

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS



UTILIZAÇÃO DA ANÁLISE DE IMAGEM HIPERESPECTRAL NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO
PARA IDENTIFICAÇÃO DE MARCADORES LUMINESCENTES A BASE DE REDES
METALORGANICAS MOF

MARCELA ALBINO DE CARVALHO

RECIFE

2015

MARCELA ALBINO DE CARVALHO

**UTILIZAÇÃO DA ANÁLISE DE IMAGEM HIPERESPECTRAL NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO
PARA IDENTIFICAÇÃO DE MARCADORES LUMINESCENTES A BASE DE REDES
METALORGANICAS MOF**

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Ciência de Materiais como parte dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Ciência de Materias**

Orientador: Profa. Dr^a. Ingrid Távora Weber

Co-orientador: Prof. Dr. Severino Alves Junior

RECIFE

2015

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB4-532

A994d Carvalho, Marcela Albino de

Utilização da análise de imagem hiperespectral no infravermelho próximo para identificação de marcadores luminescentes a base de redes metal orgânicas MOFs / Marcela Albino de Carvalho. – Recife: O Autor, 2015.

104 f.: fig., tab.

Orientador: Ingrid Távora Weber.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2015.

Inclui referências e apêndices.

1.Marcadores Luminescentes; 2. GSR; 3. MOF; 4. Imagem Hiperespectral ; 5. PLS-DA; 6.MCR-ALS.

620.5

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2015-26

MARCELA ALBINO DE CARVALHO

**UTILIZAÇÃO DA ANÁLISE DE IMAGEM HIPERESPECTRAL NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO
PARA IDENTIFICAÇÃO DE MARCADORES LUMINESCENTES A BASE DE REDES
METALORGÂNICAS MOFS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 29 /07 / 2015.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Ingrid Távora Weber (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Ricardo Luiz Longo (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. André Filipe dos Ramos Martins Braz (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

O meu eterno amigo Claudio José (In Memoriam) e as minhas avós Maria Madalena e Maria Evangelista.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente por sua Graça e Misericórdia sobre a minha vida.

A minha família pela força, conselho, apoio e por sempre está ao meu lado, em especial as minhas avós Maria Madalena e Maria Evangelista por tudo que sou hoje, sou grata eternamente. Agradeço a minha mãe Patricia, meus irmãos Clara e Lucas pelo apoio, risadas, broncas e brigas, amo vocês.

Gostaria de agradecer aos meus orientadores Prof^o. Dr^o. Severino Jr., Prof^a. Dr^a. Ingrid Weber e Prof^a. Dr^a M^a Fernanda Pimentel pela paciência, confiança, ensinamentos e discussões durante todo o mestrado.

Aos peritos criminais do Instituto Nacional de Criminalística de Brasília (INC – DF) Dr. Márcio Talhavini e Dr. Eduardo Sato e ao Prof^o Dr. Célio Pasquini do Instituto de Química da UNICAMP pela confiança e acolhimento para conclusão deste trabalho, como também à FACEPE, CAPES, PROPESQ, INCTAA pelo apoio financeiro.

Agradeço também aos amigos mais chegados que irmãos no qual sempre me apoiaram e me fazem tão bem Pezinho (Jefferson), Helder, Glayce, João, Danilo e Josélia, em especial há um amigo que sinto muita falta, mas que sempre estará na minha mente e no meu coração Claudio José (In Memoriam).

A amizade que surgiu do nada e que se consolida a cada dia a você Thaynan, agradeço pela ajuda nas correções da dissertação, nas brincadeiras e companheirismo.

As duas grandes amigas/mães que me aturam e me aconselham sempre Eliane e Bia.

A família BSTR e aos agregados Rodrigo, Cris, Macarrão vulgo Rodolfo, Leonis, Raquel, pelas discussões científicas, pelas dicas experimentais, como também pelos cafés superprodutivos, festas, brincadeiras. Em especial a Leandro pelo companheirismo de sempre.

A todos que fazem parte do LAC pela ajuda nas análises, em especial a Francielson pela disponibilidade de sempre poder me ajudar, como também pelas piadas e companhia no almoço. A Carol e Leandro pelas discussões.

Por fim a todos que contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado.

