS Foster & Freeman) para aquisição dos espectros de luminescência de emissão dos marcadores. O VSC destina-se originalmente às análises de documentos e, embora forneça espectros com baixa resolução, é

amplamente disponível em laboratórios de perícias criminais. Foram obtidas imagens e espectros utilizando como fonte de irradiação a luz UV ($\lambda=254$ nm) no VSC (VSC 6000 / HS Foster & Freeman). O equipamento de VSC utilizados neste trabalho estão disponíveis no Setor de Documentoscopia do INC/PF.

Após a otimização das condições instrumentais, todos os espectros de emissão foram adquiridos na faixa de 550 a 750 nm, utilizando fita de carbono, no VSC.

3.3 Incorporação dos marcadores à pólvora e disparos

Os marcadores sintetizados foram adicionados à pólvora de munições NTA 9 mm da CBC®. Foram utilizadas 30 munições, sendo 10 para cada um dos 3 marcadores estudados. As munições foram abertas utilizando um martelo de inercia (i), foram adicionados 5% (16 mg) do marcador a pólvora (ii) e em seguida as munições foram devidamente fechadas (iii) utilizando uma prensa de recarga, como ilustra o seguinte esquema da Figura 16:



Figura 16 - Esquema de incorporação dos marcadores a munição.

Com o marcador já adicionado às munições, a etapa seguinte consistiu nos disparos efetuados no *stand* de tiros do Setor de Balística do Instituto Nacional de Criminalística (INC) da Polícia Federal. Foram efetuados 30 disparos a curta distância (30 cm), em direção a alvos de papelão recobertos com tecido de algodão preto. Foram realizados dois ensaios, em dias distintos, sendo os primeiros 15 disparos efetuados com a pistola Jericho 941F e mais 15 com a pistola Glock G17 subdivididos de acordo com o esquema da Figura 17. Para cada ensaio 5 disparos de cada marcador que foram efetuados em

sequência e entre a troca de marcadores foram feitos 5 disparos com munição NTA sem marcador a fim de “limpar” a arma. Este procedimento de limpeza foi considerado aquedado devido a estudos realizados por López-López e colaboradores (López-López, Delgado e García-Ruiz, 2013), que mostraram que o efeito de memória da arma não tem influência significativa quanto a análise orgânica macroscópica do GSR em alvos analisados por espectroscopia Raman.

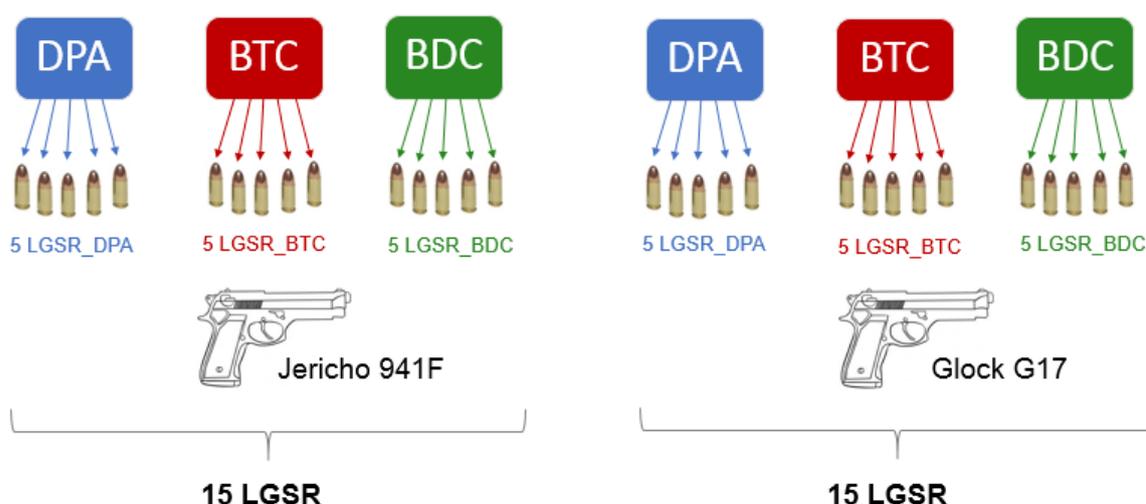


Figura 17 - Esquema do experimento realizado para aquisição dos resíduos de tiro.

3.5 Caracterização dos LGSR

As amostras de LGSR foram coletadas dos alvos individualmente utilizando fita de carbono dupla face, suportada em papel cartão de cor preta. A coleta foi feita guiada pela lâmpada UV portátil ($\lambda=254$ nm), pressionando a fita de carbono sobre o marcador luminescente tipicamente de 15 a 20 vezes. Os espectros de emissão e excitação do LGSR foram adquiridos nas mesmas condições e mesmos equipamentos (Fluorímetro e VSC) utilizado para os marcadores puros.

3.6 Quimiometria

Todas as análises quimiométricas foram realizadas utilizando o programa The Unscrambler X 10.4 e Matlab®. Nesta etapa, a fim de reduzir variações indesejadas que não foram removidas durante a aquisição dos dados, facilitar a interpretação e melhorar a qualidade da previsão dos modelos, técnicas de pré-processamentos foram realizados no conjunto de dados. Para os espectros de emissão foi realizado a normalização pelo vetor unitário, a fim de remover diferenças nas intensidades relativas de cada amostra e, em seguida, foi aplicada a correção do deslocamento da linha de base (Automatic Weighted Least Squares, ordem 2) gerada pela normalização, além de centrar na média. Para os espectros de excitação, foi utilizado o SNV, a suavização por Savitzky-Golay, utilizando polinômio de 2º grau (25 pontos), objetivando a remoção de ruído espectral e correção de linha de base. As etapas de pré-processamento para os espectros de excitação e emissão, respectivamente, são representadas nas Figuras 18 e 19. Os espectros foram então submetidos a PCA.

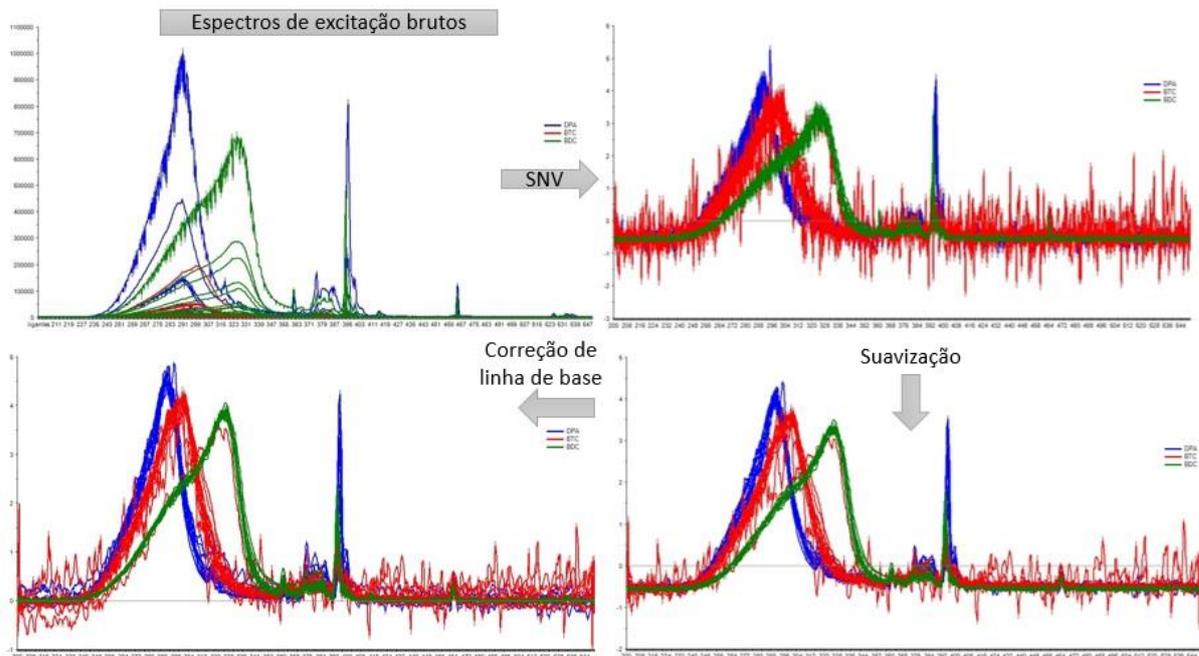


Figura 18 – Etapas de pré-processamento para os espectros de excitação.

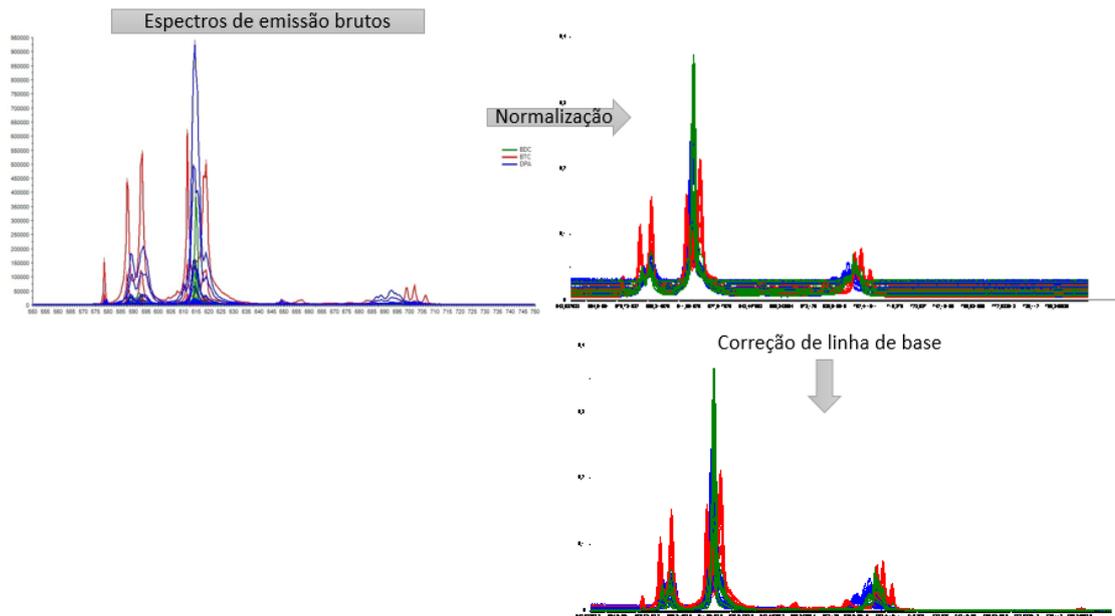


Figura 19 - Etapas de pré-processamento para os espectros de emissão.

Posteriormente, empregamos a técnica de resolução MCR – ALS, para tanto, foi feito uso de matriz aumentada (junção das duas matrizes de dados) unificando os espectros de excitação e emissão, foram empregados como espectros de referência para estimativas iniciais 30 espectros, sendo 15 as médias dos espectros dos marcadores puros (para emissão e excitação) e 15 amostras de LGSR do primeiro ensaio, e as 15 amostras de LGSR, provenientes do segundo conjunto de disparos, como conjunto de previsão, como mostra o esquema da Figura 20:

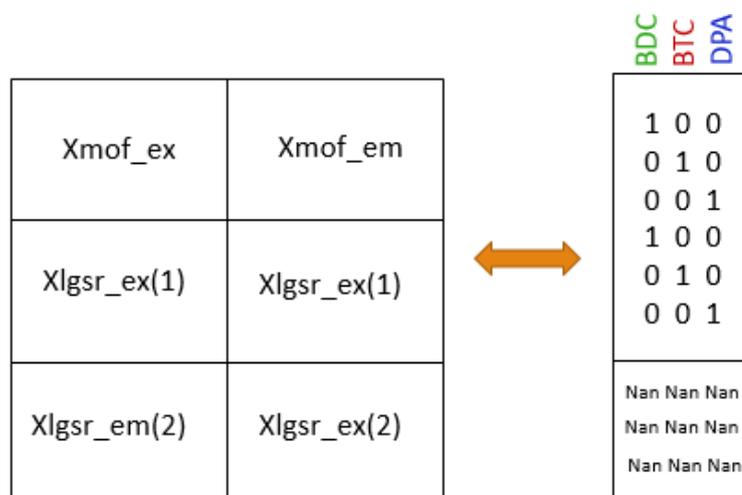


Figura 20 – Esquema de construção do MCR-ALS.

Para pré-processamento dos dados foi utilizado normalização pelo comprimento e correção de deslocamento da linha de base, como restrições foi aplicado: não-negatividade para concentrações e espectros além de restrição de igualdade.

Para aplicação da técnica de classificação PLS-DA, também foi utilizado como conjunto de treinamento 30 amostras (sendo 15 as médias dos espectros dos marcadores puros e 15 espectros do primeiro conjunto de tiros) e os 15 disparos do segundo conjunto de tiros foram utilizados como conjunto de previsão. Os pré-processamentos foram mantidos.

Adicionalmente, foi utilizada nesta etapa uma abordagem de fusão de dados que consiste na unificação dos espectros de excitação aos espectros de emissão (de 200 a 750 nm). Para tanto, empregou-se fusão intermediária, ou de nível médio, utilizando as pontuações das primeiras 4 PCs de dados de excitação e emissão após o autoescalamento.

Os seguintes pré-processamentos foram utilizados para os espectros de emissão adquiridos no VSC: SNV, Suavização por Savitzky-Golay, utilizando polinômio de 2º grau (janela de 7 pontos), correção de linha de base (mínimos quadrados ponderados, com ordem 2), além de centrar na média. Os espectros puros e após pré-processamento podem ser visualizados na Figura 21.

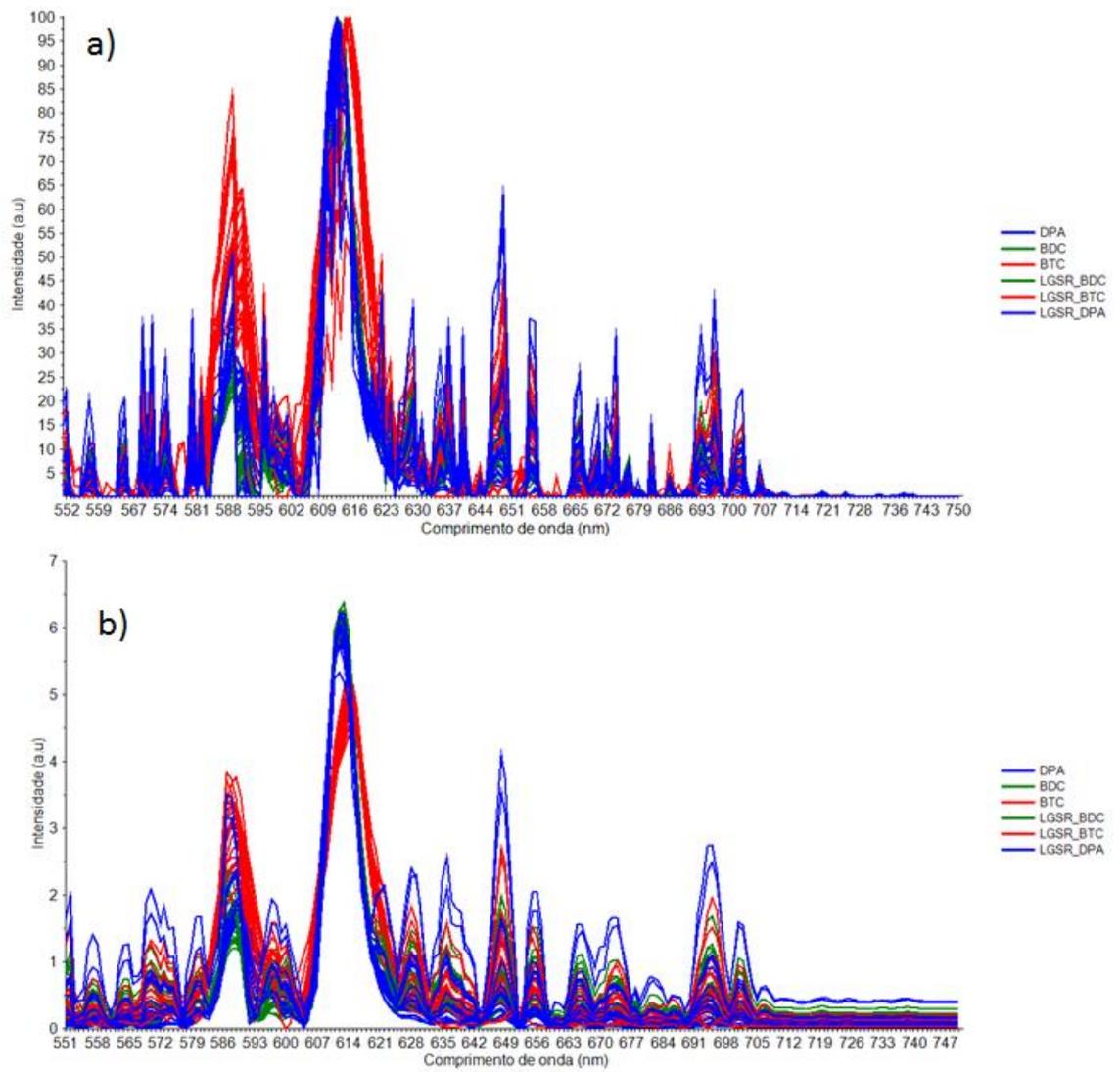


Figura 21 – Espectros de emissão a) puros e b) pré-processados adquiridos no VSC.

4. Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos marcadores luminescentes

A etapa inicial do trabalho consistiu na síntese e caracterização dos três marcadores: EuDPA, EuBTC e EuBDC. Como já mencionado, as três MOFs já foram previamente estudadas pelo grupo e apresentam potencial como marcador químico e óptico de munições, e podem auxiliar na identificação de resíduo de tiro com maior robustez e confiabilidade (Arouca *et al.*, 2017a, Lucena *et al.*, 2016, Lucena *et al.*, 2017).

Apesar dos bons resultados obtidos na marcação das munições, um ponto crucial que ainda não havia sido sistematicamente avaliado é a repetitividade da síntese destes marcadores e a homogeneidade das amostras produzidas. Este fator é determinante para uma potencial aplicação destes marcadores em larga escala. Alguns trabalhos prévios, sugerem que marcador EuDPA apresenta variações estruturais, mesmo quando submetidos à mesma rota de síntese, o que é extremamente indesejável para qualquer aplicação do material (Arouca, 2016, Rodrigues, 2009, Talhari, 2017). Com o objetivo de ter uma avaliação detalhada e consistente deste aspecto, foi realizado um estudo da repetitividade da síntese, bem como da homogeneidade estrutural das amostras preparadas. Para tal foram realizadas 5 diferentes sínteses de cada marcador e as amostras foram avaliadas estruturalmente (por DRX) e opticamente (por meio dos espectros de excitação e emissão).

No que diz respeito à caracterização estrutural dos marcadores, os padrões de difração raios X de pó foram comparados com padrões de difratogramas obtidos na literatura por meio de arquivos CIF (*Crystallographic Information File*), uma vez que as três MOFs em estudo possuem suas estruturas de raios X de monocristal resolvidas, como mostram as Figuras 22, 23 e 24:

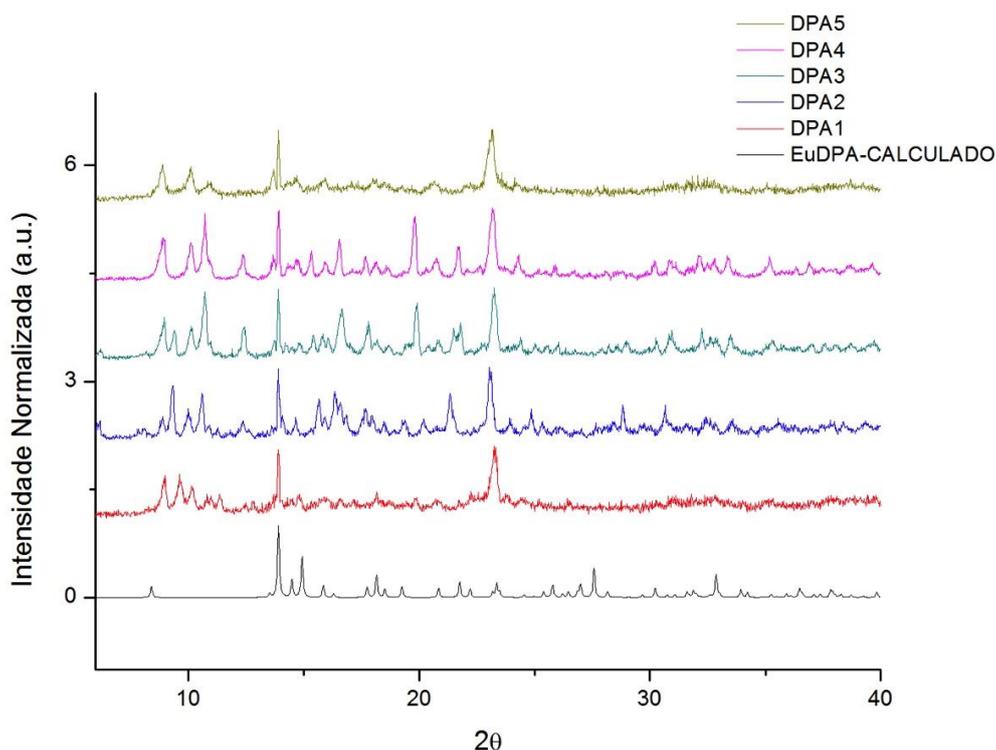


Figura 22 - DRX dos marcadores EuDPA.

O DRX do marcador EuDPA, apresentou picos inconsistentes com o padrão do banco de dados, o que indica, provavelmente, que há uma mistura de fases na MOF sintetizada. A presença de fases secundárias pode ser claramente vista nos picos que aparecem entre 7 e 13°. Além disso, há uma grande flutuação no perfil dos difratogramas obtidos nas 5 sínteses diferentes, mostrando que esse marcador apresenta problema de repetitividade estrutural. Apesar disso, as propriedades ópticas do marcador foram mantidas e seu papel como marcador de resíduo de tiro foi satisfeito, não foi observado nenhum problema no momento do disparo, como será apresentado a seguir.

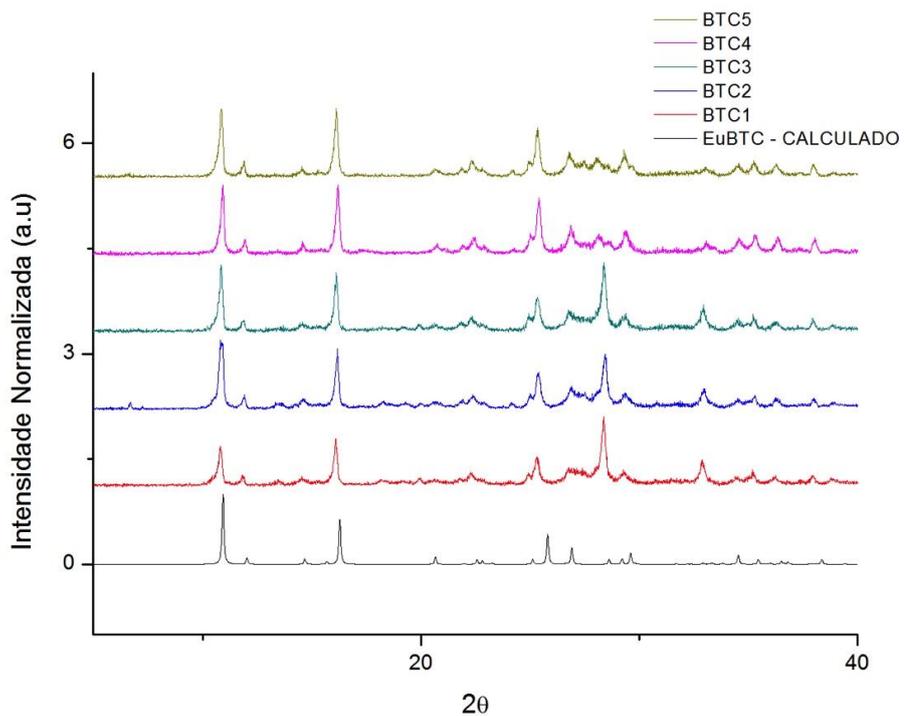


Figura 23 - DRX dos marcadores EuBTC.

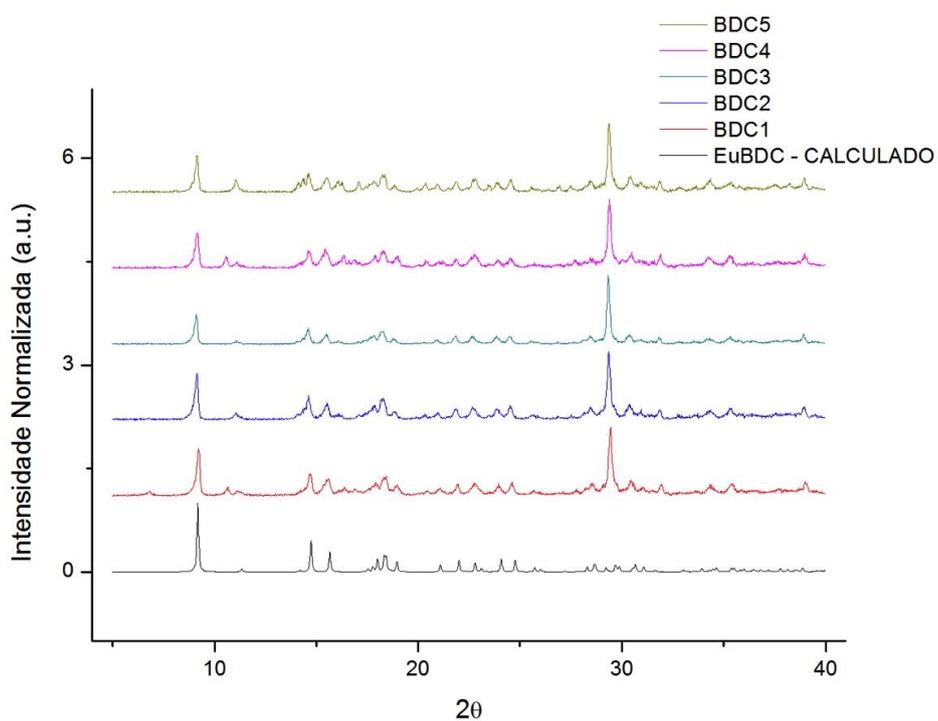


Figura 24 - DRX dos marcadores EuBDC.

O DRX dos marcadores EuBTC (Figura 23) e EuBDC (Figura 24), por sua vez, mostraram-se consistentes com o padrão calculado. Existem pequenas discordâncias entre o padrão usado para comparação e as amostras sintetizadas (por exemplo, a intensidade relativa dos picos localizados entre 25 e 30° para as amostras de EuBTC e o pico localizado em 30° para as amostras de EuBDC). Variações na intensidade relativa, contudo, podem ser atribuídas a orientação preferencial. As amostras EuBDC, particularmente, exibem uma excelente repetibilidade entre as sínteses realizadas. Esse fato pode ser melhor observado pela sobreposição dos DRX adquiridos para todas as sínteses de acordo com o gráfico da Figura 25.

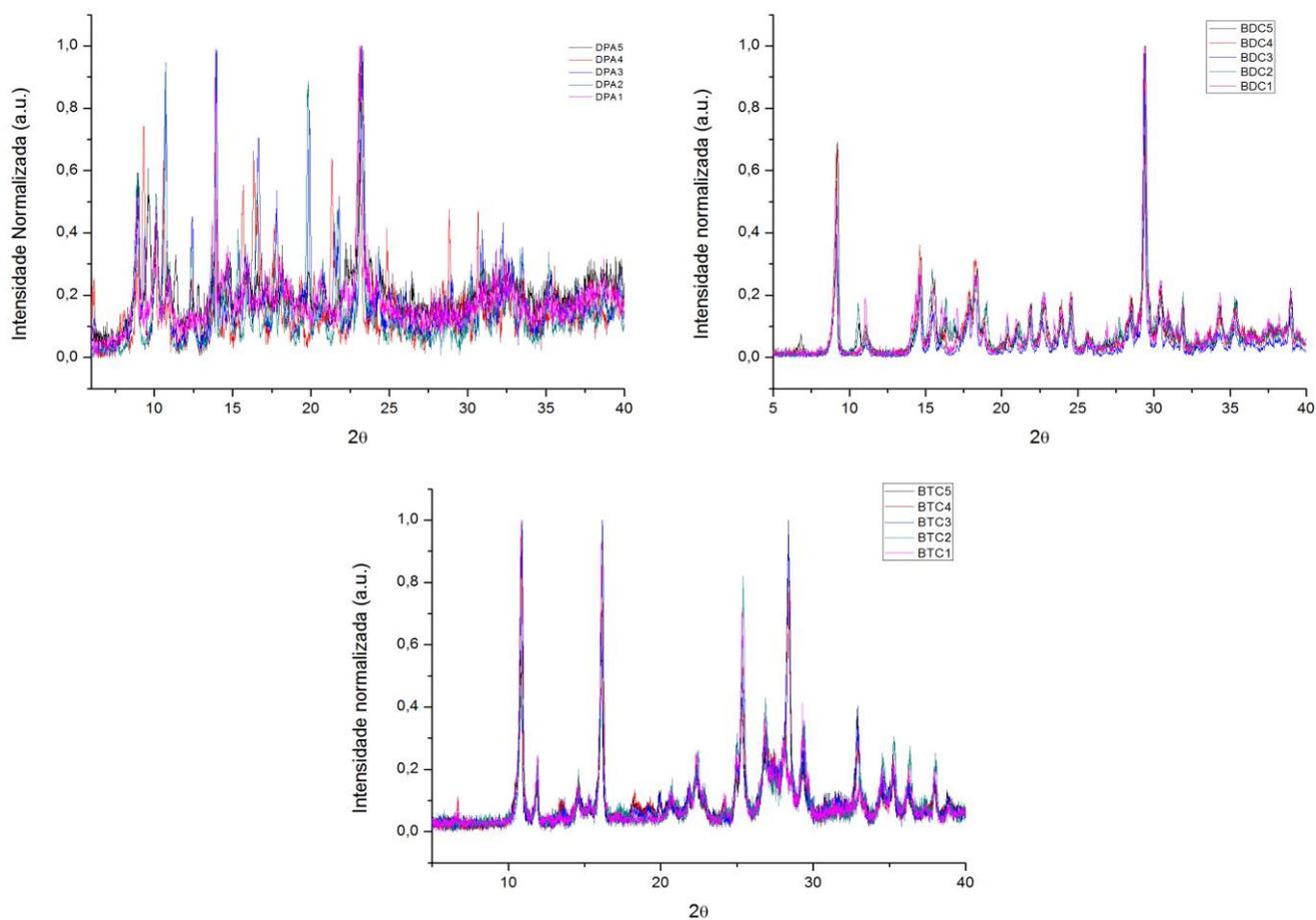


Figura 25 – Sobreposição dos difratogramas de raios X para os 3 marcadores.

Os espectros de excitação de todas as sínteses dos três marcadores foram adquiridos monitorando a emissão em 615 nm, que corresponde ao valor

de comprimento de onda da transição mais intensa do íon Eu^{3+} . A região espectral analisada foi entre 200 nm e 550 nm.

Em todos os espectros de excitação foi possível constatar transições características do Eu^{3+} , bem como, uma banda larga entre 250 nm e 310 nm aproximadamente para EuDPA (Figura 26) e entre 250 nm e 350 nm para EuBTC (Figura 27) e EuBDC (Figura 28). Essa banda corresponde a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (fosforescência do ligante) e refere-se ao efeito antena. No efeito antena, o ligante (DPA, BTC ou BDC) absorve a radiação eletromagnética incidente, excita-se e transfere essa energia ao nível singleto do íon európio que, por sua vez, emite a radiação eletromagnética na região do vermelho. Esse efeito é desejável, uma vez que aumenta a eficiência quântica dos marcadores luminescentes.

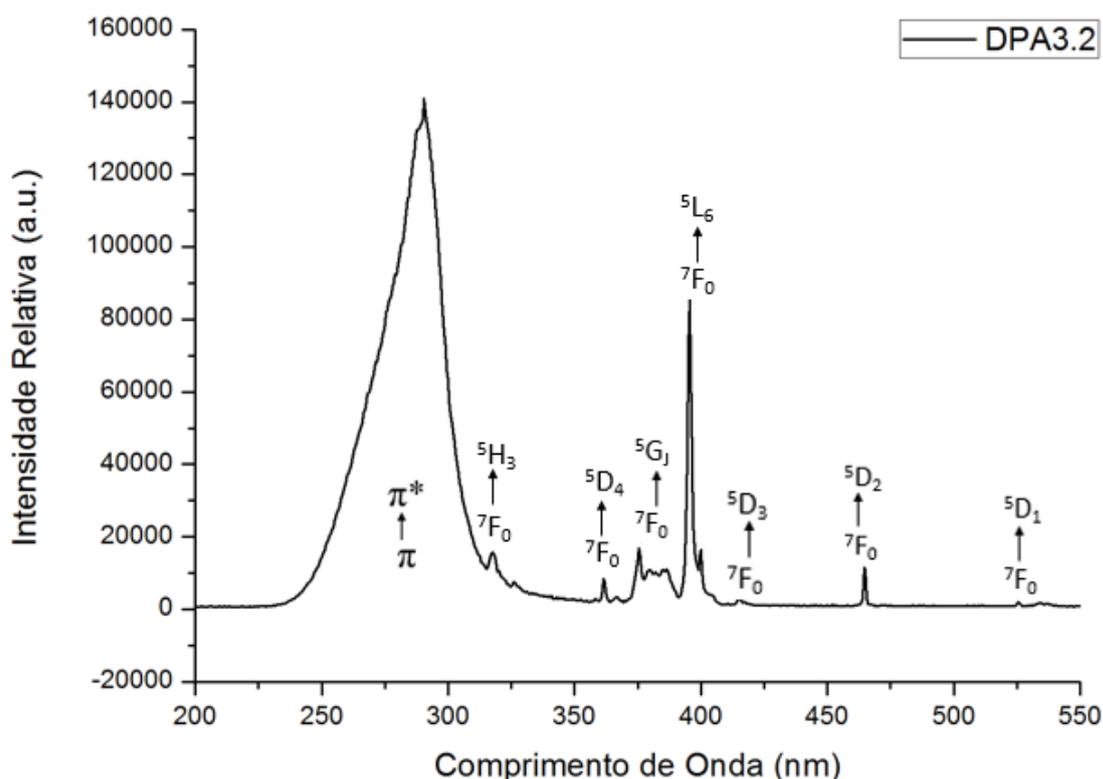


Figura 26 - Espectro de excitação da amostra EuDPA 3.2 (de 200 a 550 nm).

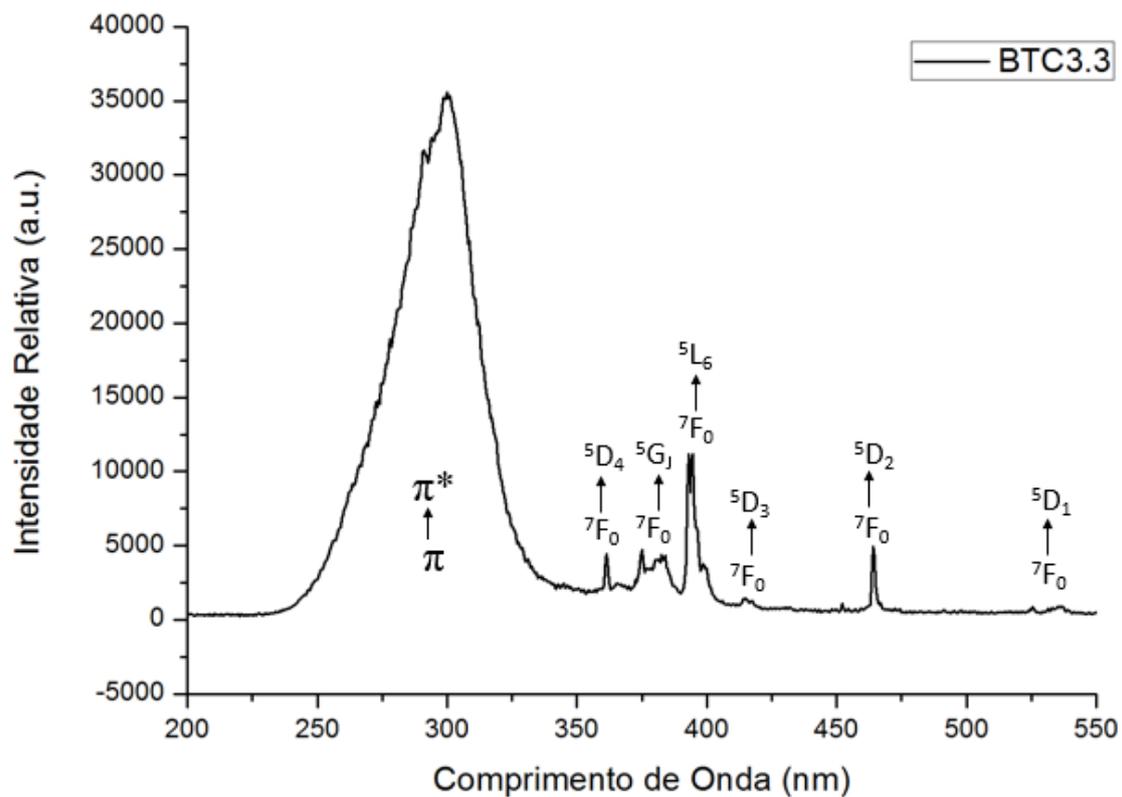


Figura 27 - Espectro de excitação da amostra EuBTC 3.3 (de 200 a 550 nm).

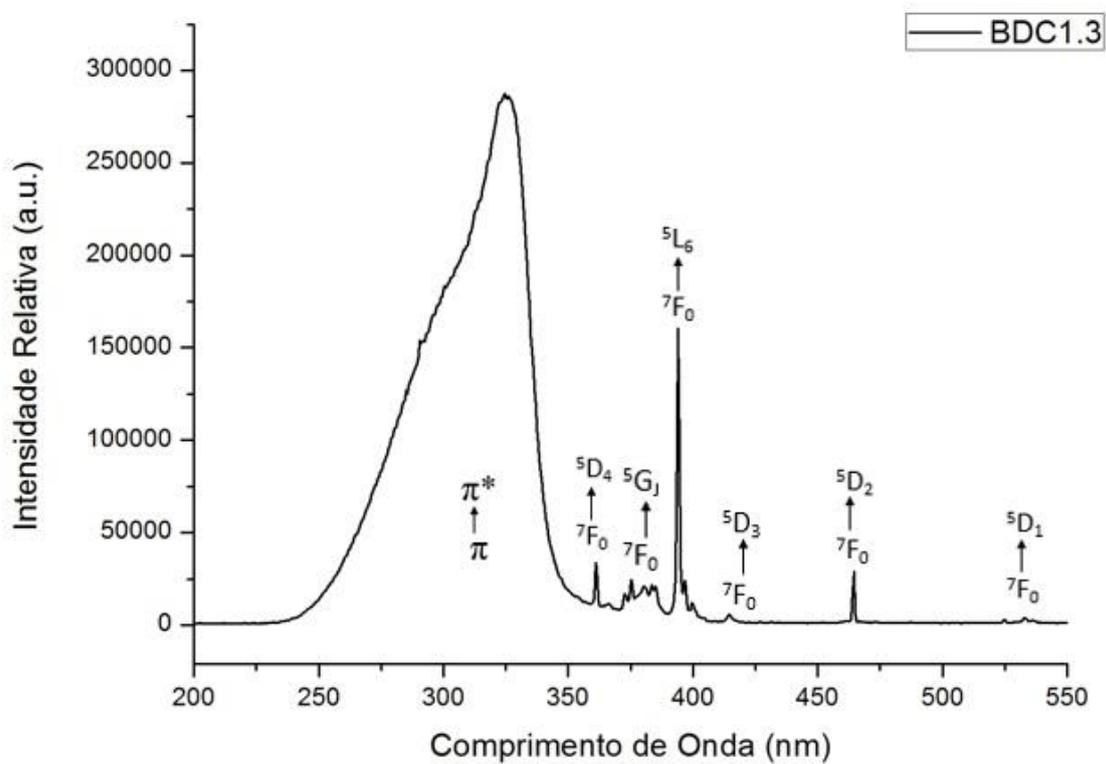


Figura 28 - Espectro de excitação da amostra EuBDC 1.3 (de 200 a 550 nm).

Como já citado, cada uma das 15 sínteses foi subdividida em outras 3, gerando 45 amostras (15 de cada marcador), a fim de avaliar a homogeneidade das amostras sintetizadas. Os espectros de excitação foram adquiridos para todas as amostras. Os espectros normalizados de excitação podem ser observados nas Figuras 29, 30 e 31:

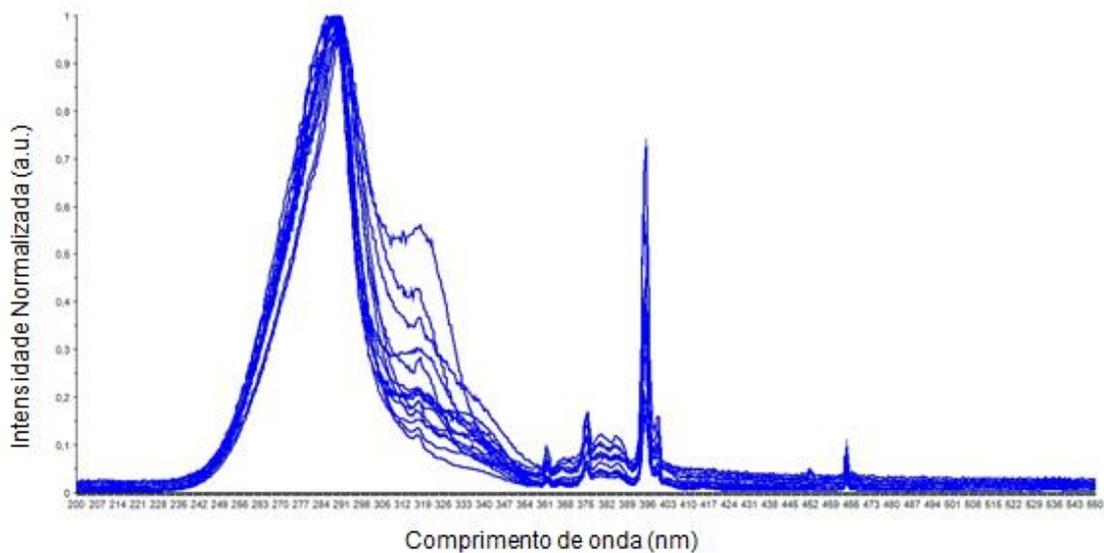


Figura 29 - Espectros de excitação das amostras EuDPA (de 200 a 550 nm).

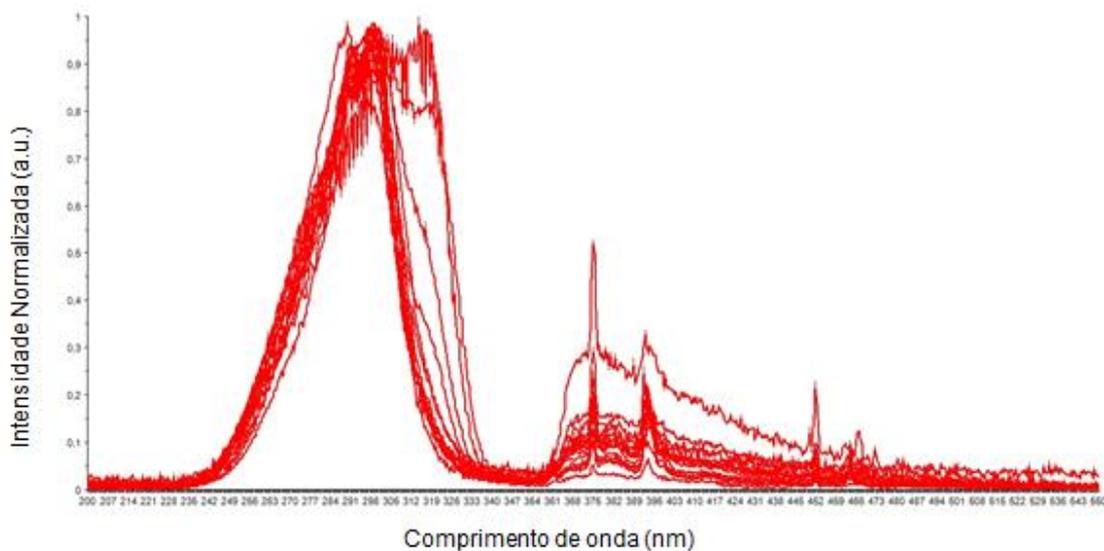


Figura 30 - Espectros de excitação das amostras EuBTC (de 200 a 550 nm).

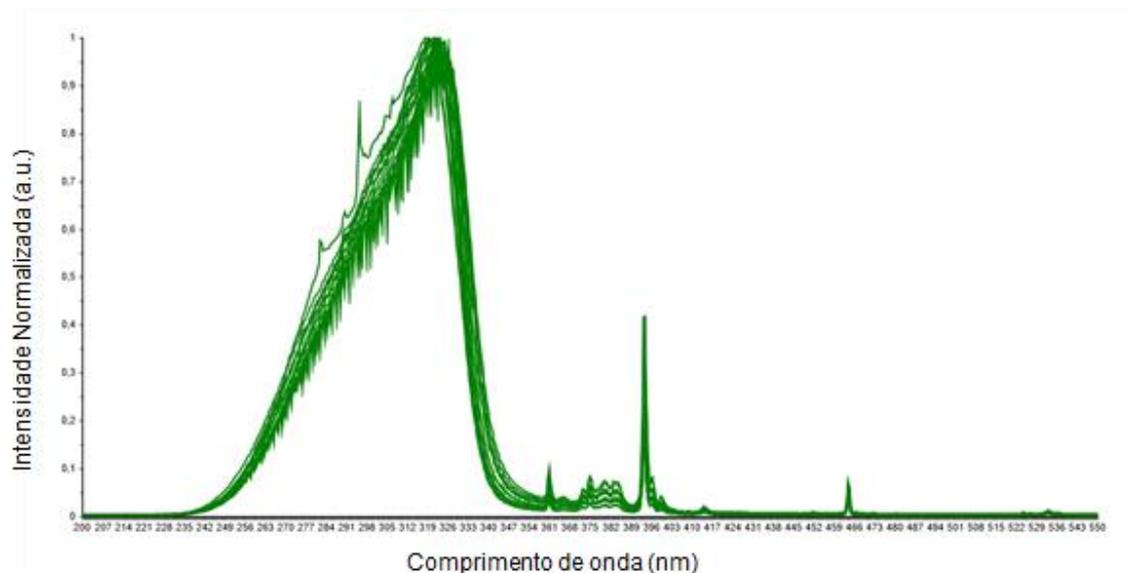


Figura 31 - Espectros de excitação das amostras EuBDC (de 200 a 550 nm).

Podemos observar que dentre os espectros dos três marcadores, aqueles referentes às amostras EuBDC são as que apresentam menor variabilidade tanto em relação a presença de ruído espectral quanto a preservação do perfil espectral. Isso se dá, possivelmente, devido ao fato desse mesmo marcador possuir a síntese mais repetitiva no que diz respeito a caracterização estrutural.

Os espectros de emissão, por sua vez, foram adquiridos monitorando a excitação em 293 nm como padrão (comprimento de onda da região de maior intensidade da maioria dos espectros de excitação dos marcadores) e varrendo na região de 550 a 750 nm. É possível observar os espectros de emissão para os marcadores EuDPA (Figura 32), EuBTC (Figura 33), e EuBDC (Figura 34), com a indicação das transições correspondentes. Vale notar que apesar da variação percebida no DRX e também nos espectros das amostras EuDPA, os espectros de emissão mostraram adequada repetitividade, indicando que, apesar das diferenças estruturais, o ambiente químico do íon Eu^{3+} é preservado (o ordenamento a curto alcance é mantido). Os espectros de emissão referentes às amostras EuBTC e EuBDC também apresentaram excelente repetitividade.