“Louvarei ao Senhor em todo tempo; o seu louvor estará continuamente na minha boca. A minha alma se gloriará no Senhor; os mansos ouvirão e se alegrarão.” Salmos 34. 1-2

RESUMO

A análise das partículas de GSR (*Gunshot Residue*) é uma importante ferramenta no processo de perícia na área criminalística. As análises tradicionais de GSR estão baseadas na identificação de Sb, Ba e Pb, entretanto a utilização de munições livres de chumbo (NTA) faz com que as técnicas utilizadas tornem-se incipientes no processo de análise de GSR. Com isto neste trabalho é proposta a avaliação de análise de imagens hiperespectrais na região do infravermelho próximo (HSI-NIR) associadas a técnicas quimiométricas para identificação e caracterização de GSR marcados com MOFs luminescentes (LGSR) como uma alternativa de análise de GSR. Os marcadores luminescentes usados foram os compostos $[Eu(DPA)-(HDPA)]$, $[Eu_2(BDC)_3(H_2O)_2]$, e $[Eu(BTC)(H_2O)]$, por apresentarem alta estabilidade térmica e química e elevada luminescência após o disparo (quando irradiadas no UV ($\lambda = 254\text{nm}$)). Em geral, utiliza fita condutora de carbono para a coleta de LGSR, entretanto outros substratos tais como fita crepe, fita adesiva dupla-face, massa adesiva e fita de teflon foram também avaliados. Entre os substratos testados a fita teflon foi descartada por não apresentar boa aderência dos LGSR. A seleção do melhor substrato foi baseada na avaliação dos seus espectros, e em modelos de classificação utilizando a técnica quimiométrica de análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA). Observou-se que a PLS-DA apresentou dificuldades de identificação dos pixels contendo LGSR, tanto para os substratos fita dupla-face, devido a sua alta aderência que resultou na coleta de partículas contaminantes (advindas da arma, cartucho e mão), como para a massa adesiva por apresentar uma superfície com textura heterogênea. Com isso, a fita crepe foi considerado o melhor substrato no processo de classificação por PLS-DA. Em seguida foi avaliada a técnica de resolução de curvas multivariadas por mínimos quadrados alternantes (MCR-ALS) apenas com a fita crepe. Foi possível recuperar os perfis espectrais de cada MOF, bem como obter mapas de concentração compatíveis com a distribuição dos LGSR observada na imagem obtida por iluminação com radiação UV. Assim, a técnica HSI-NIR associada métodos quimiométricos mostra ter potencial para identificação LGSR de forma rápida e não destrutiva.

PALAVRAS-CHAVE: MARCADORES LUMINESCENTES. GSR. MOF. IMAGEM HIPERESPECTRAL. PLS-DA. MCR-ALS.

ABSTRACT

The analysis of GSR particles (Gunshot Residue) is an important procedure in forensic area bringing important information about shooting. The traditional analyses are based on the identification of Sb, Ba and Pb, however the use of lead-free ammunition (NTA) turns the traditional techniques insufficient. In this work is proposed the evaluation of hyperspectral image analysis in the near infrared (NIR-HSI) associated with chemometric techniques for identifying and characterizing GSR marked with luminescent MOFs (LGSR). The compounds $[\text{Eu}(\text{DPA}) - (\text{HDPA})]$, $[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, and $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]$ were used as luminescent markers, for presenting high thermal and chemical stability and high luminescence after shoot (when submitted to UV light ($\lambda = 254\text{nm}$)). Usually, carbon conductive tape is used to collect LGSR, however it is observed that the spectra have high absorbance values hindering the identification process for HSI-NIR. Then several substrates such as masking tape, double-side adhesive tape, adhesive tape and Teflon tape was tested. Among the substrates tested Teflon tape was discarded by not showing good adhesion. The analysis testing the model PLS-DA classification, which can rebuild a spatial distribution map identifying the presence or absence of LGSR on the substrate. It was observed that the PLS-DA model classification presented difficulties for both double-sided adhesive tape substrates, due to their high tack which resulted in many contaminants collecting particles (arising from the gun cartridge and hand), and for adhesive by have low uniformity in the surface. Thus, the masking tape substrate, which demonstrated proper grip, was considered the best substrate in the classification process by PLS-DA. It was further analyzed by MCR-ALS. We observe that the model could distinguish different LGSR by recovering the pure spectrum, and identifies them in a coherent spatial distribution with the distribution of LGSR in the live image. With this, the HSI-NIR technique shows have the potential to LGSR identification in forensic area.

KEYWORDS: LUMINESCENT MARKERS. GSR. MOF. HYPERSPECTRAL IMAGING. PLS-DA. MCR-ALS.