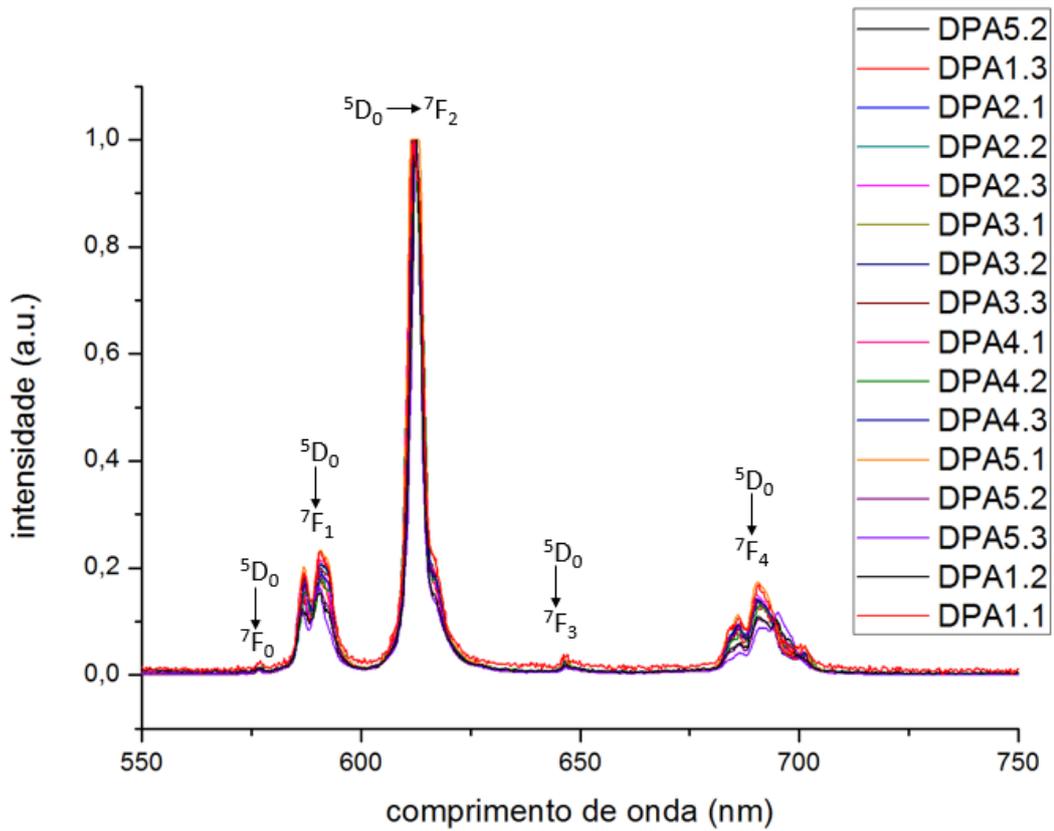


Figura 32 - Espectros de emissão das amostras EuDPA (de 550 a 750 nm).

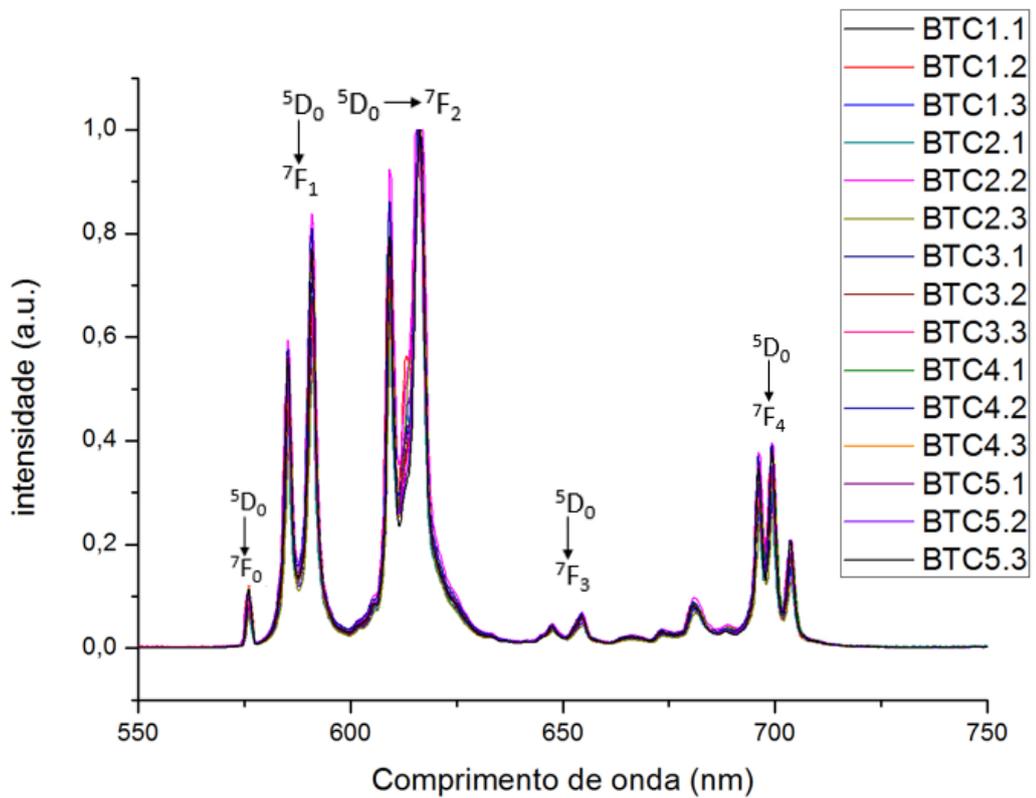


Figura 33 - Espectros de emissão das amostras EuBTC (de 550 a 750 nm).

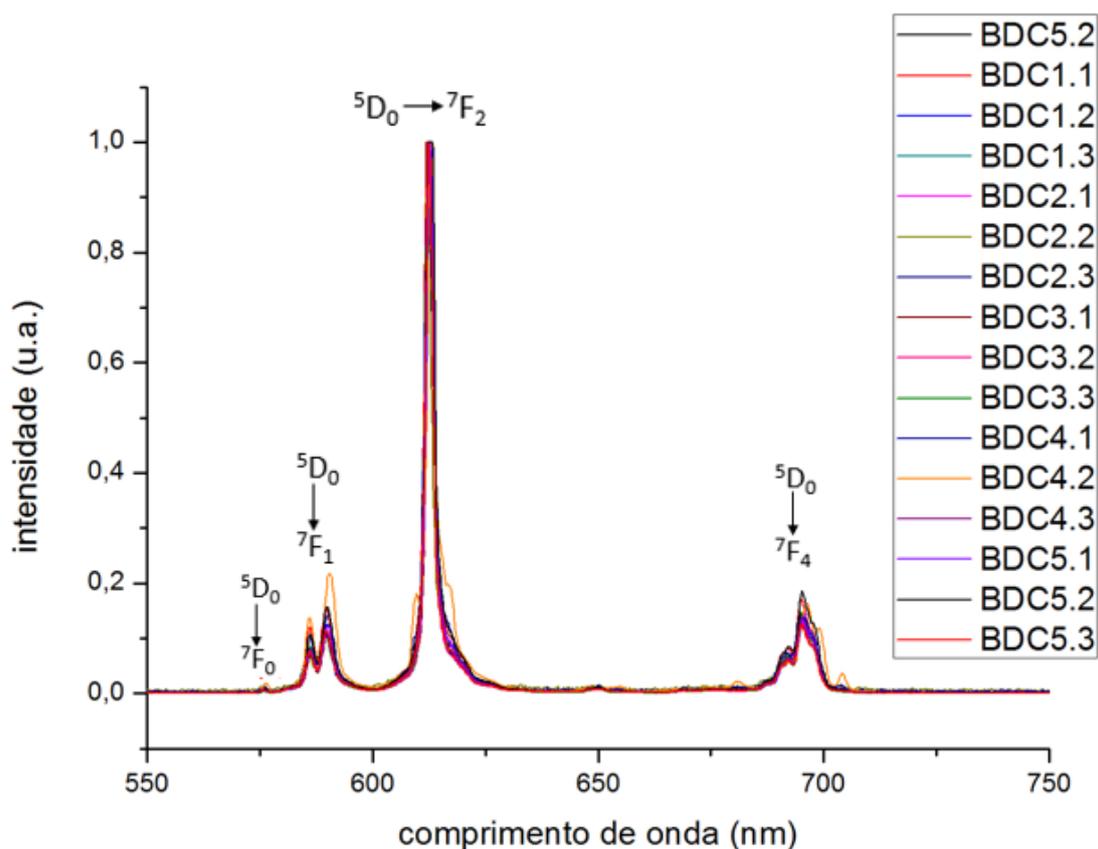


Figura 34 - Espectros de emissão das amostras EuBDC (de 550 a 750 nm).

Nos espectros, é possível observar as transições características do Eu^{3+} : ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, com J variando de 0 a 4. As transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ para $J = 5$ e 6 , além de possuírem baixa intensidade, muitas vezes não são observadas por estarem fora do intervalo de comprimento de onda da maioria dos detectores de espectrofluorímetros comerciais.

Como discutido previamente, o perfil espectral e a intensidade relativa das transições podem ser usados a fim de sondar o ambiente químico que o íon Eu^{3+} se encontra, visto que esses dados espectroscópicos oferecem informações a respeito da simetria e do grupo pontual que atuam sobre o poliedro de coordenação.

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, presente nos espectros dos três marcadores: EuDPA (Figura 32), EuBTC (Figura 33) e EuBDC (Figura 34), é proibida de acordo com a regra de seleção da teoria de Judd-Ofelt. Porém, acredita-se que essa transição ocorra em consequência de uma mistura de J ou da mistura de transferências de carga nas funções de onda da configuração $4f^6$ do íon

europio (perturbações no campo cristalino estimulam a mistura de funções de onda de termos com diferentes valores de J). Essa transição é observada em compostos em que o Eu^{3+} ocupa um sítio com simetria C_{nv} , C_n ou C_s . Essa informação concorda com a simetria observada para as MOFs EuBTC que tem simetria C_2 e a EuDPA que tem simetria C_{2v} (Lucena, 2016) (Rodrigues, 2007). Essa transição é usada para a determinação do número de sítios não equivalente do íon europio. Como os espectros do EuBTC e do EuBDC apresentam apenas um pico na região equivalente a essa transição, diferentemente do EuDPA, conclui-se que esse marcador possui um único sítio equivalente de Eu^{3+} .

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ está presente nos espectros dos três marcadores. Nos espectros, é possível observar um dubleto nas transições 0-1, indicando a presença de campos cristalinos hexagonais, tetragonais ou trigonais.

Para os três marcadores, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ aparece como a mais intensa. Essa transição é designada de “transição hipersensível”, por ela ser a mais afetada pela simetria do sítio em que o Eu^{3+} se encontra, bem como pela natureza dos ligantes. Essa elevada intensidade pode ser explicada pela alta polarizabilidade dos ligantes quelantes que agem como intensificadores.

No marcador EuBTC as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ exibem intensidades relativas semelhantes, o que indica que o íon europio está em um ambiente de elevada simetria (Lucena, 2016). Nos marcadores EuBDC e EuDPA a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é bem mais intensa, sugerindo um ambiente menos simétrico.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ aparece fracamente nos espectros de DPA e BTC, por ser proibida de acordo com a teoria de Judd-Ofelt. Sua ausência está relacionada ao baixo acoplamento spin-órbita (Binnemans, 2015). A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, por sua vez, aparece significativamente nos espectros dos três marcadores e é influenciada não apenas pela simetria do composto, mas também pela composição química da matriz hospedeira.

4.2 Caracterização LGSR

Assim como foi feito para os marcadores puros, foram adquiridos os espectros de excitação e emissão para os resíduos de tiros marcados, utilizando os mesmos padrões de comprimentos de onda de emissão e excitação, os espectros completos podem ser observados nas Figuras 35, 36 e 37 para cada marcador:

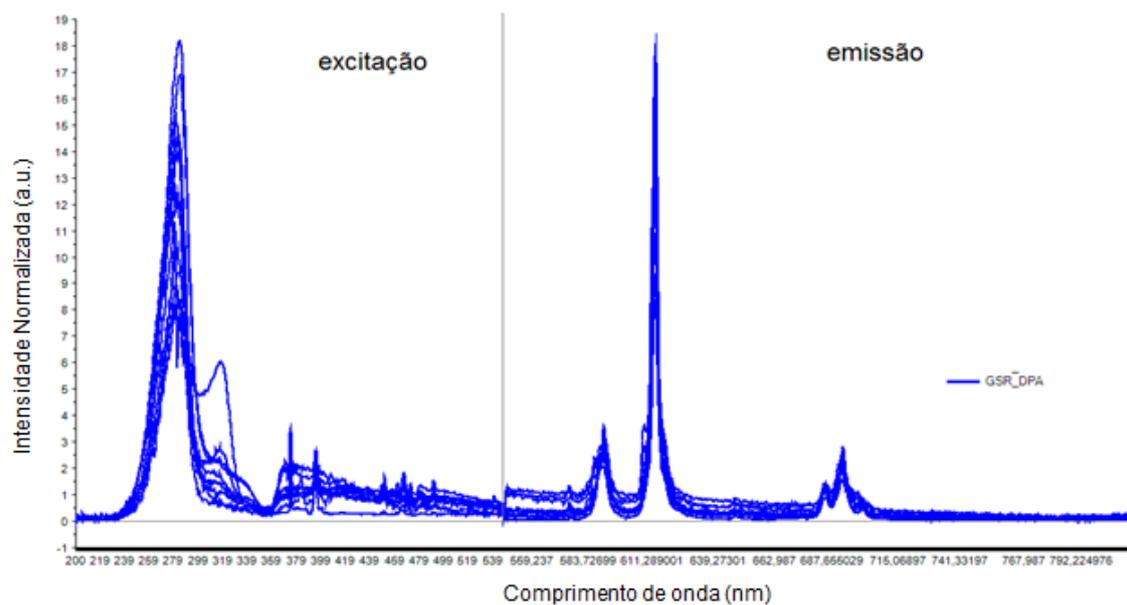


Figura 35 - Espectros de excitação (de 200 a 550 nm) e emissão (de 550 a 750) das amostras de LGSR do marcador EuDPA.

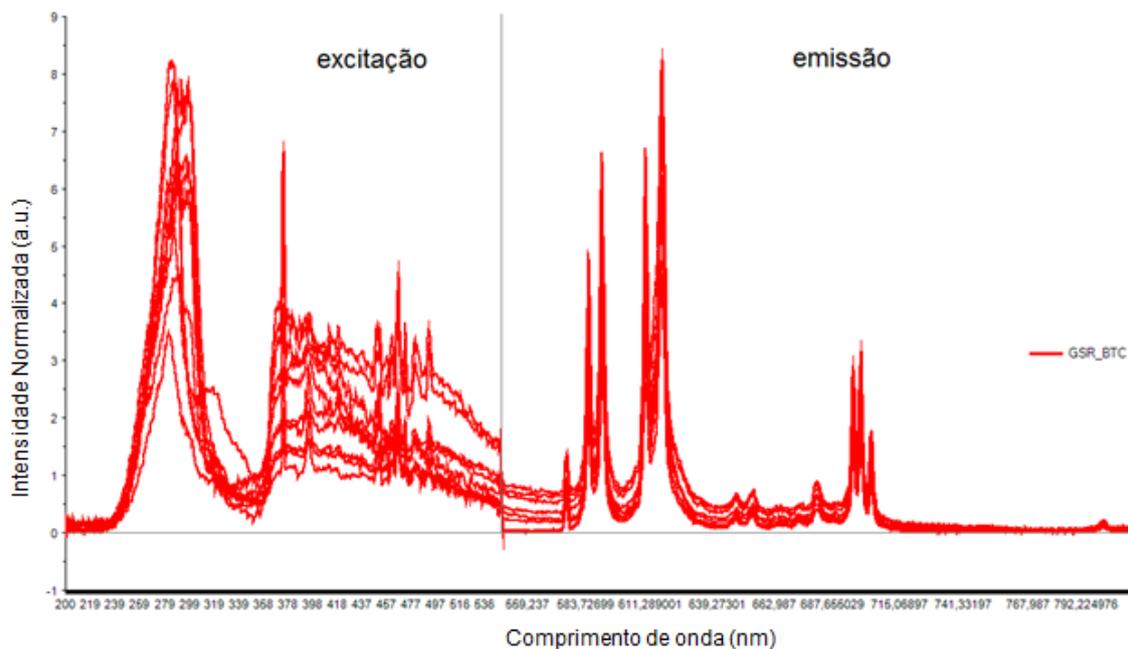


Figura 36 - Espectros de excitação (de 200 a 550 nm) e emissão (de 550 a 750) das amostras de LGSR do marcador EuBTC.

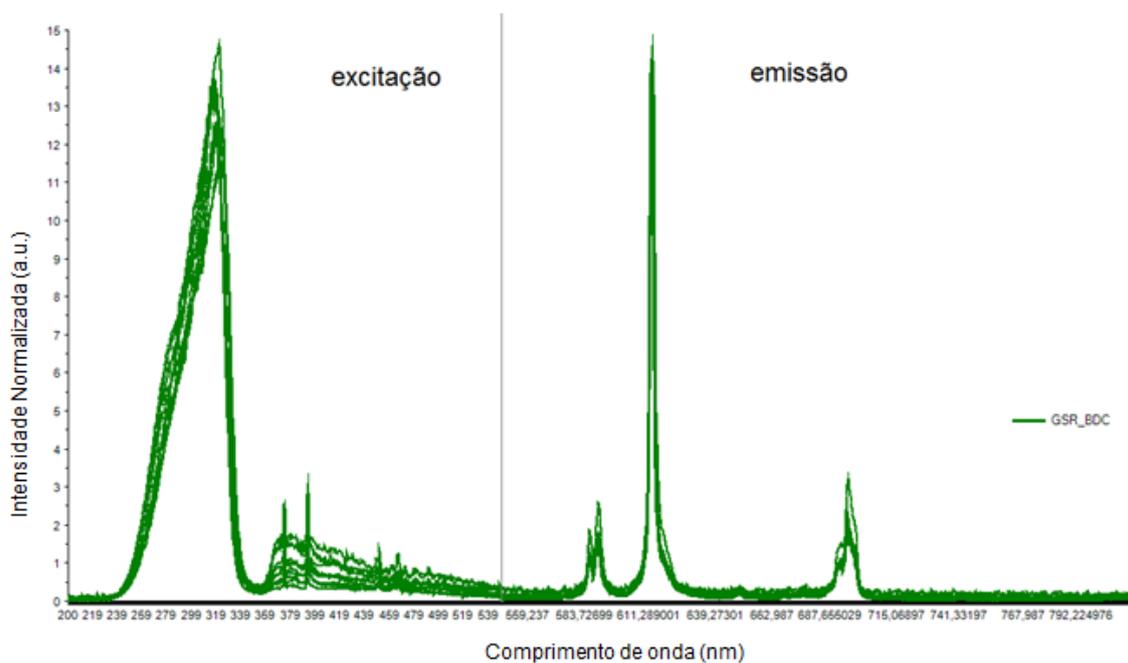


Figura 37 - Espectros de excitação (de 200 a 550 nm) e emissão (de 550 a 750) das amostras de LGSR do marcador EuBDC.

É possível constatar que os marcadores EuBTC e EuBDC, pós-disparo, mantiveram o perfil espectral de excitação e emissão quando comparados aqueles adquiridos com as MOF sintetizadas inicialmente. Esse fato reforça

qualidades desejadas ao marcador químico: resistir à elevada pressão e temperatura sujeitas no momento do disparo e manter suas propriedades luminescentes. O marcador EuDPA apresentou pequenas alterações no seu perfil espectral após os disparos, como pode ser evidenciado pelos espectros de excitação e de emissão das Figuras 38 e 39, respectivamente:

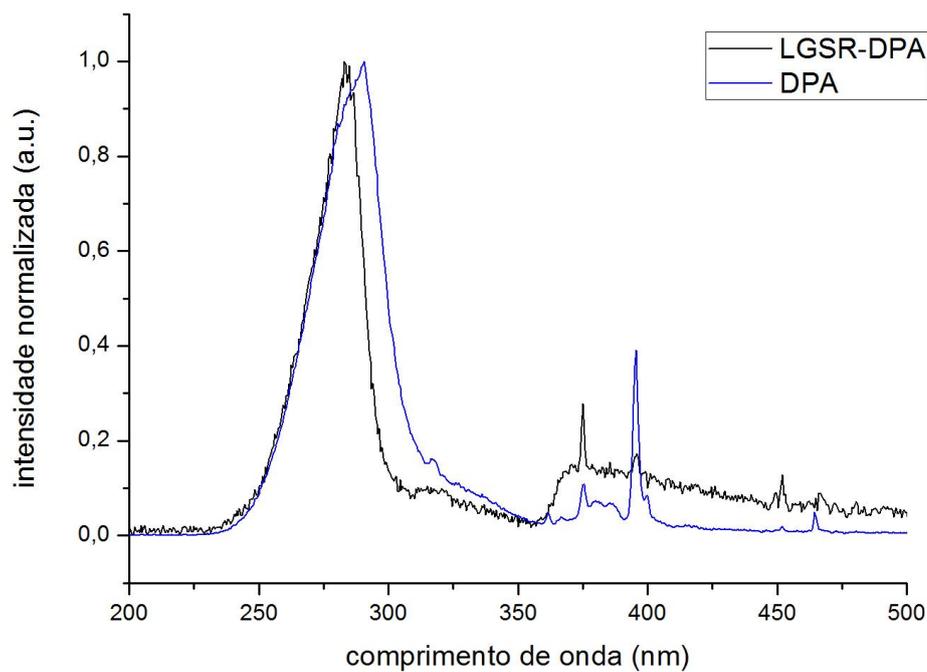


Figura 38 - Comparação entre espectros de excitação do marcador EuDPA antes (linha azul) e após disparo (linha preta).

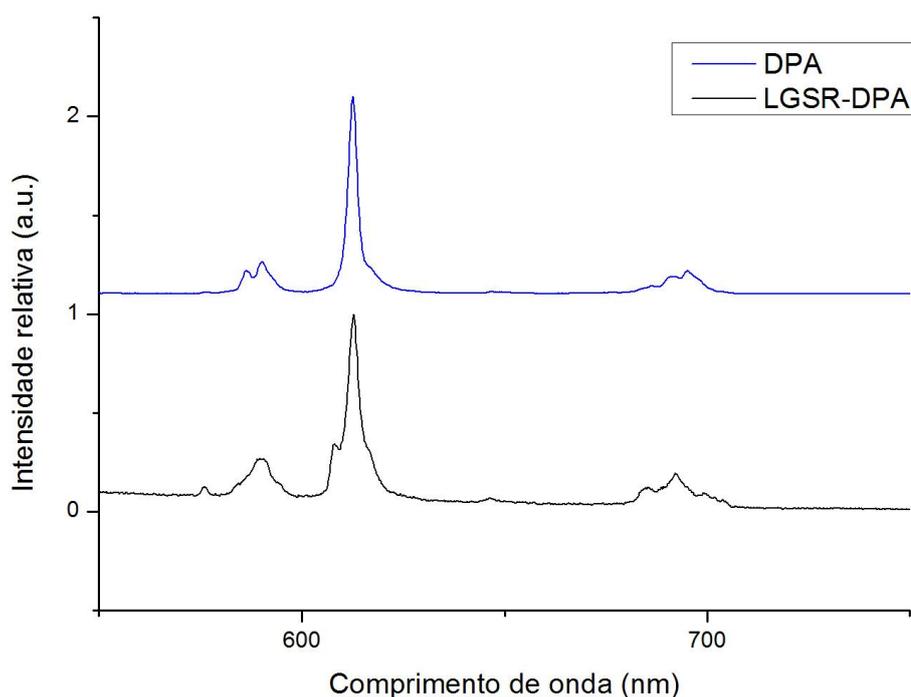


Figura 39 - Comparação entre espectros de emissão do marcador EuDPA antes (linha azul) e após disparo (linha preta).

Provavelmente, as condições do momento do disparo conduzem mudanças estruturais ao marcador EuDPA, que resultam em mudanças no perfil espectral. Isto pode estar associado às diversas formas possíveis para a estruturas contendo Eu^{3+} e DPA ou HDPa, que foi evidenciada na baixa repetitividade nas sínteses deste trabalho e está de acordo com o observado previamente por Arouca (Arouca, 2016) (que sintetizou a estrutura $[\text{Eu}(\text{DPA})\text{-(HDPa)}]$, porém observou-se picos inconsistentes com o padrão CIF do DRX, indicando que a fase sintetizada não é a mesma do composto de referência ou há uma mistura de fases) e Talhari (Talhari, 2017) que obteve uma mistura de fases das estruturas e o difratograma alcançado assemelhou-se ao da estrutura $[\text{Eu}(\text{DPA})\text{-(HDPa)}]$.

4.3 Análise Quimiométrica

A análise de componentes principais foi realizada para os espectros de excitação e emissão das amostras de marcadores recém preparados. Para construir a PCA foram usados 45 espectros de emissão e 45 de excitação, sendo 15 amostras de cada marcador.

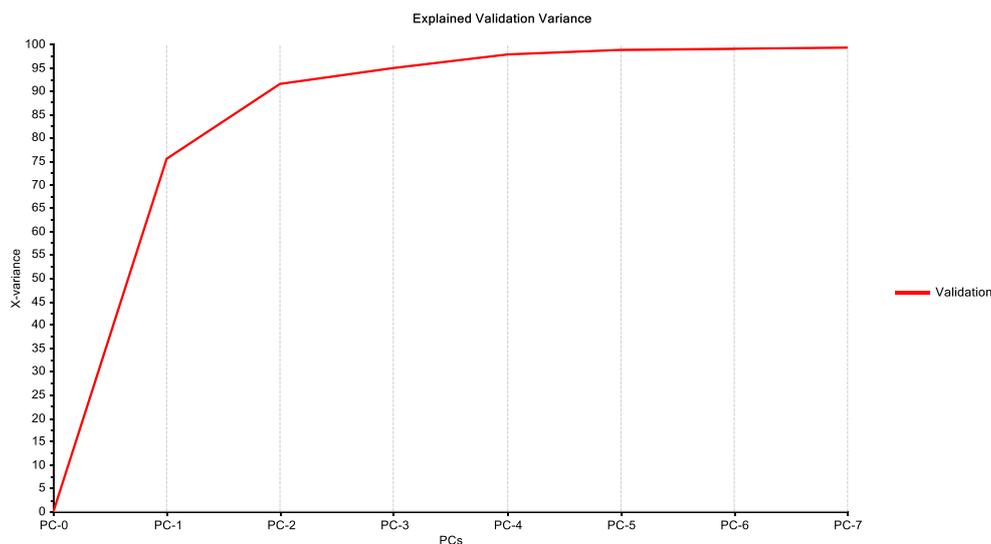


Figura 40 – Gráfico da variância acumulada de cada componente principal referente aos espectros de excitação.

De acordo com esses resultados, a primeira componente principal (PC1) explica aproximadamente 74% da variância dos dados e a segunda componente (PC2) explica 14%, resultando em um total de, aproximadamente, 88% da variância explicada. Desse modo, torna-se possível simplificar a análise utilizando apenas as 2 primeiras componentes principais.

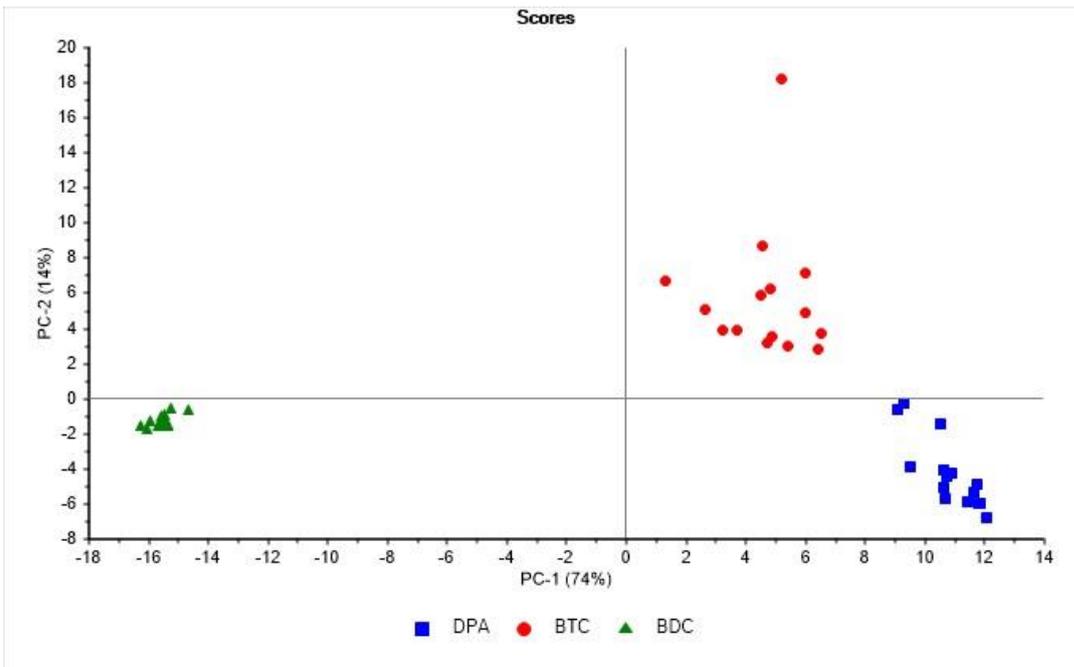


Figura 41 - Gráfico dos scores PC1xPC2 dos espectros de excitação.

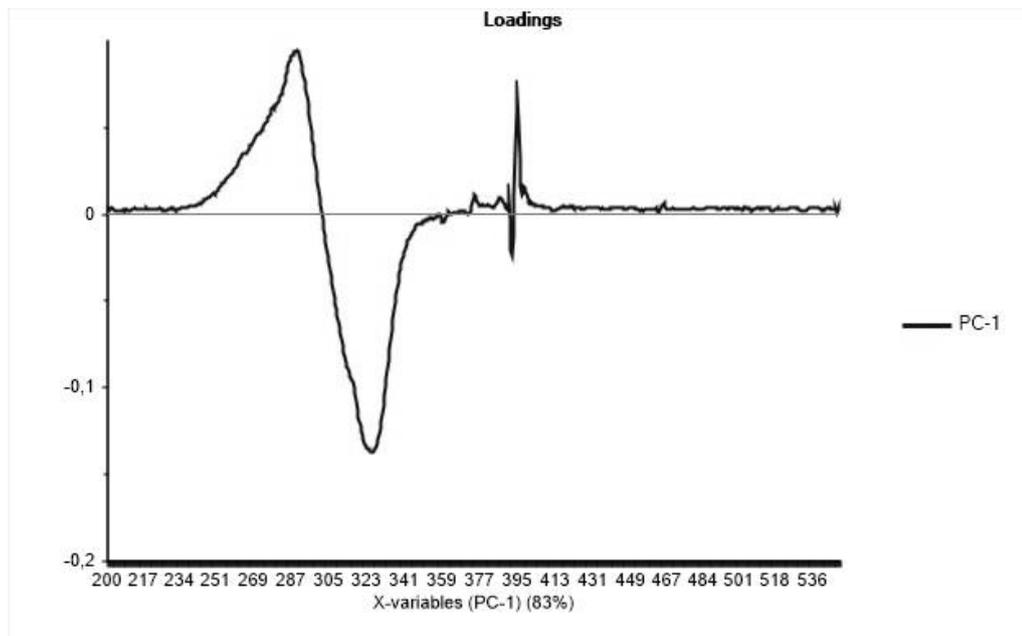


Figura 42 - Gráfico de pesos PC1 para os espectros de excitação.

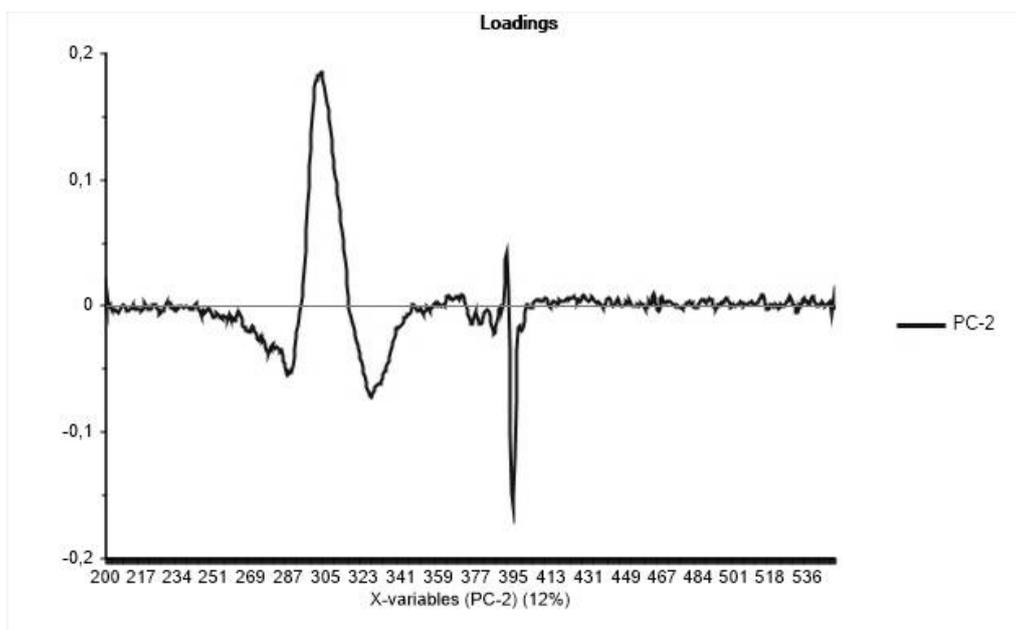


Figura 43 - Gráfico de pesos PC2 para os espectros de excitação.

Por meio do gráfico de scores PC1xPC2 (Figura 41) para os espectros de excitação observa-se uma clara separação entre os três marcadores. O marcador BDC é encontrado em valores negativos de PC1 e PC2. Podemos observar na Figura 42 que a parte negativa de pesos da PC1 está relacionado com a região entre 300 e 350 nm que representa a banda $\pi \rightarrow \pi^*$ das amostras do marcador BDC. Essa desloca-se para valores de maior comprimento de onda quando comparado a os marcadores DPA e BTC, como pode ser visualizado na Figura 44. A separação dos marcadores DPA e BTC, por sua vez, é explicada pela PC2. O DPA está em valores positivos de PC1 e negativo de PC2 e a maior parte das amostras de BTC possui valores positivos para PC1 e PC2. No gráfico de pesos da Figura 43 é possível constatar que a banda em 395 nm é responsável por esta separação, as amostras de DPA possuem essa transição (${}^5L_6 \rightarrow {}^7F_0$) mais intensa do que as amostras de BTC.

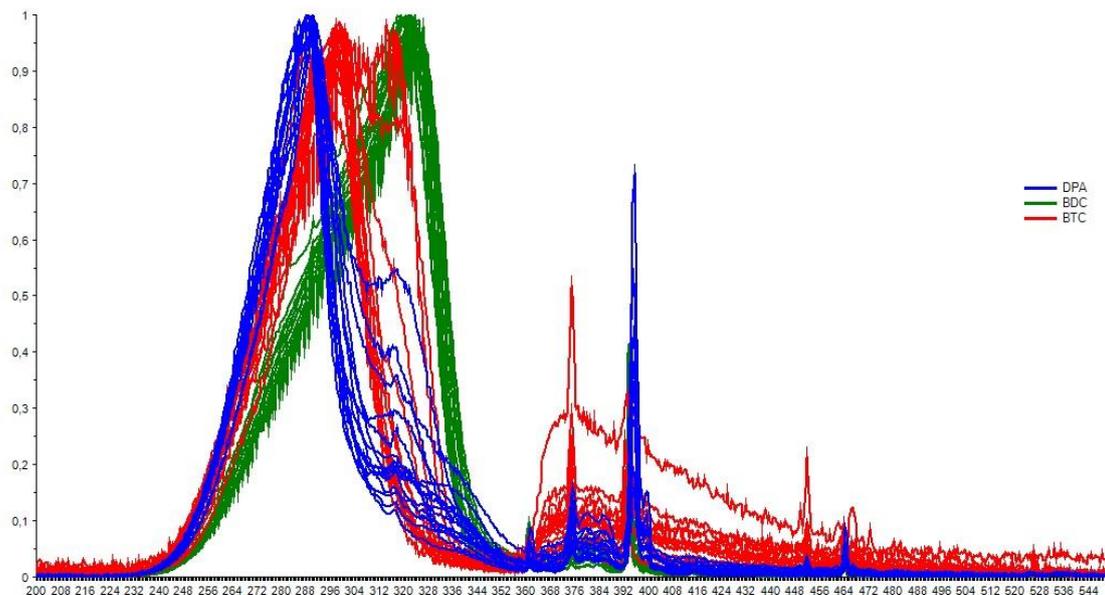


Figura 44 – Sobreposição dos espectros de excitação para todas as amostras dos três marcadores após pré-processamentos.

Destaca-se que uma amostra do marcador BTC diferencia-se das demais, trata-se da amostra BTC 4.2 como pode ser visto na Figura 45. No gráfico de influência apresentado na Figura 46, verifica-se que essa amostra não apresenta resíduo elevado, porém tem grande influência no modelo (T^2 de Hotelling alto). Por meio da Figura 47, que mostra todos os espectros de excitação dos marcadores BTC, podemos constatar que a amostra BTC 4.2 apresenta perfil espectral bastante ruidoso e é, ao que tudo indica, a causa do distanciamento dessa amostra, apesar disso o BTC 4.2 se agrupa corretamente as demais amostras de BTC.

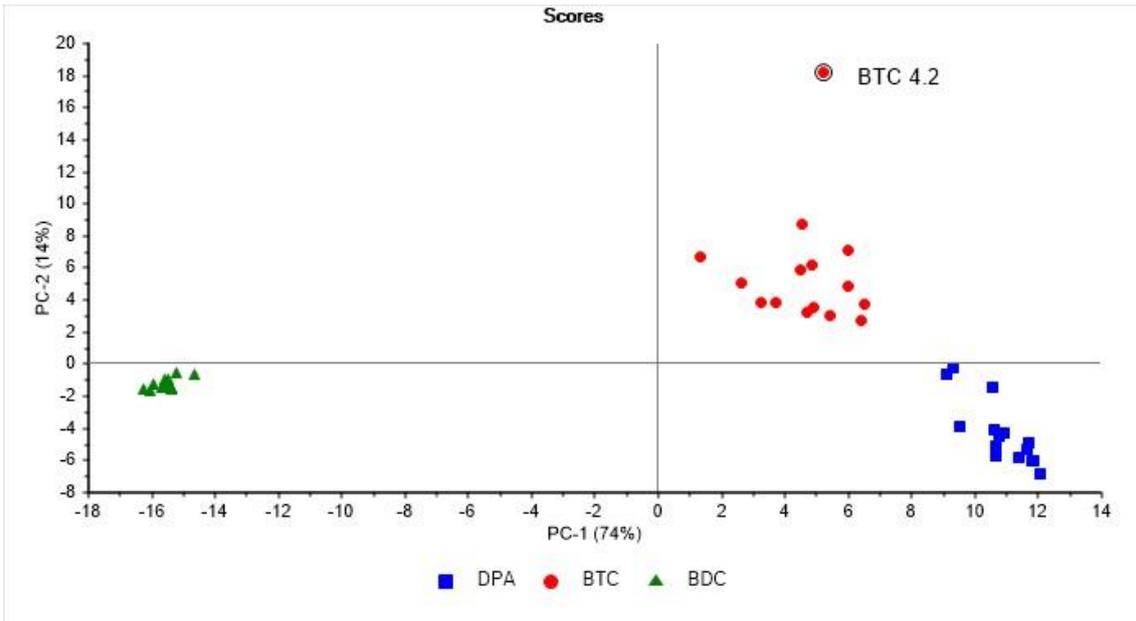


Figura 45 – Gráfico dos scores de PC1xPC2 do marcador BTC.

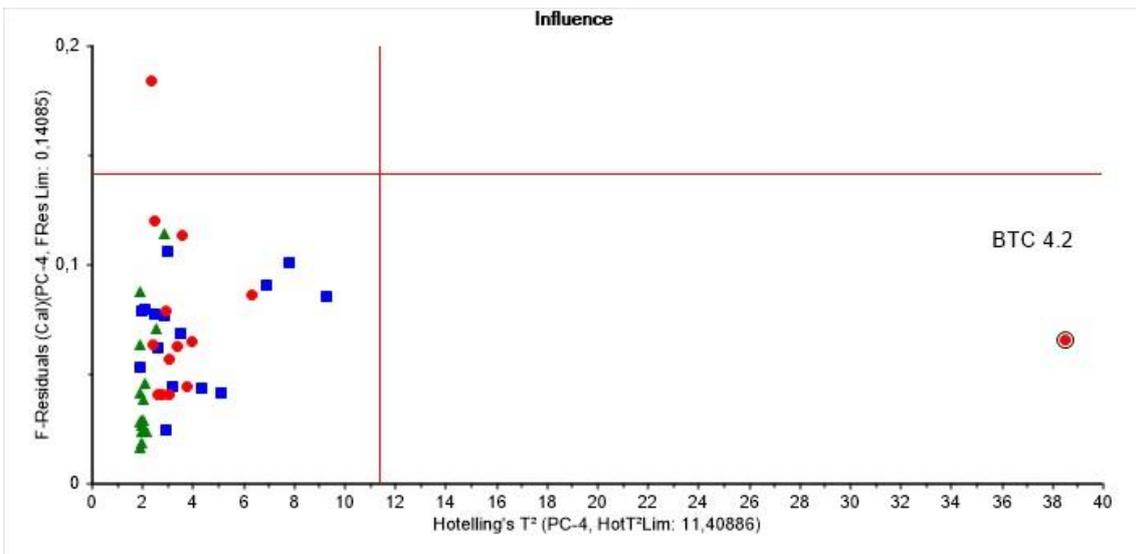


Figura 46 – Gráfico dos resíduos x T² de Hotelling para o modelo com 4 PCs.

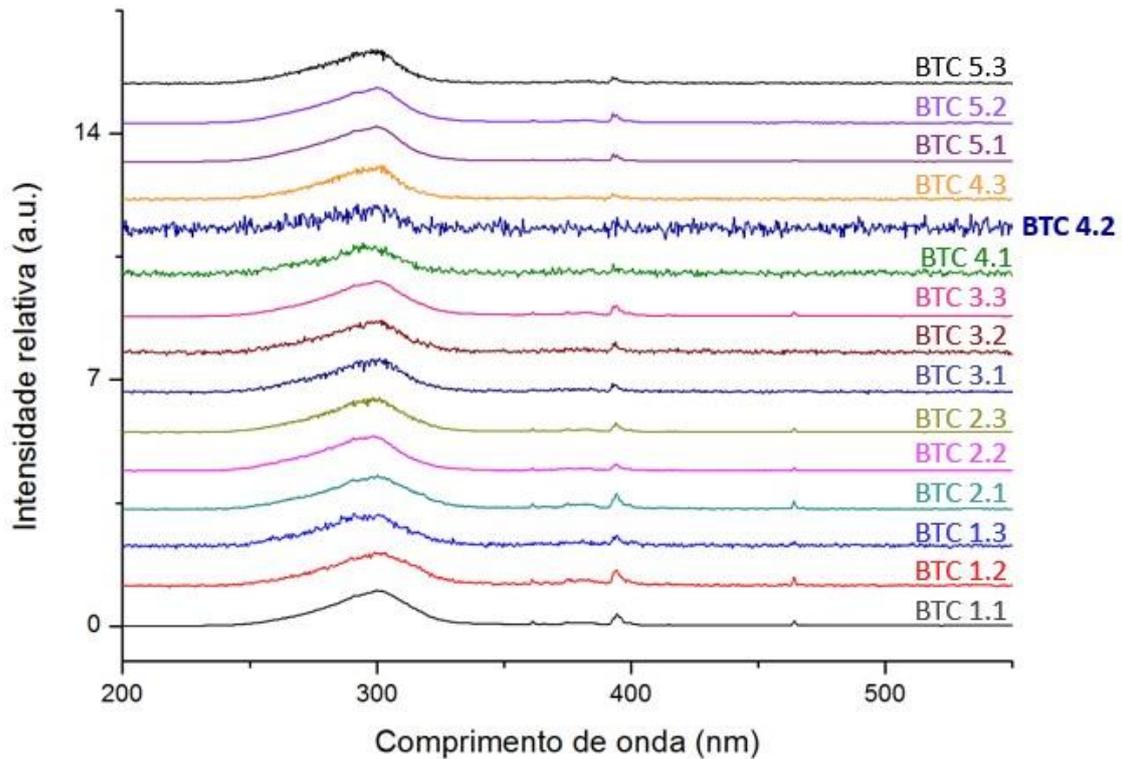


Figura 47 – Espectros de excitação das 15 amostras do marcador EuBTC.

Já no que diz respeito aos espectros de emissão, a primeira componente principal (PC1) explica, aproximadamente, 86% da variância e a segunda componente (PC2) explica 10%, resultando o total de 96% de explicação da variância total dos espectros. Assim, também é possível facilitar a análise fazendo uso das 2 primeiras componentes principais.

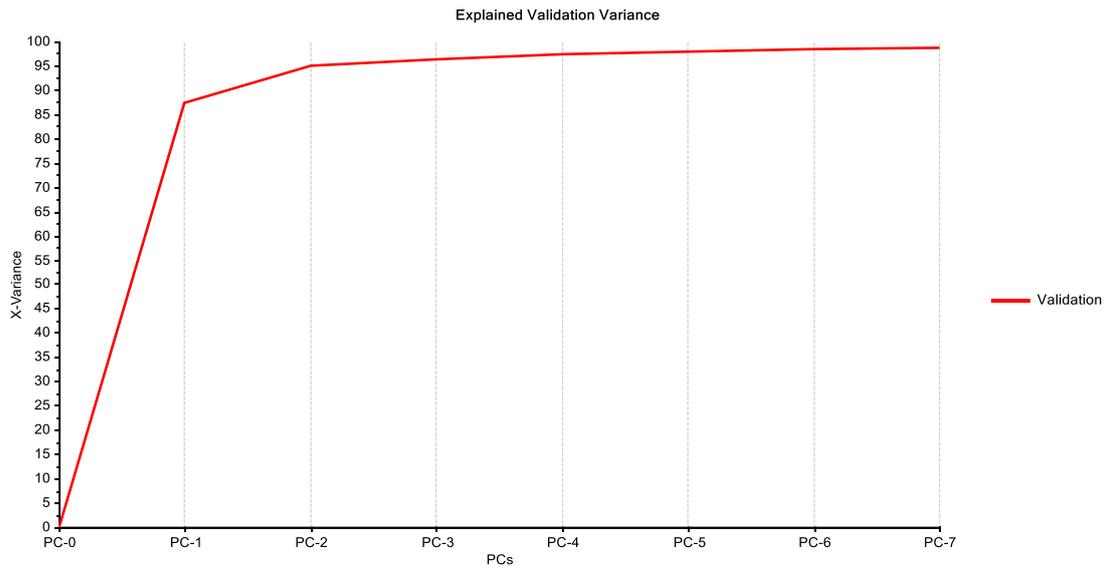


Figura 48 - Variância acumulada de cada componente principal referente aos espectros de emissão.