LISTA DE FIGURAS E GRÁFICOS

Figura 1 – Componentes do cartucho. (FREITAS, 2010)	23
Figura 2 – Resumo dos diferentes tipos de projéteis (http://armasonline.org/armas-online/cartuchos-polvoras-e-projeteis-nocoes-basicas/)	24
Figura 3 – Possíveis formatos dos estojos (http://www.clubedetirobarrabonita.com.br/form/municao.htm)	24
Figura 4 – Sequencia esquematica na formação de resíduo de tiro (DITRICH, 2012).....	27
Figura 5 - As regiões da mão do atirador com maior probabilidade de se encontrar resíduos de tiro: palma, dorso, pinça palmar e pinça dorsal, respectivamente.(TOCAIA DOS REIS et al., 2004).....	28
Figura 6 - Alguns ligantes utilizados na síntese de MOFs.....	36
Figura 7 - Representação estrutural dos ligantes utilizados.....	37
Figura 8 - Resumo de deformações realizadas pelas moléculas.(SKOOG, 2014).....	38
Figura 9 - Representação da imagem hiperespectral.(FERNÁNDEZ DE LA OSSA; AMIGO; GARCÍA-RUIZ, 2014).....	40
Figura 10 - Desdobramento do hiper cubo.(MARÇO et al., 2014).....	41
Figura 11 - Contrução de um modelo PLS-DA.(SMITH, 2012).....	43
Figura 12 - Esquema de classificação utilizando um limiar de 0.8.	43

Figura 13 - Esquema do modelo de MCR-ALS.(MARÇO et al., 2014).....	45
Figura 14 - Procedimento de abertura, de inserção do marcador à pólvora e fechamento da munição, respectivamente.....	49
Figura 15 - Stand de tiros do Instituto Nacional de Criminalística da Polícia Federal.....	50
Figura 16 - Difratoograma de raios-X de EuBDC, EuBTC e EuDPA respectivamente.....	56
Figura 17 - Espectros de excitação(Preto) e emissão (Vermelho) respectivamente do (a) EuBDC, (b) EuBTC e EuBDC	58
Figura 18 - Amostras de EuBDC, EuBTC e EuDPA sobre iluminação da lâmpada UV em 254nm.....	59
Figura 19 - Imagens adquiridas por VSC nas mãos, cartuchos e arma depois do disparo das MOFs EuDDC, EuBTC e EuDPA	60
Figura 20 - Figura 20: Espectros médios obtidos por imagens da fita do carbono (azul), fita crepe (verde), fita dupla-face (vermelho), massa adesiva (azul claro) e fita teflon (roxa).	61
Figura 21 - Espectros médios pré-processados com SNV e smoothing para os substratos fita condutora de carbono, fita crepe, fita dupla-face, massa adesiva e fita teflon em relação (a) EuBDC, (b) EuBTC e (c) EuDPA.....	62
Figura 22 - Representação de cada substrato na coleta de MOF.....	63
Figura 23 - Previsão de 4 amostras de diferentes substratos utilizados referentes ao LGSR (EuDPA + GSR) e coletado no cartucho.....	64

Figura 24 - Mapa de distribuição de todos os substratos Ilustrando as restrições encontradas para construir um modelo PLS-DA como também a eficiência da fita crepe na construção do modelo (a): baixa concentração de LGSR, (b) fita crepe (c): outros materiais coletados e (d): uniformidade da massa adesiva.....	65
Figura 25: Espectro dos stubs relacionados ao cartucho (Azul), a mão (Verde) e a arma (Vermelho).....	66
Figura 26 - Mapas de distribuição para os stubs com o substrato fita crepe referente ao EuBDC nos locais (a) arma, (b) cartucho e (c) mão.....	67
Figura 27 - Mapas de distribuição para os stubs com o substrato fita crepe referente ao EuBTC nos locais (a) arma, (b) cartucho e (c) mão.....	68
Figura 28 - Mapas de distribuição para os stubs com o substrato fita crepe referente ao EuDPA nos locais (a) arma, (b) cartucho e (c) mão.....	69
Figura 29 - Mapa de distribuição dos testes com os substratos de (a) EuBDC e (b) EuBTC, empregando o modelo construído com EuDPA.....	70
Figura 30 - Mapa de distribuição dos testes com os substratos (a) EuDPA e (b) EuBTC, empregando o modelo construído com EuBDC.....	71
Figura 31 - Mapa de distribuição dos testes com os substratos (a) EuDPA e (b) EuBDC, utilizando o modelo construído com EuBTC.....	71
Figura 32 - Mapa de distribuição dos stubs da (a) arma, (b) cartucho e (c) mão referentes ao EuBDC.....	73
Figura 33 - Mapa de distribuição dos stubs da (a) arma, (b) cartucho e (c) mão referentes ao EuBTC.....	73

Figura 34 - Mapa de distribuição dos stubs da (a) arma, (b) cartucho e (c) mão referentes ao EuDPA.....	73
Figura 35 - Relação entre os espectros puros e recuperados pelo modelo, referentes aos stubs do cartucho das três MOFs da fita crepe. (a) EuBDC, (b) EuBTC e (c) EuDPA.....	74
Figura 36 - Mapa de distribuição e espectros recuperados dos testes realizados com os stubs de (a) EuDPA e (b) EuBTC, empregando como estimativa inicial o espectro da EuBDC.....	76
Figura 37 - Mapa de distribuição e espectros recuperados dos testes realizados com os stubs de (a) EuDPA e (b) EuBDC, empregando como estimativa inicial os espectros do EuBTC.....	77
Figura 38 - Mapa de distribuição e espectros recuperados dos testes realizados com os stubs de (a) EuBDC e (b) EuBTC, empregando como estimativa inicial os espectros do EuDPA.....	78
Gráfico 1 - Fluxograma ilustrando os de pré-processamentos mais utilizados.....	42

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CBC – Companhia Brasileira de Cartuchos.