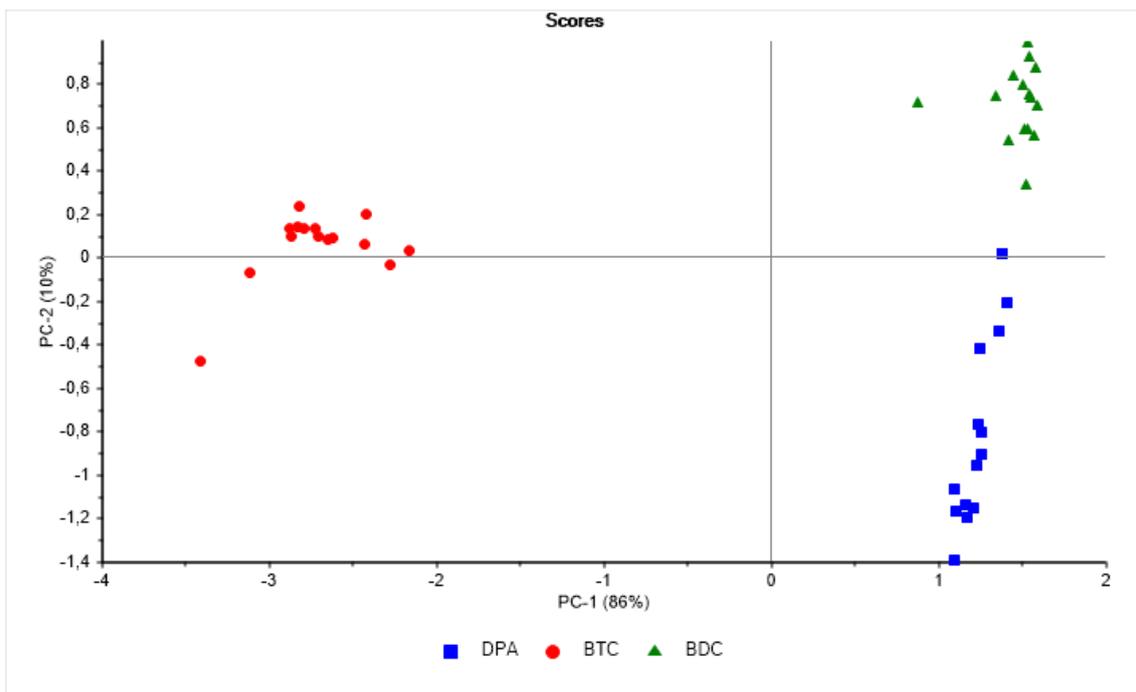


Figura 49 - Gráfico dos scores PC1xPC2 dos espectros de emissão.

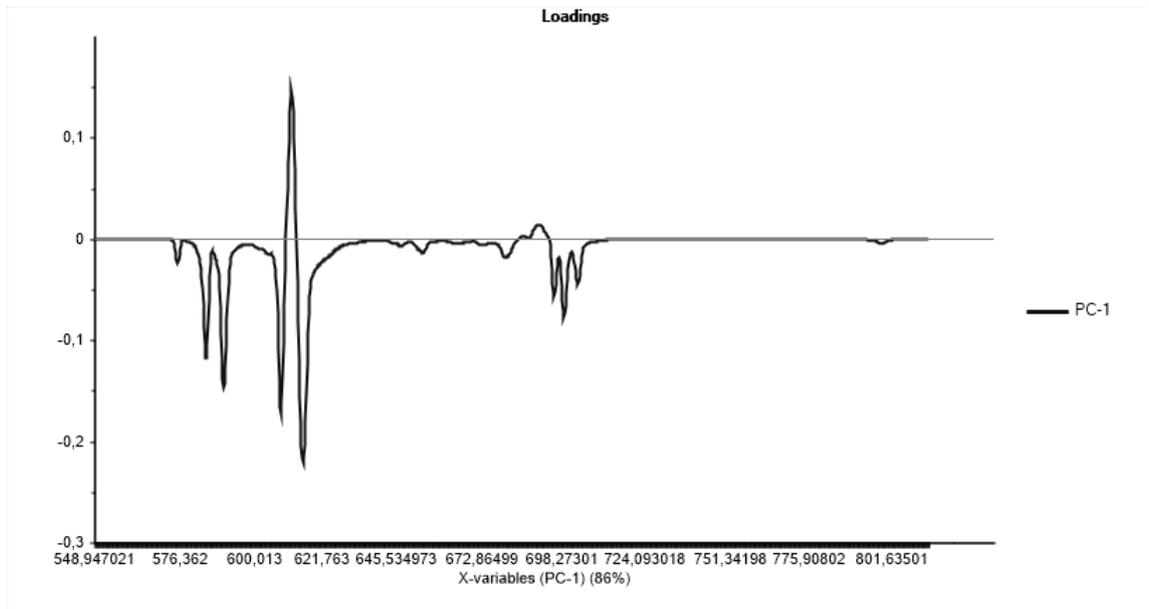


Figura 50 - Gráfico de pesos PC1 para os espectros de emissão.

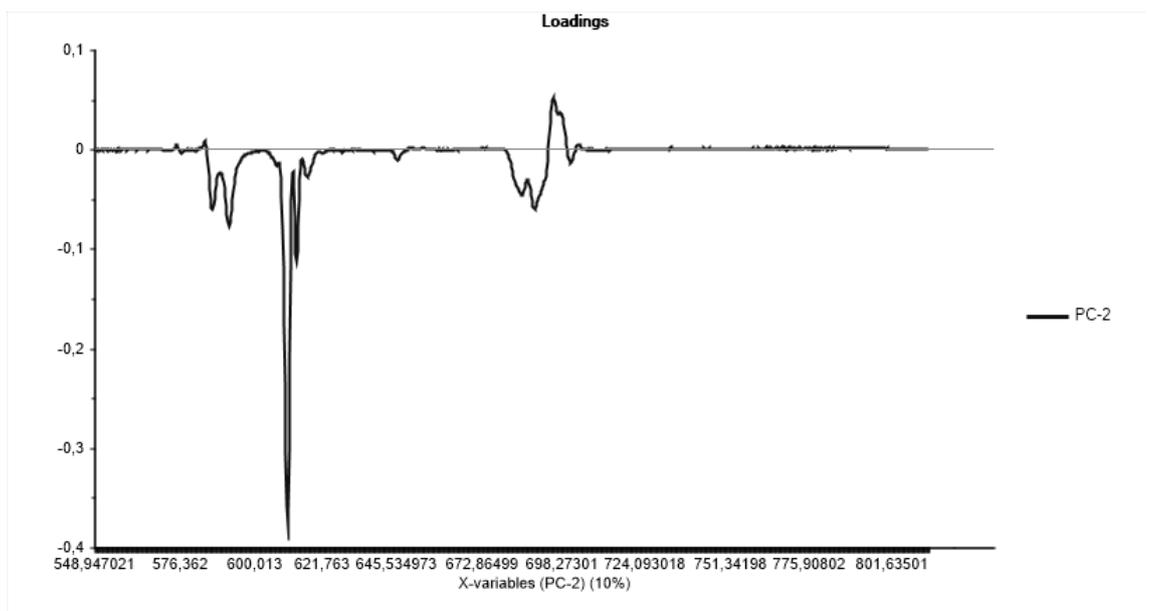


Figura 51 - Gráfico de pesos PC2 para os espectros de emissão.

A análise de componentes principais para os espectros de emissão também mostra clara separação entre os marcadores. A análise da Figura 50 aponta que a PC1 é responsável por diferenciar o marcador com EuBTC dos outros dois, uma vez que o perfil espectral das amostras de EuBTC diferenciam-se pela intensidade das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ exibirem intensidades relativas semelhantes o que não ocorre para o EuDPA e EuBDC.

A análise dos gráficos de pesos também aponta que os marcadores EuDPA e EuBDC apresentam perfil espectral semelhantes e que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ possui grande influência nessa separação. Como observado no gráfico de *loadings* para PC2, essa transição para o marcador DPA encontra-se deslocada para menores comprimentos de onda quando comparada ao espectro do marcador BDC (como evidenciado na Figura 52), sendo assim, o marcador EuDPA, no gráfico de scores aparece no quadrante negativo de PC2. Enquanto o EuBDC aparece positivo em PC2.

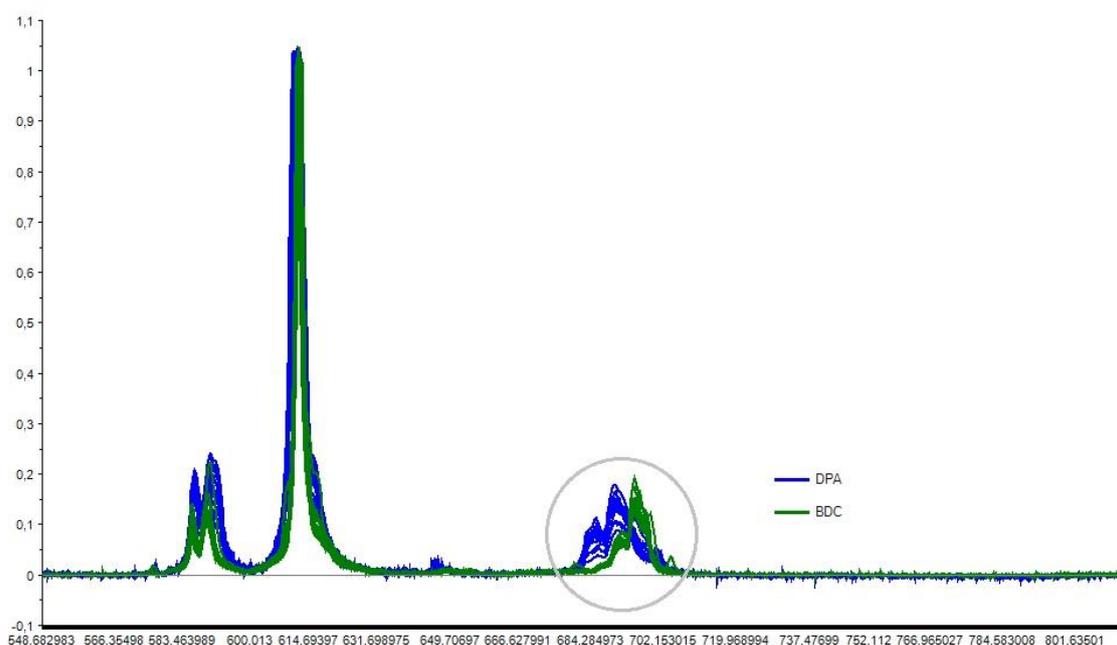


Figura 52 – Sobreposição entre os espectros de emissão das amostras de EuDPA e EuBDC.

Como podemos observar nos gráficos da Figura 53, a amostra EuBTC 4.2 distancia-se das demais amostras do marcador EuBTC, assim como ocorreu para os espectros de excitação, em função do elevado ruído espectral presente nessa amostra, como pode ser observado na Figura 54, apesar disso essa amostra não tem grande influência no modelo nem elevado resíduo.

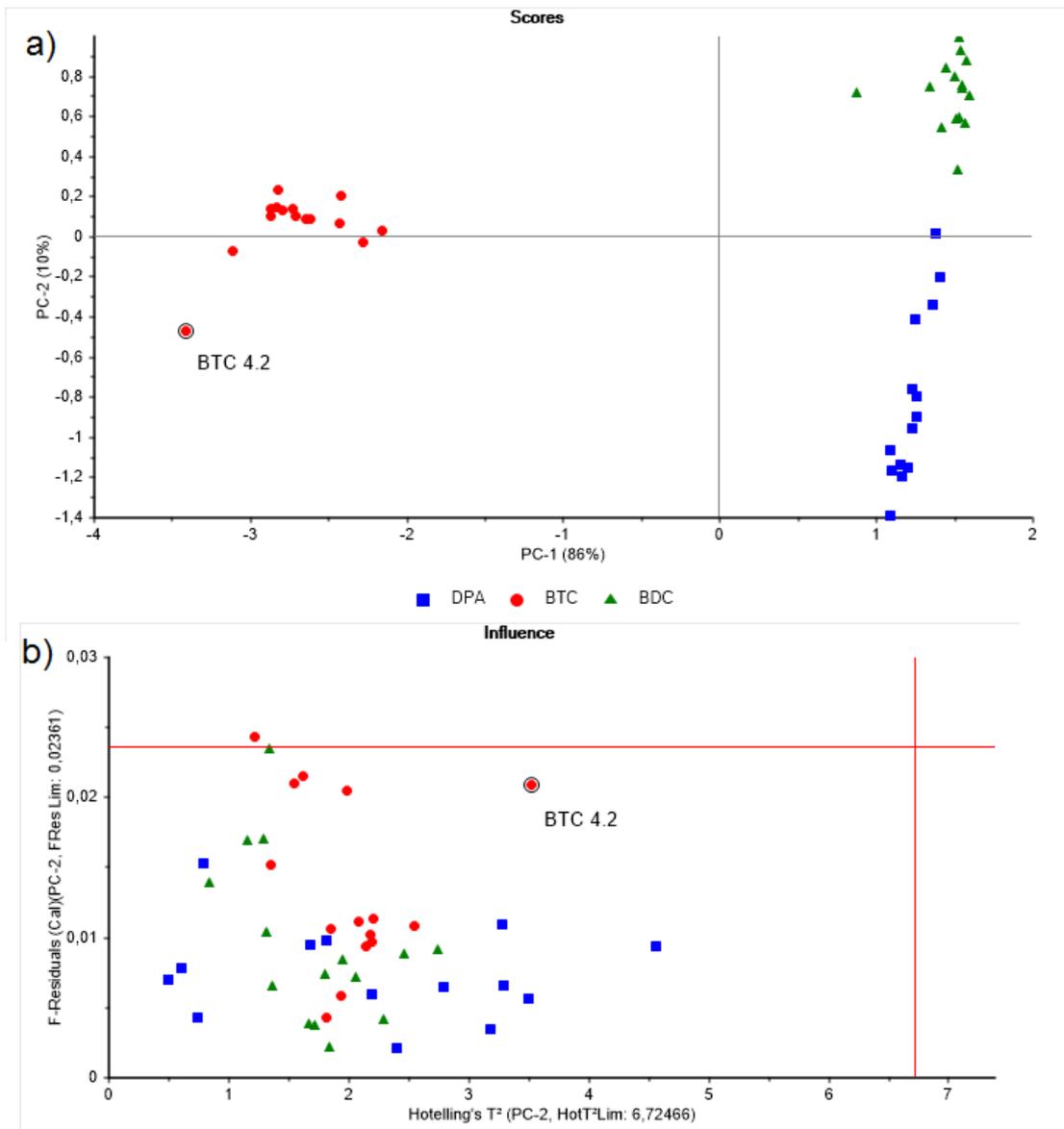


Figura 53 – a) Gráfico de scores para os dados de emissão em PC1xPC2 evidenciando a amostra BTC 4.2 b) Gráfico dos resíduos x T² de Hotelling para o modelo com 2 PCs para os espectros de emissão.

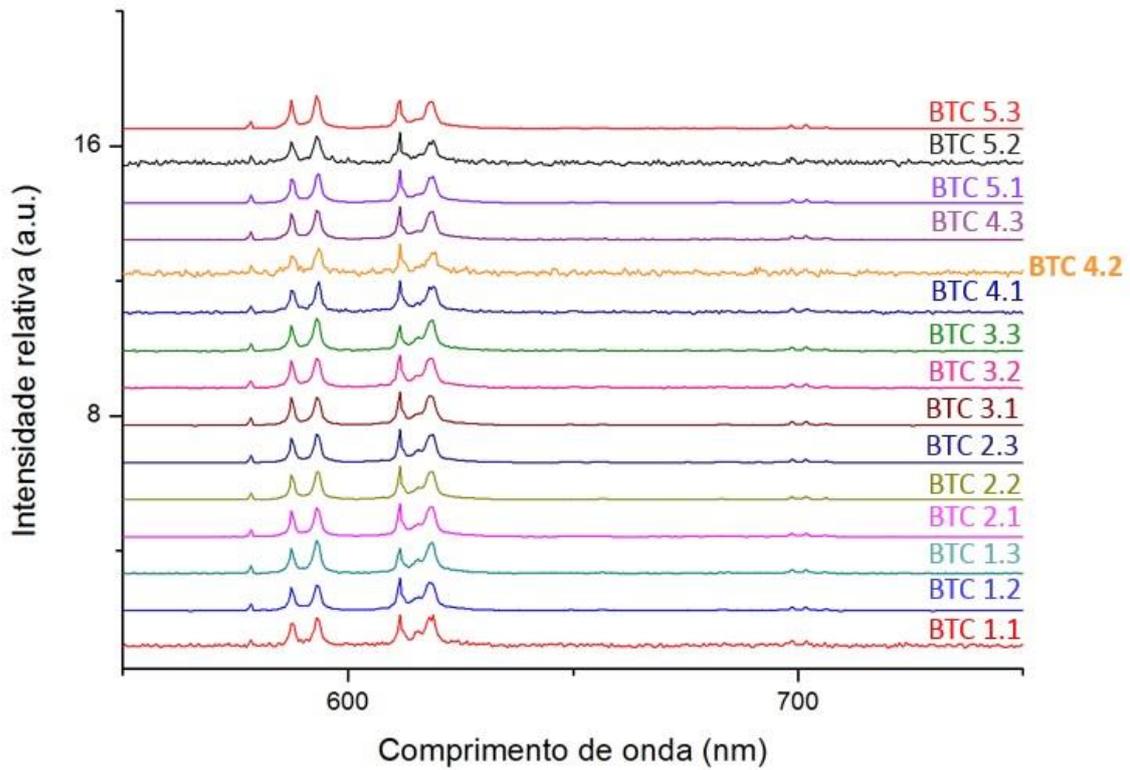


Figura 54 - Espectros de emissão das 15 amostras do marcador EuBTC.

Os espectros de excitação e emissão dos marcadores pós-disparo (LGSR) (Figuras 55 e 56, respectivamente), foram projetados no modelo PCA. Desta forma, mais 30 amostras de LGSR foram incluídas, sendo 10 de cada marcador:

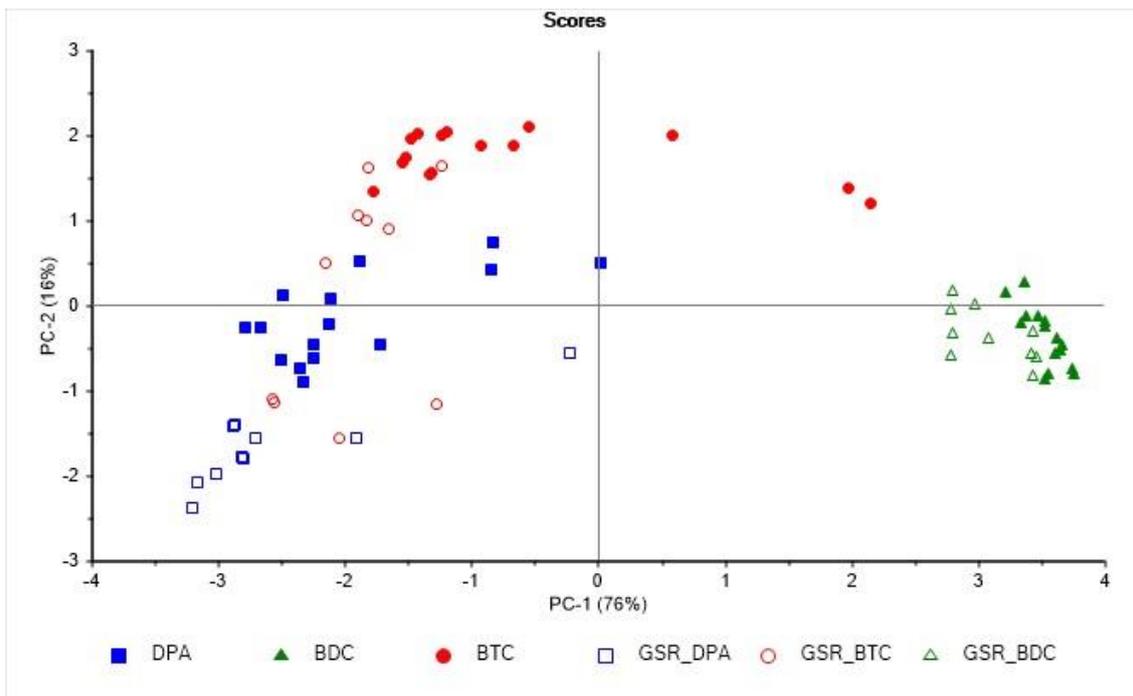


Figura 55 - Gráfico de scores PC1xPC2 incluindo amostras de GSR para os espectros de excitação.

No que diz respeito aos espectros de excitação, o marcador EuBDC, em função das diferenças no perfil da banda $\pi \rightarrow \pi^*$, encontra-se deslocado em relação aos outros dois marcadores. O espectro de excitação muito característico do EuBDC é capaz de diferenciá-lo dos marcadores EuDPA e EuBTC em PC1. Os espectros de excitação do LGSR desse marcador (EuBDC) associam-se de maneira correta e muito satisfatória aos espectros para o marcador puro. Já para os marcadores EuDPA e EuBTC não é possível observar clara separação entre as amostras contendo estes marcadores. Esse fato se dá devido ao perfil espectral de excitação ser muito semelhante para esses dois marcadores, bem como a ruídos observados nos espectros das amostras de LGSR.

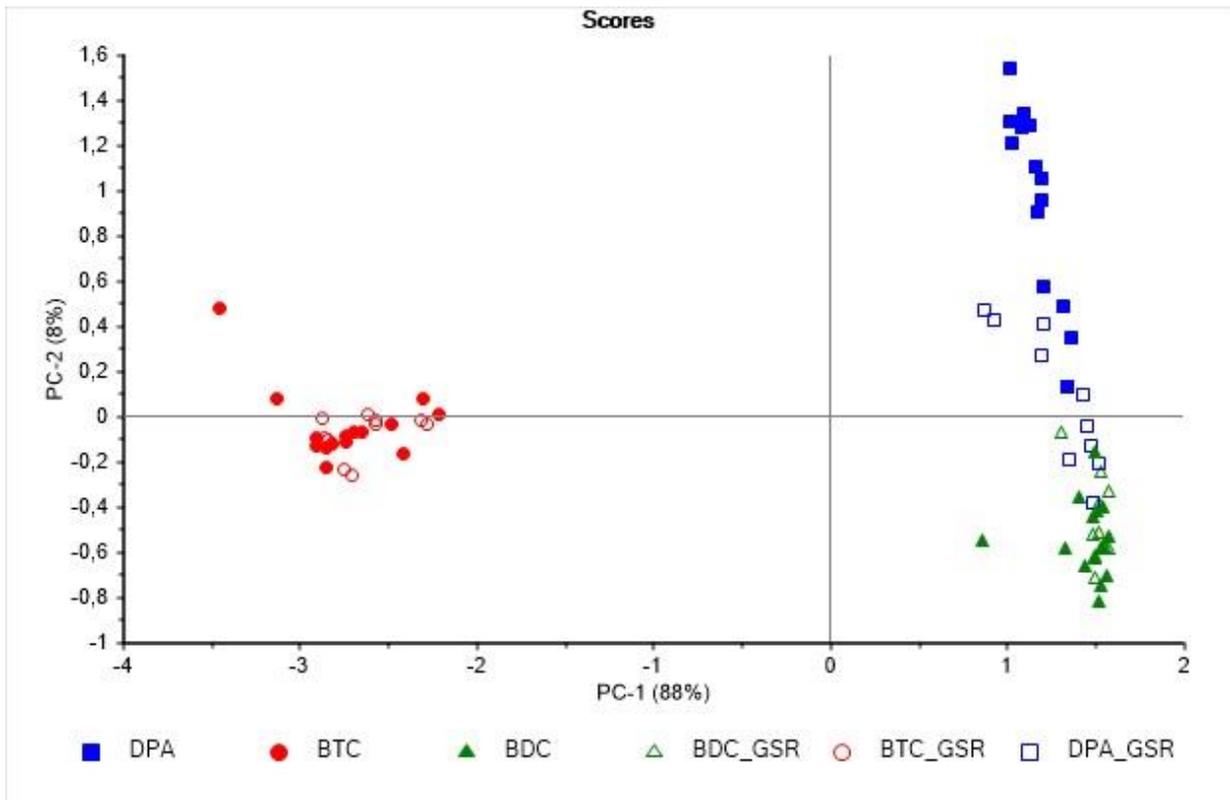


Figura 56 - Gráfico de scores PC1xPC2 incluindo amostras de GSR para os espectros de emissão.

Quando é feita a projeção dos espectros de emissão das amostras de LGSR observa-se que os LGSR dos marcadores EuBTC e EuBDC associam-se corretamente às amostras dos marcadores puros, sugerindo a possibilidade de, por meio de técnicas de classificação, prever a MOF utilizada na marcação da munição. Já para o marcador EuDPA, como constatado previamente, há possivelmente, mudanças estruturais no momento do disparo que conduzem a pequenas modificações no perfil espectral desse marcador (tanto para excitação como para emissão). Com isso, observa-se uma diferença entre as amostras dos marcadores puros e do LGSR além de uma mistura entre as amostras LGSR do EuDPA com o marcador EuBDC, em função de uma certa similaridade no perfil espectral desses dois marcadores.

Essa análise exploratória da PCA para os LGSR e marcadores puros mostra que os espectros de emissão e excitação trazem informações complementares, uma vez que para a emissão o marcador EuBTC é aquele que possui o perfil espectral mais característico e, portanto, mais facilmente

identificado, já nos espectros de excitação o EuBDC é aquele que possui características mais distintas dos demais, permitindo sua fácil identificação.

Sendo assim, para o modelo MCR-ALS foi feito uso de matriz aumentada no sentido das amostras e das variáveis. Foram utilizados os espectros completos (excitação e emissão – como representado na figura 67 em anexo) dos marcadores puros e 15 amostras de LGSR do primeiro conjunto de disparos como estimativas iniciais e as 15 amostras de LGSR do segundo ensaio como conjunto de previsão (como apresentado no esquema da Figura 21). A não-negatividade foi utilizada como restrição para espectros e concentrações, além de restrição de igualdade para indicar a presença dos 3 marcadores distintos. Os gráficos de barra de concentrações relativas otimizadas pelo modelo MCR-ALS e os espectros completos (excitação e emissão) acompanhados dos seus respectivos valores de correlação são apresentados nas Figuras 57 e 58, respectivamente.

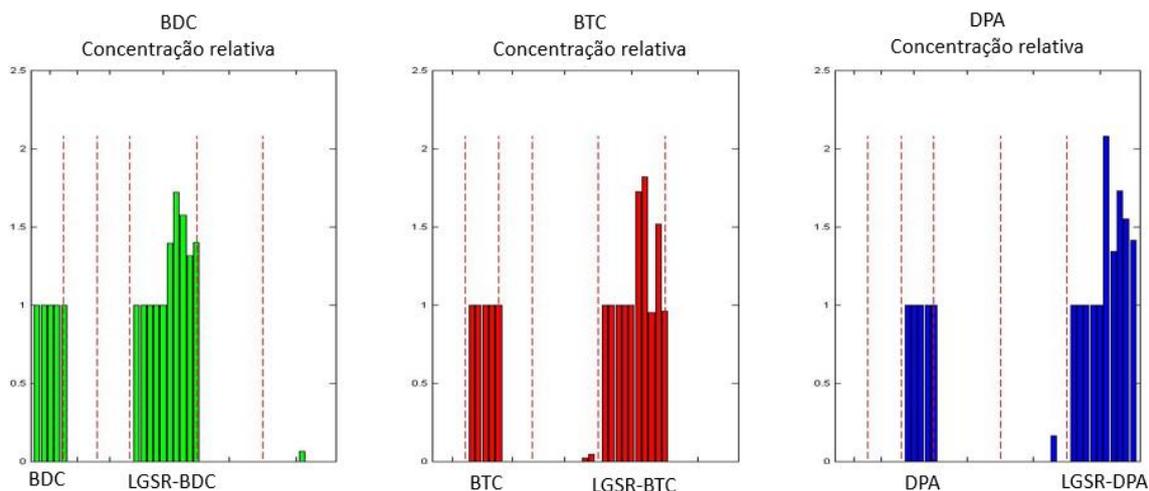


Figura 57 - Gráficos de concentrações relativas otimizadas para MCR-ALS.

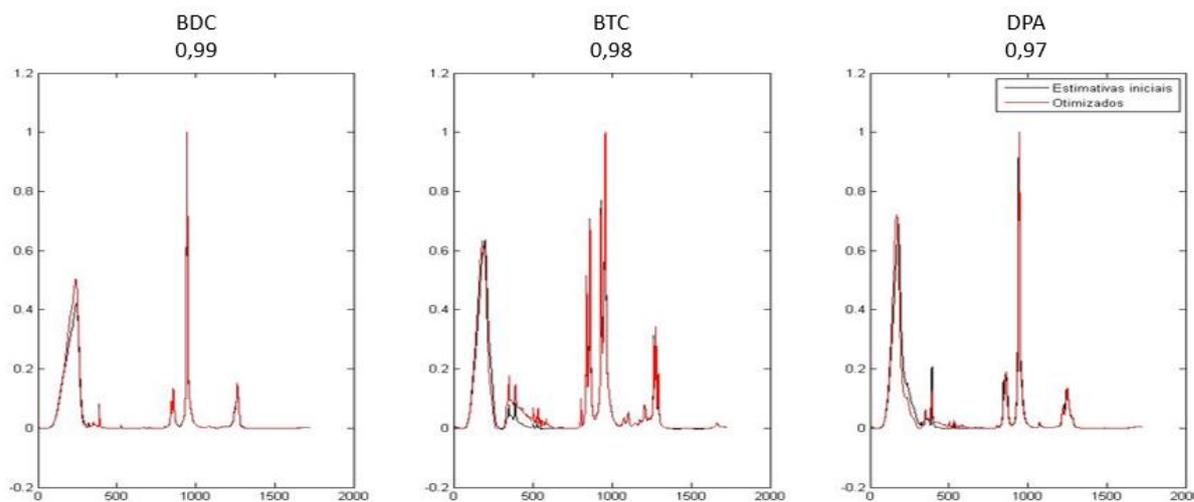


Figura 58 – Espectros completos (excitação e emissão) acompanhados dos seus respectivos valores de correlação (A linha preta refere-se as estimativas iniciais e a linha vermelha indica os espectros otimizados).

Observa-se que todas as 15 amostras LGSR do segundo ensaio foram corretamente identificadas e associadas as seu marcador correspondente. Esse resultado positivo foi possível devido a utilização de matriz aumentada contendo o espectro completo uma vez que de acordo com as PCAs executadas os espectros de excitação e emissão trazem informações complementares para diferenciação dos três marcadores em estudo.

De acordo com a correlação entre os espectros otimizados observada na Figura 58, dentre os três marcadores, o EuBDC e o EuBTC apresentaram valores de correlação iguais a 0,99 e 0,98, respectivamente. O resultado obtido indicou que, matematicamente, o modelo é capaz de explicar o comportamento dos dados através do perfil de concentração recuperado e pelo perfil espectral, fazendo com que os resultados obtidos por MCR-ALS tenham se apresentado de maneira satisfatória. O marcador EuDPA, por sua vez, apresenta correlação mais baixa (0,97), possivelmente, devido a sua mudança de perfil espectral pós-disparo. Apesar do modelo MCR-ALS ser capaz de explicar aproximadamente 75% da variância dos dados, apresenta elevado percentual de falta de ajuste (cerca de 50%) que indica que o modelo ainda necessita ser aprimorado. Isso pode estar também relacionado com a alta correlação entre os perfis espectrais dos marcadores puros, EuBDC e EuDPA que apresentam uma correlação de 0,77.

Essa técnica, por se tratar de um modelo flexível, permite que amostras estranhas ao conjunto de dados, não seja caracterizada como marcador luminescente. Para fins periciais, essa flexibilidade que permite resultados inconclusivos, é desejável e sugere ao perito que outras evidências devem ser analisadas e levadas em conta na elaboração de laudos periciais, evitando assim uma classificação errada, que pode levar a existência de viés na investigação.

Como alternativa, foi utilizado o PLS-DA como técnica de classificação para discriminação dos três marcadores e seus resíduos de tiro. O conjunto de treinamento foi utilizado na etapa de validação fazendo uso de validação cruzada. Os 15 disparos do segundo conjunto de tiros (5 de cada marcador) foram utilizados como conjunto de previsão.

A tabela 1 resume os resultados obtidos na PLS-DA. As taxas de verdadeiro positivo (TPR) e verdadeiro negativo (TNR) são mostrados em cada etapa de modelagem: treinamento, validação e teste. No que diz respeito ao conjunto de teste, os espectros de excitação mostraram melhor desempenho no modelo (Figura 60), apesar de alguns problemas de classificação incorreta durante a validação. Isso está de acordo com a confusão inicial observada dos gráficos de PCA para ambos conjuntos de dados. Com relação aos dados de emissão, 2 amostras foram classificadas erroneamente no conjunto de teste, uma amostra LGSR-EuBDC não foi classificada como sendo desse marcador (falso negativo), e essa mesma amostra LGSR-EuBDC foi erroneamente classificada como sendo do marcador EuDPA (Falso positivo) como observado na Figura 61.

Tabela 1 – Resultados obtidos na PLS-DA para os espectros de emissão e excitação obtidos no fluorímetro.

		Calibração		Validação		Teste	
LV		TPR	TNR	TPR	TNR	TPR	TNR
Emissão	BDC	1,00	1,00	1,00	1,00	0,80	1,00
	3 BTC	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	DPA	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,90

Excitação	BDC	1,00	1,00	1,00	0,95	1,00	1,00
	BTC	1,00	1,00	0,60	0,95	1,00	1,00
	DPA	1,00	1,00	0,90	0,85	1,00	1,00

A importância da variável na projeção (VIP) é mostrada na Figura 59, na qual o limiar de significância indica a projeção das variáveis mais importantes na classe modelada. Os scores VIP para os dados de excitação, Figura 59a, mostra que as amostras EuBDC são particularmente diferentes dos demais marcadores devido ao deslocamento da banda do efeito antena para maiores comprimentos de onda. E a similaridade entre os scores VIP do EuDPA e EuBDC pode ser entendida como a causa da confusão entre essas duas classes. Isso também se aplica aos perfis de emissão, na qual o EuBTC é particularmente diferente dos outros dois.

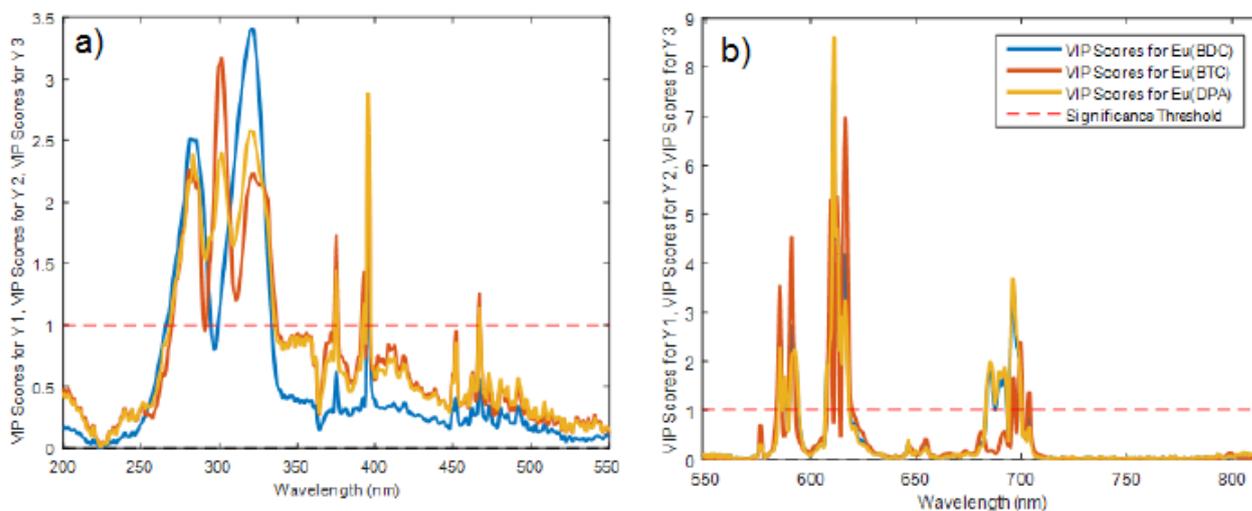


Figura 59 – Scores VIP do modelo PLS-DA para os dados de (a) excitação e (b) emissão.

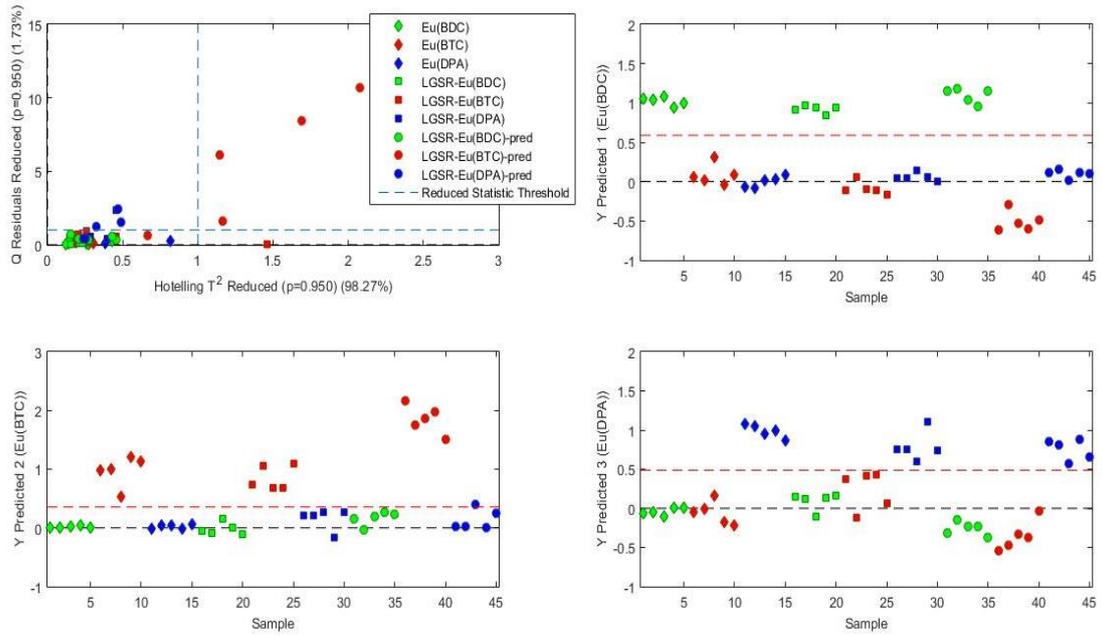


Figura 60 – Resultados da PLS – DA do conjunto de previsão para os espectros de excitação.

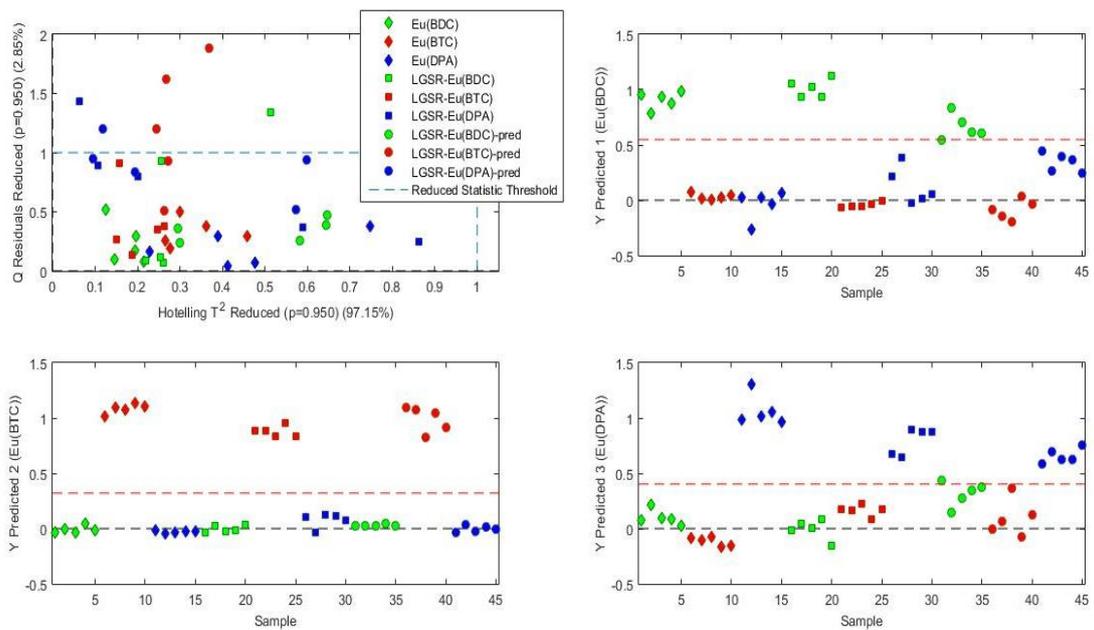


Figura 61 – Resultados da PLS – DA do conjunto de previsão para os espectros de emissão.

4.3.1 Fusão de dados

Um fato bastante interessante observado nas análises realizadas é que os espectros de excitação e emissão possuem suas características

complementares, uma vez que os espectros de excitação são governados pela banda do ligante, esses trazem mais informações “moleculares” as análises, enquanto que os espectros de emissão apresentam um olhar mais “atômico” por ser uma resposta ao ambiente químico que o metal experimenta. Tanto os resultados das PCA quanto do PLS-DA mostram que cada espectro (excitação ou emissão) é capaz de diferenciar corretamente e com excelente precisão um marcador dos demais. Da mesma forma, em ambos os casos dois marcadores podem ser confundidos devido a algumas similaridades nos espectros. Observando o gráfico de dispersão dos escores dos resultados da PCA (Figuras 55 e 56) e os resultados do PLS-DA (Tabela 1), é possível visualizar que os problemas de classificação incorreta das duas técnicas analíticas são diferentes.

Considerando isto, foi empregada uma abordagem de fusão de dados. Essa estratégia consiste na unificação dos espectros de excitação, que vão de 200 a 550 nm, aos espectros de emissão, que abrangem de 550 a 750 nm. Nessa etapa empregou-se fusão intermediária, ou de nível médio, que atua extraíndo características relevantes de determinado conjunto de dados separadamente, em seguida concatena-nos em uma matriz que é utilizada para classificação multivariada ou regressão (Borràs *et al.*, 2015). Para tanto, foi utilizada as pontuações das primeiras 4 PCs de dados de excitação e emissão após o autoescalonamento.

Os resultados de PCA da fusão de dados são mostrados na Figura 62. A estratégia de utilizar a fusão de dados se mostrou bastante eficiente e foi constatada uma melhora nos resultados do PCA, revelando uma clara distinção entre os três marcadores luminescentes incluindo os respectivos LGSR. A confusão antes observada entre os marcadores EuBTC e EuDPA, para os espectros de excitação, e entre os marcadores EuBDC e EuDPA para os dados de emissão e seus respectivos LGSR não é mais observada.

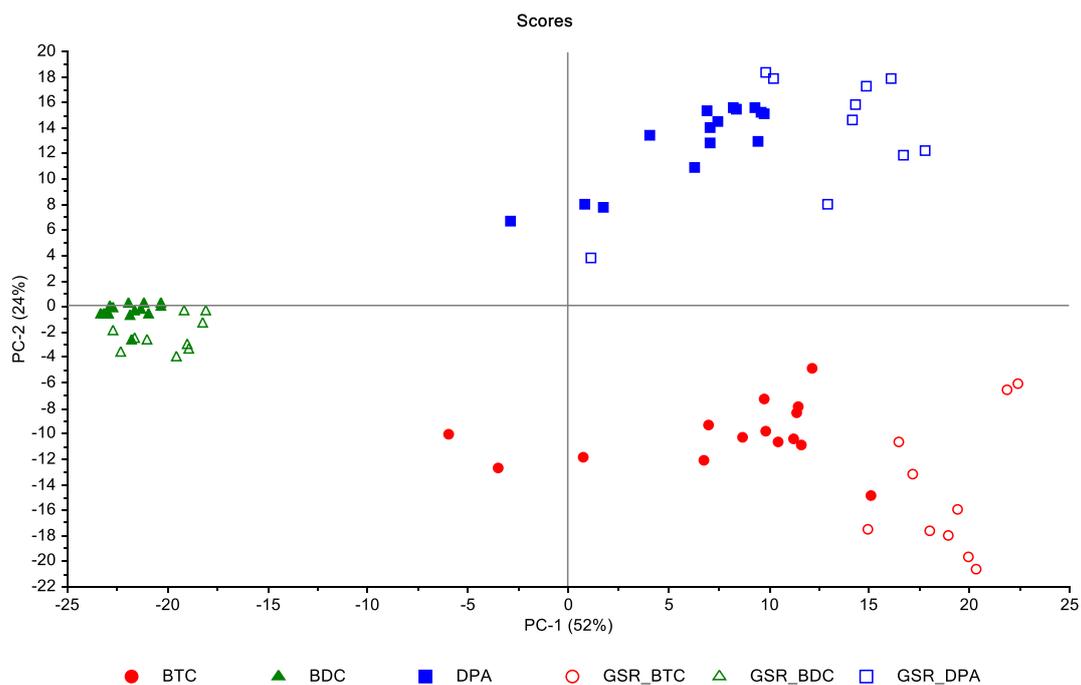


Figura 62 – Gráfico de scores da PCA para fusão de dados incluindo os espectros dos marcadores EuBTC, EuDPA e EuBDC e seus respectivos LGSR.

Também foi construído um modelo PLS-DA utilizando os scores dos dados de excitação e emissão e os resultados são mostrados na Tabela 2. Como pode ser visto, uma classificação perfeita foi obtida usando a abordagem de fusão de dados, fornecendo uma identificação inequívoca de todas as 15 amostras de LGSR, resultando em 100% de precisão da técnica.

Tabela 2 - Resultados obtidos na PLS-DA para fusão de dados.

		Calibração		Validação		Teste		
LV		TPR	TNR	TPR	TNR	TPR	TNR	
Fusão de dados	BDC	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
	2	BTC	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	DPA	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	

A estratégia da fusão de dados fornece um ganho significativo no que diz respeito a acurácia da técnica de classificação, em relação a aplicação

desse método, a aquisição de ambos espectros é dada de maneira simples e rápida, não é necessária a troca da amostra para mudar da aquisição de excitação para emissão apenas demanda da mudança dos parâmetros de comprimento de onda monitorado e região de varredura. No que se refere ao esforço quimiométrico não há esforço computacional adicional.

4.4 VSC – Avaliação da implementação da técnica na rotina forense

Os resultados obtidos na diferenciação dos marcadores EuDPA, EuBTC e EuBDC, e seus respectivos LGSR, por meio dos espectros de excitação e emissão foram bastante promissores, especialmente quando utilizada a fusão de dados (avaliação conjunta dos espectros de excitação e emissão). Estes resultados, contudo, foram obtidos a partir de espectros adquiridos em fluorímetro, que não é um equipamento tradicionalmente disponível em laboratórios forenses – o que pode ser um fator limitante para a implementação da metodologia.

Visando contornar este problema, foi avaliada a possibilidade de diferenciar os três marcadores e seus respectivos GSR com base nos espectros adquiridos em Vídeo Comparador Espectral (VSC). Este equipamento já é amplamente difundido na execução de perícias no Brasil e está disponível em todas as unidades de laboratórios da Polícia Federal além de diversas unidades da Polícia Científica da Polícia Civil.

O VSC é um equipamento empregado como ferramenta auxiliar por especialistas em investigações forenses, permite a visualização, de maneira não destrutiva, ilumina em vários comprimentos de onda e traça espectros de absorção, emissão ou reflectância (Bertolini, 2017). É amplamente utilizado na área de documentoscopia (Silva, da *et al.*, 2014, Kaur, Saini e Sood, 2013, Silva, Da *et al.*, 2014, Ethier e Jasra, 2016, Feraru, Meghea e Badea, 2013, Ramotowski e Regen, 2007, Martins *et al.*, 2019) e, recentemente, vem sendo utilizado como uma ótima alternativa para a análise de GSR (Arouca *et al.*, 2017b, Bailey, Casanova e Bufkin, 2006, Atwater *et al.*, 2006). Devido a sua destinação original, o VSC é um espectrômetro de baixa resolução e, em geral, fornece uma baixa relação sinal ruído. Apesar disto, trabalhos anteriores

demonstraram ser possível identificar os marcadores luminescentes introduzidos em munições por meio da aquisição dos espectros de emissão dos íons Eu^{3+} ou Tb^{3+} (Arouca *et al.*, 2017a, Lucena *et al.*, 2019).

Os espectros pré-processados (Figura 21-b apresentada em materiais e métodos) foram então submetidos a PCA. A Figura 63 mostra os scores da PCA para os marcadores recém preparados, enquanto a Figura 64 retrata a projeção dos LGSR na PCA.

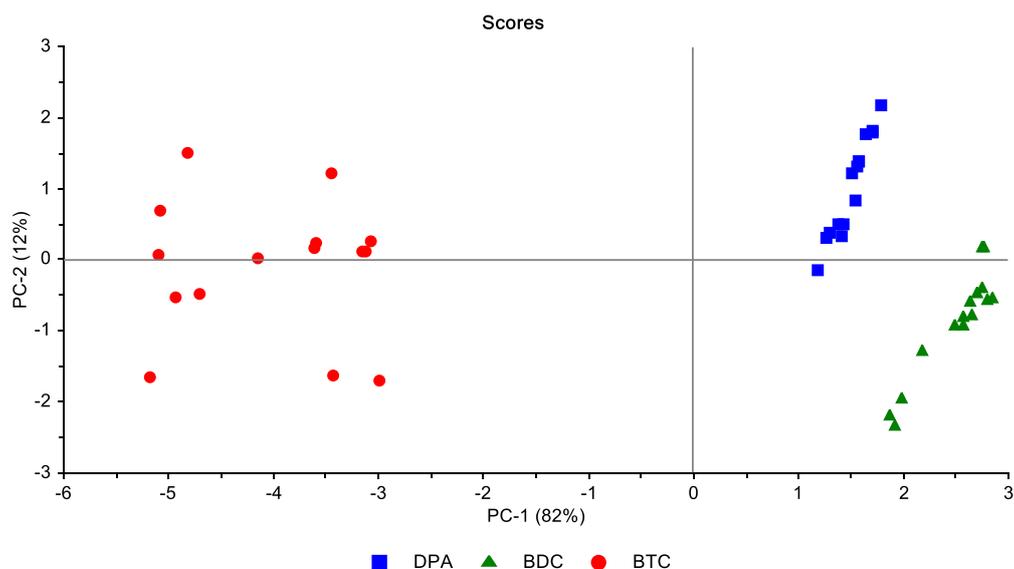


Figura 63 – Gráfico de scores da PCA para os espectros puros de emissão obtidos no VSC.

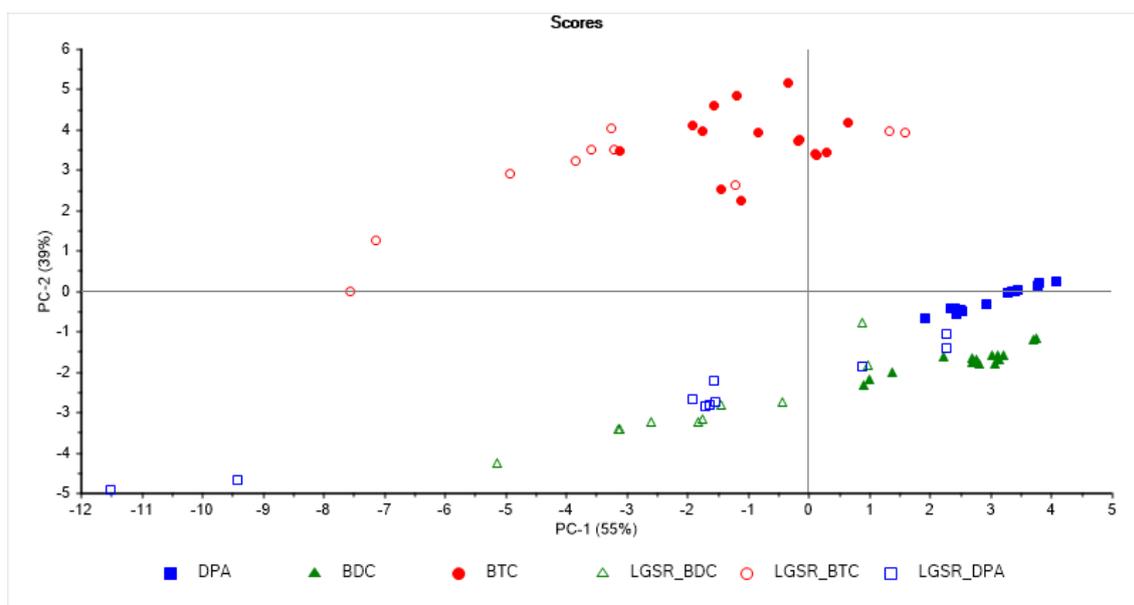


Figura 64 - Gráfico de scores da PCA para os espectros puros e LGSR de emissão obtidos no VSC.

Apesar da baixa resolução e baixa relação sinal-ruído geralmente encontrada dos espectros de emissão adquiridos no VSC (como pode ser evidenciado na Figura 72 em anexo), observa-se na figura 63 a possibilidade de diferenciar os três marcadores, assim como nos espectros obtidos no fluorímetro (Figuras 54 e 55). Como observado para os espectros de emissão obtidos no fluorímetro, o espectro do marcador EuBTC é facilmente diferenciado dos demais devido ao seu perfil espectral característico, e para os espectros puros é possível observar também uma distinção entre quase todas as amostras dos EuDPA e EuBDC em PC2. Quando os espectros de LGSR são projetados no modelo PCA, observa-se uma confusão entre os marcadores EuDPA e EuBDC, uma vez que esses possuem perfil espectral semelhantes. Um comportamento similar também foi observado nos espectros obtidos com o fluorímetro. Infelizmente no VSC não é possível adquirir espectros de excitação para que se possa fazer uso da estratégia de fusão de dados.

Também empregamos o PLS-DA como técnica de classificação nos espectros obtidos no VSC. Nesta etapa, o conjunto de treinamento foi construído com 15 amostras de marcadores puros e 15 amostras de LGSR coletadas no primeiro ensaio de disparos, 5 de cada marcador. Os LGSR do segundo conjunto de tiros foram utilizados na etapa de teste. Foi realizada validação cruzada de subconjuntos aleatórios. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados obtidos na PLS-DA para os espectros de emissão obtidos utilizando o VSC.

LV		Calibração		Validação		Teste	
		TPR	TNR	TPR	TNR	TPR	TNR
	BDC	1.00	1.00	1.00	1.00	0.80	1.00
3	BTC	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	DPA	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.90

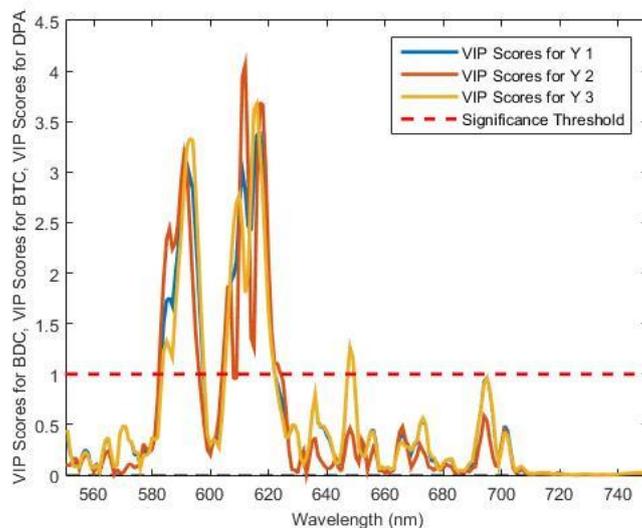


Figura 65 – Scores VIP para o VSC.

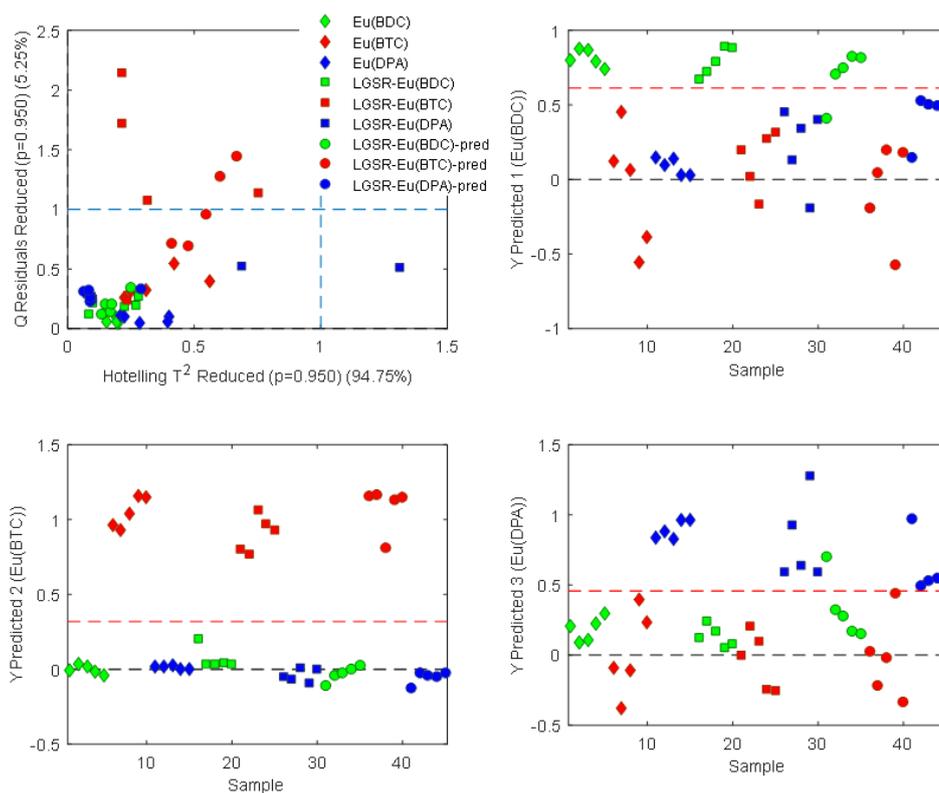


Figura 66 - Resultados da PLS – DA do conjunto de previsão para os espectros de emissão do VSC.

Como podemos ver, todas as amostras do marcador EuBTC foram corretamente classificadas. Uma amostra LGSR-EuBDC foi erroneamente

classificada como do marcador EuDPA. Esse resultado corrobora com a observação da PCA, na qual espera-se uma certa confusão entre esses dois marcadores devido a seus perfis espectrais assemelharem-se. O elevado ruído observado nos espectros adquiridos também prejudica a análise pois acaba reduzindo a sensibilidade da técnica.

Considerando o fato, já esperado, do VSC fornecer resultados com baixa resolução, mas também de sua larga disponibilidade em laboratórios forenses concluímos que esse método mostrou-se efetivo e satisfatório para a codificação dos marcadores em estudo. Apesar da amostra erroneamente classificada de LGSR-BDC, a facilidade, rapidez e compatibilidade com a rotina pericial justificam considerar a metodologia exitosa e com grande potencial para utilização em codificação de munições.

5. Conclusão e perspectivas

Na primeira etapa do trabalho, foi estudada repetitividade da síntese de três marcadores luminescentes a base de MOFs visando sua aplicação como marcador de munições e futura aplicação em escala industrial. A síntese dos marcadores EuBTC e EuBDC mostrou boa repetibilidade as amostras preparadas podem ser consideradas bastante homogêneas. Ambos os marcadores também apresentaram excelente repetibilidade no que diz respeito às propriedades ópticas e foi verificado que o marcador EuBDC possui menor variabilidade espectral quando comparado aos demais. Os resíduos de tiro contendo os marcadores: EuBTC e EuBDC mostraram perfil espectral bastante similar aos marcadores recém preparados, o que sugere que há pouca ou nenhuma mudança na estrutura em função do disparo. Este fato é bastante relevante para uma possível utilização dos marcadores em larga escala.

O marcador EuDPA, por sua vez, mostrou problemas relativos à repetitividade da estrutura das amostras. Apesar disto, as propriedades ópticas não foram muito afetadas e todas as amostras foram utilizadas como marcador de munição. Por outro lado, os resíduos de tiro contendo o marcador EuDPA mostraram modificações no perfil espectral quando comparado ao marcador recém preparado, sugerindo que, diferentemente dos demais, o EuDPA sofre mudanças importantes em sua estrutura em função da realização do disparo. Estas mudanças não são suficientes para impedir seu uso como marcador de munição, mas inspiram cuidado quando o objetivo é uma marcação seletiva.

A fim de diferenciar os três marcadores empregando um método rápido, confiável e não destrutivo, foram utilizados métodos quimiométricos à espectroscopia de luminescência. Primeiramente, a fim de realizar um estudo exploratório no tocante à similaridade dos espectros, foi realizada a análise de componentes principais. Nessa etapa, os três marcadores recém preparados mostraram clara separação utilizando PC1xPC2, tanto para os espectros de emissão quando de excitação. Quando a projeção dos espectros de excitação e emissão dos resíduos de tiro (LGSR) foi feita na PCA, observou-se que existe alguma confusão entre as amostras EuBTC e EuDPA nos espectros de excitação e EuBDC e EuDPA nos espectros de emissão.

Também foi realizada a técnica de resolução curvas MCR-ALS, a fim de identificar qual marcador foi utilizado na marcação seletiva de munições. Nessa etapa foi feito uso de matriz aumentada utilizando os espectros de excitação e emissão juntos. Foi observado que as 15 amostras de LGSR como conjunto de previsão foram corretamente identificadas e associadas ao marcador correspondente. É importante ressaltar que trata-se de um modelo flexível que traz vantagens para análise pericial uma vez que permite resultados inconclusivo que são preferíveis do que uma classificação equivocada. Dentre os três marcadores, o BDC e BTC apresentaram ótima correlação, indicando que, a resolução MCR-ALS foi, matematicamente, satisfatória.

Para a técnica de classificação PLS-DA, observou-se que no conjunto de teste os espectros de excitação mostraram melhor performance que os espectros de emissão, apesar de ter ocorrido alguns problemas de classificação incorreta durante a etapa de validação. Com relação ao conjunto de teste dos dados de emissão uma amostra de LGSR-EuBDC foi classificada erroneamente como sendo de EuDPA.

Os resultados obtidos deixaram claro que os espectros de excitação e emissão possuem características complementares e isso abriu uma nova perspectiva para a diferenciação dos três marcadores. Nos espectros de excitação as amostras de EuBDC apresentam elevada seletividade, devido ao perfil diferenciado da banda do efeito antena, enquanto nos espectros de emissão as transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ apresentam seletividade para as amostras de EuBTC. Considerando isso, foi empregada uma abordagem de fusão de dados que utilizou ambos os espectros simultaneamente e que permitiu uma classificação perfeita, fornecendo uma identificação inequívoca de todas as 15 amostras de LGSR. Este resultado é especialmente interessante, pois permite de forma relativamente simples, superar as limitações encontradas quando se utiliza os espectros de excitação e emissão separadamente.

Por fim, visando avaliar a possibilidade de adaptação do método de diferenciação dos marcadores à rotina pericial, utilizamos o Comparador Víde Espectral (VSC) para aquisição dos espectros de emissão. O uso deste equipamento é interessante em virtude da grande disponibilidade deles em

laboratórios de perícia criminal no Brasil. Apesar das limitações instrumentais (o VSC fornece espectros de baixa resolução e com bastante ruído), o método apresentou resultados similares aos obtidos o uso do fluorímetro. Infelizmente não é possível adquirir espectros de excitação no VSC, portanto, não foi possível utilizar a abordagem da fusão de dados.

Tomando como base os resultados obtidos neste trabalho fica claro que é possível pensar em uma marcação seletiva para munições baseada no uso de marcadores luminescente contendo Eu^{3+} . Considerando a vasta gama de ligantes possíveis para a produção de MOFs estáveis é possível pensar, inclusive, em um código de marcação refinado, o qual pode vir a auxiliar na identificação de munições, por exemplo, com base em seu uso (civil ou militar), calibre, produtor, dentre outras variáveis. Este tipo de codificação é de grande interesse para peritos e profissionais da área de segurança pública.

Como perspectivas futuras, se faz necessário:

- Planejamento experimental visando maximizar a repetibilidade da síntese do marcador EuDPA.
- Planejamento experimental visando maximizar o rendimento das sínteses dos marcadores.
- Estudar a reprodutibilidade das sínteses sob diferentes condições: analistas e equipamentos diferentes.
- Avaliar a eficácia do método de codificação proposto para outros substratos, como coleta de LGSR nas mãos de atiradores e em cartuchos deflagrados.
- Estudar a implementação de novos marcadores na metodologia.
- Avaliar a eficácia do método de codificação no VSC não mais utilizando o marcador EuDPA.

Referências:

ABDI, H.; WILLIAMS, L. J. Principal component analysis. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics**, v. 2, n. 4, p. 433–459, 2010.

ABREGO, Z.; UGARTE, A; UNCETA, N. Unambiguous Characterization of Gunshot Residue Particles Using Scanning Laser Ablation and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. **Analytical**, v. 84, n. 5, p. 2402–9, 2012.

ALVIN C, R. Methods of multivariate analysis. **Journal of Statistical Planning and Inference**, v. 59, n. 1, p. 183–184, 2000.

AROUCA, A. M.; LUCENA, M. A. M.; ROSSITER, R. J.; TALHAVINI, M.; WEBER, I. T. Use of luminescent gunshot residues markers in forensic context—Part II. **Forensic Science International**, v. 281, p. 161–170, 2017a.

_____. Use of luminescent gunshot residues markers in forensic context—Part II. **Forensic Science International**, v. 281, p. 161–170, 2017b.

AROUCA, A. M., **Estudo da Aplicabilidade De Marcadores Luminescentes De Disparo De Armas de Fogo**. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília (UnB), 2016.

ATWATER, C. S.; DURINA, M. E.; DURINA, J. P.; BLACKLEDGE, R. D. Visualization of gunshot residue patterns on dark clothing. **Journal of Forensic Sciences**, v. 51, n. 5, p. 1091–1095, 2006.

BAILEY, J. A.; CASANOVA, R. S.; BUFKIN, K. A method for enhancing gunshot residue patterns on dark and multicolored fabrics compared with the modified Griess test. **Journal of Forensic Sciences**, v. 51, n. 4, p. 812–814, 2006.

BARTOLO, B. DI; COLLINS, J. (2006) LUMINESCENCE SPECTROSCOPY. In: Vij D. (eds) Handbook of Applied Solid State Spectroscopy. Springer, Boston, MABERK, R. E. Automated SEM/EDS analysis of airbags residue. II Airbags residue as a source of percussion primer residue particles. **Journal of Forensic Sciences**, v. 54, n. 1, p. 69-76, 2009.

BERK, R. E. Automated SEM/EDS analysis of airbag residue. II: Airbag residue as a source of percussion primer residue particles. **Journal of Forensic Sciences**, v. 54, n. 1, p. 69–76, 2009.

BERTOLINI, E. A. O uso de software a favor da Grafoscopia. p. 1–12, 2017.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.

BLAKEY, L. S.; SHARPLES, G. P.; CHANA, K.; BIRKETT, J. W. Fate and Behavior of Gunshot Residue-A Review. **Jornal of Forensic Science**, n. 16, p. 1-11, 2017.

BORRÀS, E.; FERRÉ, J.; BOQUÉ, R.; MESTRES, M.; ACEÑA, L.; BUSTO, O. Data fusion methodologies for food and beverage authentication and quality assessment - A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 891, p. 1–14, 2015.

BRERETON, R. G. Pattern Recognition 5.1. 2007.

BROZEK-MUCHA, Z. Chemical and physical characterisation of welding fume particles for distinguishing from gunshot residue. **Forensic Science International**, v. 254, p. 51–58, 2015.

BUENO, J.; SIKIRZHYTSKI, V.; LEDNEV, I. K. Raman spectroscopic analysis of gunshot residue offering great potential for caliber differentiation. **Analytical Chemistry**, v. 84, n. 10, p. 4334–4339, 2012.

____. Attenuated total reflectance-FT-IR spectroscopy for gunshot residue analysis: Potential for ammunition determination. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 15, p. 7287–7294, 2013.

C. VALENTE, B. COSTA, P. MAIA, P. FAGUNDES, P. R. Associação Nacional dos Peritos Criminais Federais. **Perícia Federal**, v. 22, p. 4–7, 2005.

CARDINETTI, B.; CIAMPINI, C.; D'ONOFRIO, C.; ORLANDO, G.; GRAVINA, L.; FERRARI, F.; TULLIO, D. DI; TORRESI, L. X-ray mapping technique: A preliminary study in discriminating gunshot residue particles from aggregates of environmental occupational origin. **Forensic Science International**, v. 143, n. 1, p. 1–19, 2004.

CERQUEIRA, D.; LIMA, R. S. DE; BUENO, S.; VALENCIA, L. I.; HANASHIRO, O.; MACHADO, P. H. G.; LIMA, A. D. S. Atlas da violência 2017. 2017.

CERQUEIRA, D. R. C. (2014). Causas e consequências do crime no Brasil. 1. ed. RIO DE JANEIRO - RJ - BRASIL: BNDES, 2014, v.1. 196p

COUELLE, J. E., 2017. **Qual a porcentagem de crimes solucionados pela polícia no Brasil?** - Mundo Estranho. Disponível em: <https://mundoestranho.abril.com.br/curiosidades/qual-a-porcentagem-de-crimes-solucionados-pela-policia-no-brasil/>. Acesso em 04/07/2018.

CHEMELLO, E. Ciência Forense: Balística. **Química Virtual**, p. 1–10, 2007.

CUI, Y.; YUE, Y.; QIAN, G.; CHEN, B. Luminescent functional metal-organic frameworks. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 1126–1162, 2012.

DALBY, O.; BUTLER, D.; BIRKETT, J. W. Analysis of Gunshot Residue and Associated Materials — A Review. v. 55, n. 4, p. 924–943, 2010.

DANTAS RAMOS, A. L.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 123-133, 2014.

ETHIER, A.; JASRA, P. Detection of Writing and Fingerprints on Burnt Documents Using the Video Spectral Comparator. v. 1, p. 18–26, 2016.

FERARU, D. L.; MEGHEA, A.; BADEA, N. Forensic Discrimination of Ballpoint Pen Inks Based on Correlation of Data Obtained by Optical and Spectral Methods. **Revista De Chimie**, v. 64, n. 1, p. 13–15, 2013.

FERNANDES, A. Study of new lanthanide complexes of 2,6-pyridinedicarboxylate: synthesis, crystal structure of Ln(Hdipic)(dipic) with Ln=Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, luminescence properties of Eu(Hdipic)(dipic). **Polyhedron**, v. 20, n. 18, p. 2385–2391, 2001.

FERNANDES, A. F. D. M. **Discriminação entre partículas características de gsr e partículas de pastilhas de travão de automóveis: estudos por sem, xrf e xrd.** Dissertação - Mestrado em engenharia Física, Universidade de Coimbra, 2016.

FERREIRA, Márcia M. C. et al. Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n.5, p.724-731, Sept. 1999.

FREITAS, J. C. D. **Identificação de assinaturas químicas em resíduos de disparos de arma de fogo em diferentes alvos.** Dissertação - Mestrado em ciências na área de tecnologia nuclear - materiais. IPEN, 2010.

GRIMA, M.; BUTLER, M.; HANSON, R.; MOHAMEDEN, A. Firework displays as sources of particles similar to gunshot residue. **Science and Justice**, v. 52, n. 1, p. 49–57, 2012.

GUSTAFSSON, M.; BARTOSZEWICZ, A.; MARTÍN-MATUTE, B.; SUN, J.; GRINS, J.; ZHAO, T.; LI, Z.; ZHU, G.; ZOU, X. A family of highly stable lanthanide metal-organic frameworks: Structural evolution and catalytic activity. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 11, p. 3316–3322, 2010.

JUAN, A. DE; NAVEA, S.; DIEWOK, J.; TAULER, R. Local rank exploratory analysis of evolving rank-deficient systems. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 70, n. 1, p. 11–21, 2004.

JUAN, A. DE; TAULER, R. Multivariate Curve Resolution (MCR) from 2000: Progress in concepts and applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 36, n. 3-4, p. 163–176, 2006.

KAUR, R.; SAINI, K.; SOOD, N. C. Application of Video Spectral Comparator (absorption spectra) for establishing the chronological order of intersecting printed strokes and writing pen strokes. **Science and Justice**, v. 53, n. 2, p. 212–219, 2013.

KHATTREE, R.; NAIK, D. Principal Component Analysis. *Multivariate Data Reduction and Discrimination with SAS Software*, v. 2, p. 25-77, 2000.

KUMAR, R.; SHARMA, V. Chemometrics in forensic science. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 105, p. 191–201, 2018.

LOPES, R.E.C.; DOS SANTOS, I. P. E. A. Aplicação da Análise por Componentes Principais (PCA) na identificação de marcas de canetas esferográficas – uma introdução à quimiometria. **Sbq**, p. 547–556, 2010.

LÓPEZ-LÓPEZ, M.; DELGADO, J. J.; GARCÍA-RUIZ, C. Ammunition identification by means of the organic analysis of gunshot residues using Raman spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 84, n. 8, p. 3581–3585, 2012.

LÓPEZ-LÓPEZ, M.; DELGADO, J. J.; GARCÍA-RUIZ, C. Analysis of macroscopic gunshot residues by Raman spectroscopy to assess the weapon memory effect. **Forensic Science International**, v. 231, n. 1-3, p. 1–5, 2013.

LOPEZ-LOPEZ, M.; LA OSSA, M. A. F. DE; GARCIA-RUIZ, C. Fast analysis of complete macroscopic gunshot residues on substrates using raman imaging. **Applied Spectroscopy**, v. 69, n. 7, p. 889–893, 2015.

LUCENA, M. A. D. M. **Marcadores Luminescentes para Identificação de Resíduos de Tiro: Síntese, avaliação da toxicidade e aplicação da rede Metal-Orgânica [Ln(BTC)]**. Tese - Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), 2016.

LUCENA, M. A. M.; AROUCA, A. M.; TALHAVINI, M.; ALVES-JÚNIOR, S.; WEBER, I. T. Ammunition encoding by means of co-doped luminescent markers. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 539–546, 2019.

LUCENA, M. A. M.; OLIVEIRA, M. F. L.; AROUCA, A. M.; TALHAVINI, M.; FERREIRA, E. A.; ALVES, S.; VEIGA-SOUZA, F. H.; WEBER, I. T. Application of the Metal-Organic Framework [Eu(BTC)] as a Luminescent Marker for Gunshot Residues: A Synthesis, Characterization, and Toxicity Study. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 5, p. 4684–4691, 2017.

MAITRE, M.; KIRKBRIDE, K. P.; HORDER, M.; ROUX, C.; BEAVIS, A. Current perspectives in the interpretation of gunshot residues in forensic science: A review. **Forensic Science International**, v. 270, p. 1–11, 2017.

MARTINS, A. R.; DOURADO, C. S.; TALHAVINI, M.; BRAZ, A.; BATISTA BRAGA, J. W. Determination of chronological order of crossed lines of ballpoint pens by hyperspectral image in the visible region and multivariate analysis. **Forensic Science International**, v. 296, p. 91–100, 2019.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.

MARTINY, A.; CAMPOS, A. P. C.; SADER, M. S.; PINTO, M. A. L. SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition. **Forensic Science Internacional**, v. 177, n. 1, 2008.

MARQUES, A. S. **Uso da Espectroscopia do Infravermelho Próximo e técnicas multivariadas para diferenciar Escherichia coli e Salmonella Enteritidis inoculadas em polpa**. Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

MATIAS, D. O Potencial de aplicação da Espectroscopia Raman na Criminalística. v. 02, n. August, p. 45–56, 2016.

MELO LUCENA, M. A.; RODRIGUES, M. O.; GATTO, C. C.; TALHAVINI, M.; MALDANER, A. O.; ALVES, S.; WEBER, I. T. Synthesis of [Dy(DPA)(HDP)] and its potential as gunshot residue marker. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 697–700, 2016.

MELLO, S. C. **Fosfometria Em Temperatura Ambiente em substrato de celulose para a determinação de 2-metilindol e 7-Metilindol: Desenvolvimento de método, validação e avaliação crítica da aplicabilidade da técnica.** Tese, Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro - Puc-Rio, 2008.

NIEWOEHNER, L.; BUCHHOLZ, N.; MERKEL, J. New ammunitions for the German police. **Proceedings of SCANNING; 2005 April 5-7; Monterey, CA.FAMS, Inc.;** v. 27, n. 2, p. 69, 2005.

NIOSH. Reducing Exposure to Lead and Noise at Indoor Firing Ranges. **Niosh,** 2010.

OLIVEIRA, M. F. A análise da cena de crime. **Química Nova,** n. 24, p. 17–19, 2006.

ORTEGA-OJEDA, F. E.; TORRE-ROLDÁNA, M.; C. GARCÍA-RUIZ. Short wave infrared chemical imaging as future tool for analysing gunshot residues patterns in targets. **Talanta,** v. 167, n. December 2016, p. 227–235, 2017.

PARASTAR, H.; TAULER, R. Multivariate curve resolution of hyphenated and multidimensional chromatographic measurements: A new insight to address current chromatographic challenges. **Analytical Chemistry,** v. 86, n. 1, p. 286–297, 2014.

QUIRINO, W. G., **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos b-dicetonados de terras-raras.** Tese, Rio de Janeiro - PUC, Departamento de Física, 2007.

RAMOTOWSKI, R. S.; REGEN, E. M. Effect of electron beam irradiation on forensic evidence. 2. Analysis of writing inks on porous surfaces. **Journal of Forensic Sciences,** v. 52, n. 3, p. 604–609, 2007.

RENDLE, D. F. Advances in chemistry applied to forensic Science. **Chemical Society Reviews,** v. 34, n. 12, p. 1021, 2005.

RODRIGUES, M. O.; Brito-Silva, A. M.; Júnior, S. A.; De Simone, C. a.; Adriano Antunes, S. A.; De Carvalho, P. H. V; Santos, S. C. G.; Aragão, K. A. S.; Freire, R. O.; Mesquita, M. E. Estudos Espectroscópicos E Estruturais Dos Polímeros de coordenação 2D, ∞ [Tb(DPA)(HDPa)] E ∞ [Gd(DPA)(HDPa)]. **Quim. Nova** **2009,** 32 (2), 286–291.

ROMÃO, W.; SCHWAB, N. V.; BUENO, M. I. M. S.; SPARRAPAN, R.; EBERLIN, M. N.; MARTINY, A.; SABINO, B. D.; MALDANER, A. O. Química forense: Perspectivas sobre novos métodos analíticos aplicados a documentoscopia, balística e drogas de abuso. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1717–1728, 2011.

RONDA, C.; SRIVASTAVA, A. Luminescence Science and Display Materials. **The Electrochemical Society Interface**, v. 15, p. 55, 2006.

SACONI, J. P. **Atlas da Violência 2019: número de mortos por armas de fogo cresce 6,8% e atinge patamar inédito**. O GLOBO - São Paulo - SP, 2019. Disponível em: <https://oglobo.globo.com/brasil/atlas-da-violencia-2019-numero-de-mortos-por-armas-de-fogo-cresce-68-atinge-patamar-inedito-23718281>. Acesso em: 06/06/19.

SANTOS, F. A. DOS. **Quimiometria aplicada à metabolômica de Aldama La Llave: Contribuições quimiotaconômicas e fitoquímica direcionada baseada em inibição de cicloxigase-1 e 5-lipoxigase**. 2014.

SAVERIO ROMOLO, F.; MARGOT, P. Identification of gunshot residue: A critical review. **Forensic Science International**, v. 119, n. 2, p. 195–211, 2001.

SERRE, C.; MILLANGE, F.; THOUVENOT, C.; GARDANT, N.; PELLE, F.; FÉREY, G. Synthesis, characterisation and luminescent properties of a new three-dimensional lanthanide trimesate: $M((C_6H_3)-(CO_2)_3)$ ($M = Y, Ln$) or MIL-78. **J. Mater. Chem.**, v. 14, n. 10, p. 1540–1543, 2004.

SILVA, C. S., BRAZ, A., PIMENTEL, M. F. Vibrational Spectroscopy and Chemometrics in Forensic Chemistry: Critical Review, **Current Trends and Challenges**. v. 00, n. 00, p. 1–32, 2019.

SILVA, V. A. G. DA; TALHAVINI, M.; PEIXOTO, I. C. F.; ZACCA, J. J.; MALDANER, A. O.; BRAGA, J. W. B. Non-destructive identification of different types and brands of blue pen inks in cursive handwriting by visible spectroscopy and PLS-DA for forensic analysis. **Microchemical Journal**, v. 116, p. 235–243, 2014.

SILVA, V. A. G. DA; TALHAVINI, M.; ZACCA, J. J.; TRINDADE, B. R.; BRAGA, J. W. B. Discrimination of black pen inks on writing documents using visible reflectance spectroscopy and PLS-DA. **Jornal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 9, p. 1552-1564, 2014.

SOTOMAYOR, M. D. P. T.; DIAS, I. L.; LANZA, M. R. V.; MOREIRA, A. B.; KUBOTA, L. Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1755–1774, 2008.

SOUZA, A. M. DE; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: UM tutorial, parte I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223–229, 2012.

SOUZA, E. R.; SIGOLI, F. A. Breve Histórico Do Estudo Sobre Transferência De Energia. **Quim. Nova**, v. 35, n. 9, p. 1841–1847, 2012.

SWGSR. Guide for Primer Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy / Energy Dispersive X-Ray Spectrometry 11-29-11. p. 1–100, 2011.

TALHARI, A. L. R. **Estudo da Toxicidade de Marcadores Luminescentes para Resíduos de Tiro: Avaliação da Estabilidade, da Toxicidade Aguda por Inalação e Oral da MOF ∞ [Eu(DPA)(HDPA)]**. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília - UnB, 2017.

TEIXEIRA, L. D. S. **Estudos das propriedades ópticas dos complexos európio tetraciclina e suas aplicações na detecção de lipoproteínas**. Dissertação – Mestrado em ciências na área de tecnologia nuclear. IPEN, 2010.

VAŠKOVÁ, H. INTERNATIONAL JOURNAL OF MATHEMATICAL MODELS AND METHODS IN APPLIED SCIENCES A powerful tool for material identification : Raman spectroscopy. **International Journal of mathematical Models and Methods in Applied Sciences**, v. 5, n. 7, p. 1205–1212, 2011.

VILELA, S. M. F.; FIRMINO, A. D. G.; MENDES, R. F.; FERNANDES, J. A.; ANANIAS, D.; VALENTE, A. A.; OTT, H.; CARLOS, L. D.; ROCHA, J.; TOMÉ,

J. P. C.; ALMEIDA PAZ, F. A. Lanthanide-polyphosphonate coordination polymers combining catalytic and photoluminescence properties. **Chemical Communications**, v. 49, n. 57, p. 6400–6402, 2013.

WAN, Y.; JIN, L.; WANG, K.; ZHANG, L.; ZHENG, X.; LU, S. Hydrothermal synthesis and structural studies of novel 2-D lanthanide coordination polymers with phthalic acid. **New Journal of Chemistry**, v. 26, n. 11, p. 1590–1596, 2002.

WEBER, I. T.; MELO, A. J. G. D.; LUCENA, M. A. D. M.; RODRIGUES, M. O.; JUNIOR, S. A. High Photoluminescent Metal À Organic Frameworks as Optical. **Analytical Chemistry**, p. 4720–4723, 2011.

WEBER, I. T.; Melo, A. J. G. D.; Lucena, M. A. D. M. Consoli, E. F. Rodrigues, M. O. de Sá, G. F. Maldaner, A. O., Talhavini, M., Alves Jr, S. Use of Luminescent Gunshot Residues Markers in Forensic Context, **Forensic Science Internacional**, 2014.

WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of Europium. **The Journal of Chemical Physics**, v. 10, n. 4, p. 214–217, 1942.

WOLD, S.; SJOSTROM, M.; ERIKSSON, L.; SWEDEN°, S. <Wold et al - 2001 - PLS-regression, a basic tool of chemometrics.pdf>. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 58, p. 2001–109, 2001.

WU, W.; MASSART, D. L.; JONG, S. DE. The kernel PCA algorithms for wide data. Part I: Theory and algorithms. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 36, n. 2, p. 165–172, 1997.

ANEXOS

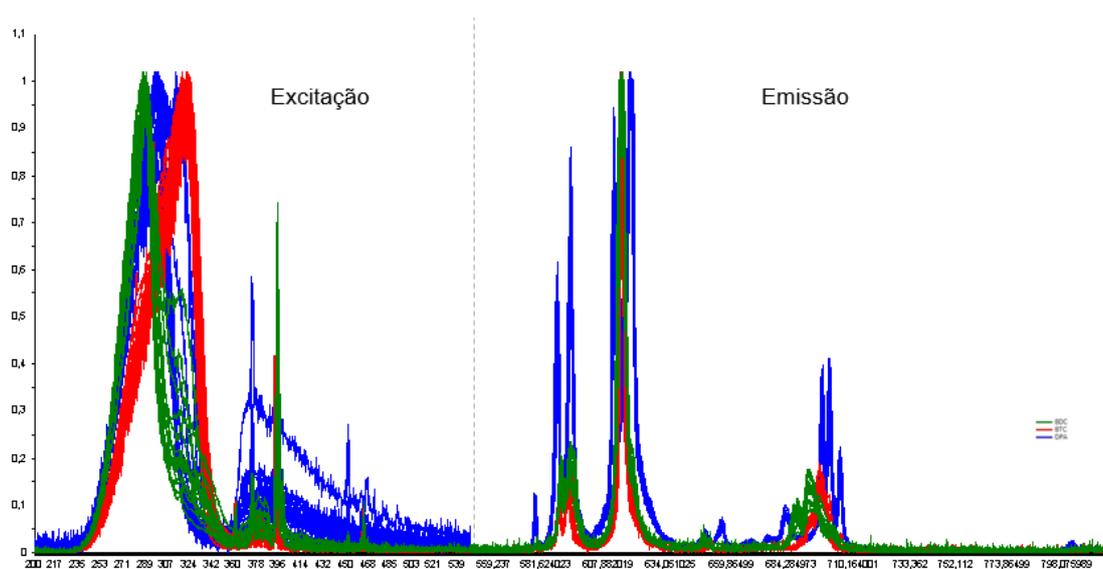


Figura 67 – espectro completo de excitação e emissão (fusão de dados de nível baixo).

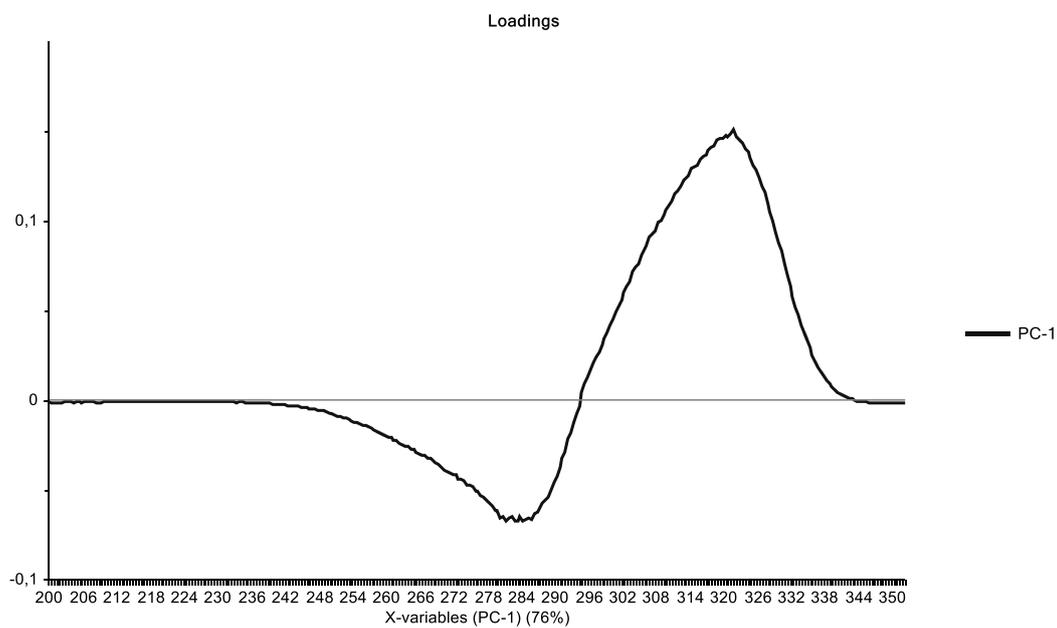


Figura 68 - Loadings LGSR – excitação PC1.

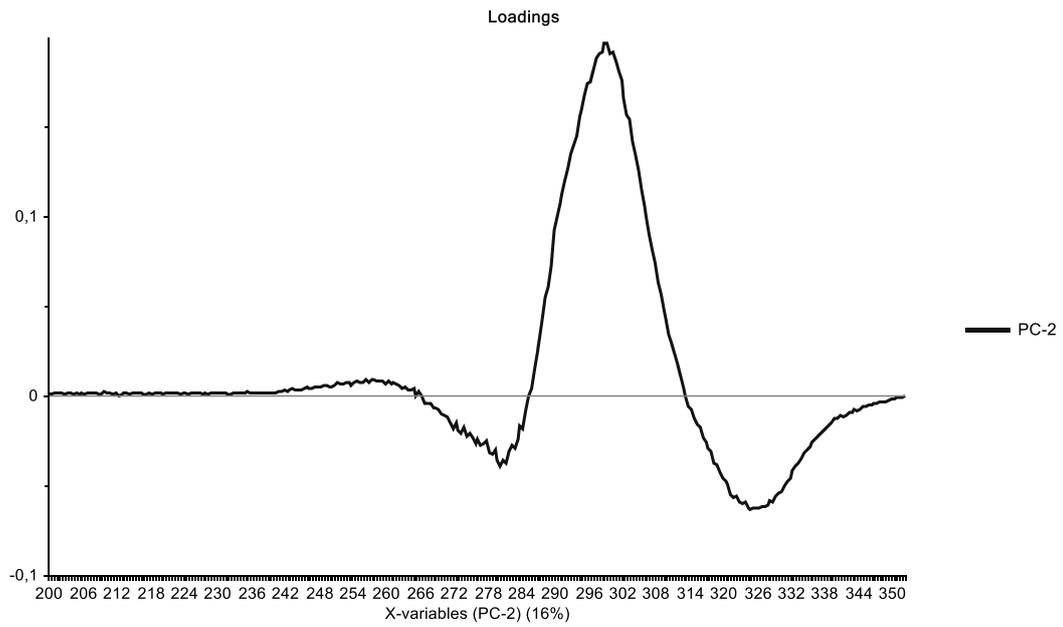


Figura 69 - Loadings LGSR – excitação PC2

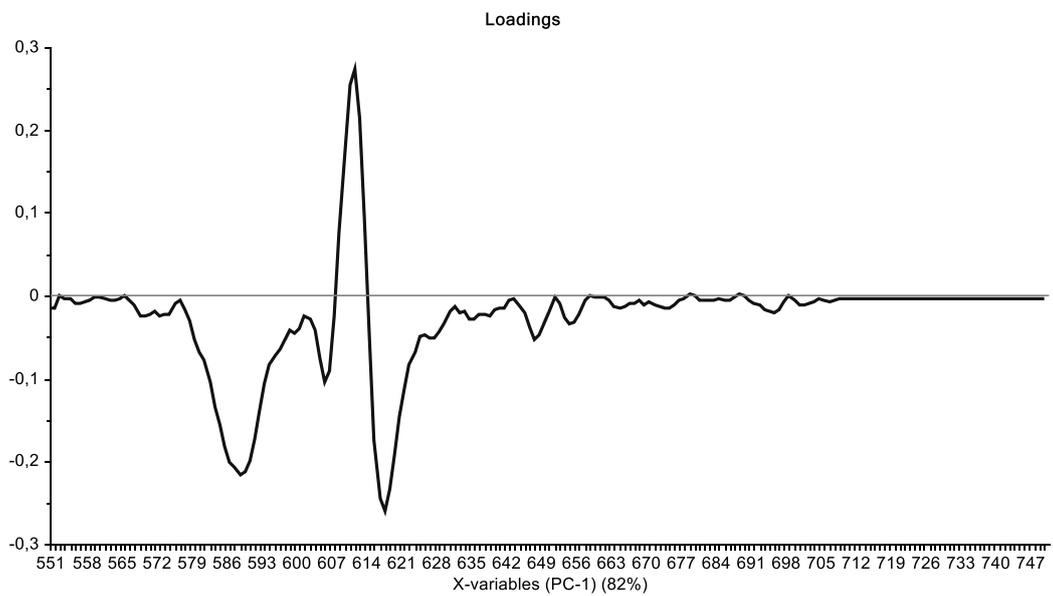


Figura 70 - Loadings de PC1 para os espectros obtidos no VSC.

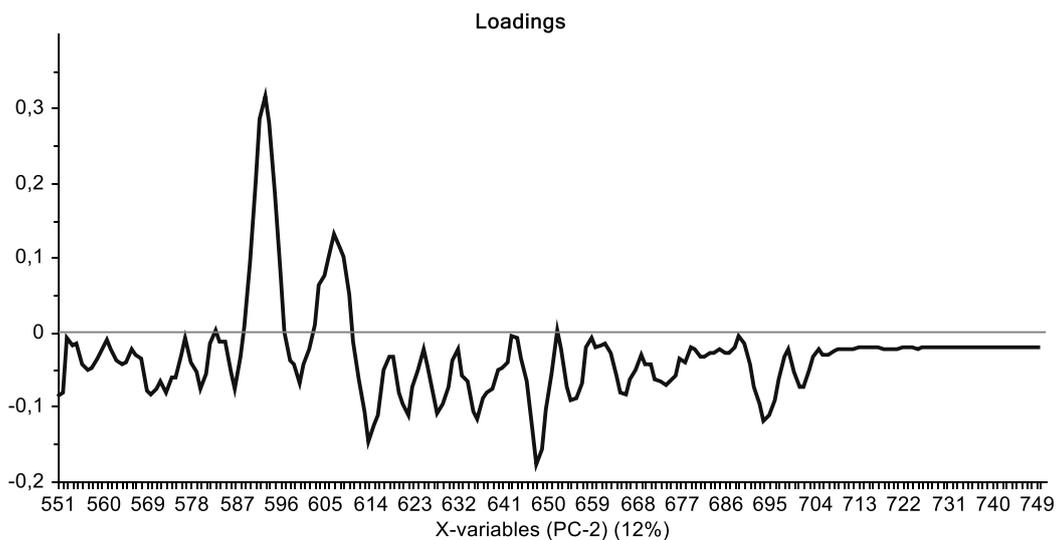


Figura 71 - Loadings de PC2 para os espectros obtidos no VSC.

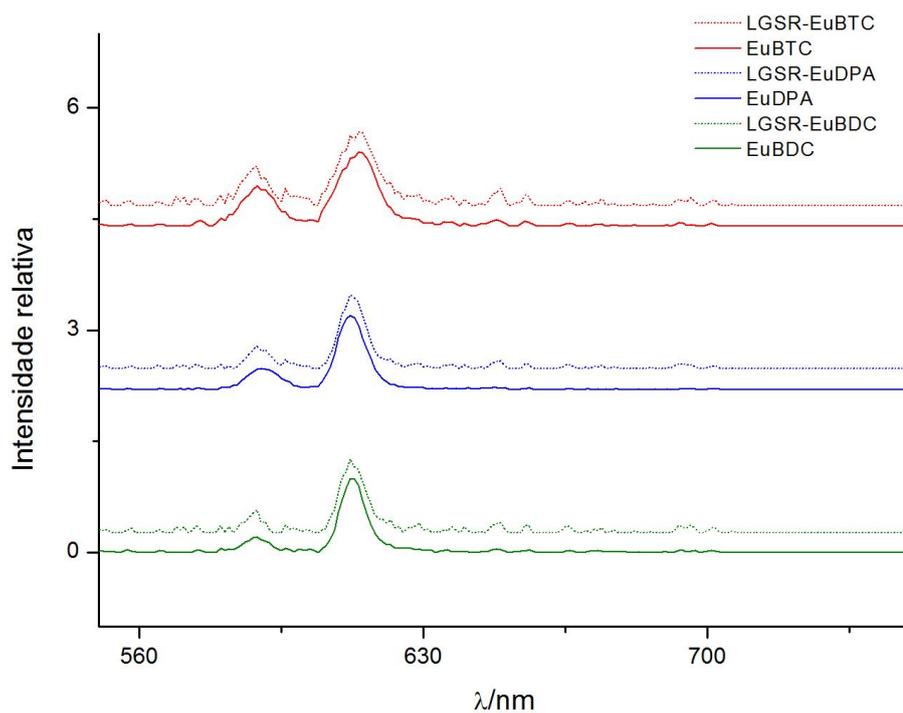


Figura 72 – Espectros de emissão para os três marcadores antes (EuBTC, EDPA e EuBDC) e após os disparos (LGSR-EuBTC, LGSR-EuDPA e LGSR-EuBDC) (linhas tracejadas) adquiridos no VSC.