GSR - Gunshot Residue, resíduo de tiro

H₂BDC – ácido 1,4 benzenodicarboxílico

H₂DPA – 2,6 dicarboxilico

H₃BTC – 1,3,5 benzenotricarboxílico

HSI – Imagem hiperespectral (*Hyperspectral Image*)

IGSR – Inorganic GSR, resíduo de tiro inorganico

IR – Infrared (Infravermelho)

LGSR – Luminescente Gunshot Residue, resíduo de tiro luminescente

MCR-ALS – Resolução Multivariada de Curvas (*Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Squares*)

MOF – Metal Organic Framework, rede metal organica

MSC - Correção Multivariada de Espalhamento (*Multiplicate Scattering Correction*)

NC – Nitrocelulose

NG – Nitroglicerina

NGU – Nitroguanidina

NIR – Infravermelho próximo (*Near infrared*)

NTA - *non toxic ammunition, munição não tóxica*

OGSR – Organic GSR, resíduo de tiro organico

PLS-DA – Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (*Partial Least Squares – Discriminant Analysis*)

SNV – Variação Normal de Padrão (*Standart Normal Variate*)

Stub – Suporte metálico onde a amostra é fixada para a análise por MEV/EDS

TNT – Trinitrotolueno

UV – Ultravioleta

VSC – Video Spectral Comparator, comparador vídeo espectral

Sumário

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO 18

1.1	PROCESSO EVOLUTIVO DA CIÊNCIA CRIMINALÍSTICA.....	18
1.2	EVOLUÇÃO INSTRUMENTAL NA QUÍMICA FORENSE	19
1.3	OBJETIVOS.....	21
1.3.1	GERAL	21
1.3.2	ESPECÍFICOS.....	21

CAPÍTULO II

2 REVISÃO DE LITERATURA..... 23

2.1	QUÍMICA FORENSE	23
2.1.1	ARMA DE FOGO E SEUS COMPONENTES	23
2.1.2	GUNSHOT RESIDUE (GSR)	26
2.1.3	MÉTODOS DE COLETA DE GSR	27
2.2	TÉCNICAS INSTRUMENTAIS PARA IDENTIFICAÇÃO DE GSR	28
2.2.1	ESPECTROMETRIA DE MASSA (MS).....	29
2.2.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN	30
2.2.2.1	MARCADORES LUMINESCENTES DE GSR.....	31
2.3	UTILIZAÇÃO DE IMAGEM HIPERESPECTRAL NA ANÁLISE FORENSE	32

CAPÍTULO III

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 35

3.1	METAL ORGÂNICO FRAMEWORK (MOF).....	35
3.1.1	Carboxilatos.....	36
3.2	ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO.....	37
3.3	IMAGEM HIPERESPECTRAL (HSI)	39
3.4	ANÁLISE MULTIVARIADA DE IMAGEM	40
3.4.1	ANÁLISE DISCRIMINANTE POR REGRESSÃO DOS MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS – DA - Partial Least Squares – Discriminant Analysis)	42
3.4.2	RESOLUÇÃO MULTIVARIADA DE CURVAS COM MÍNIMOS QUADRADOS ALTERNANTES (MCR-ALS – Multivariate Curve Resolution with Alternating Least - Squares)	44

CAPÍTULO IV

4 MATERIAL E MÉTODO 47

4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MARCADORES	47
4.1.1	<i>EuDPA</i>	47
4.1.2	<i>EuBDC</i>	47
4.1.3	<i>EuBTC</i>	47
4.1.4	<i>DRX</i>	48
4.1.5	<i>LUMINESCENCIA</i>	48
4.1.6	<i>TESTE COM OS MACADORES GSR</i>	48
4.1.7	<i>VSC</i>	50
4.1.8	<i>HI – NIR e tratamento quimiometrico</i>	51
4.1.8.1	PLS-DA.....	52
4.1.8.2	MCR-ALS.....	52

CAPÍTULO V

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MOFS.....	55
5.2	AVALIAÇÃO DOS SUBSTRATOS UTILIZADOS	60
5.3	PLS-DA	66
5.4	MCR-ALS.....	72
5.5	AVALIAÇÃO DE MCR – ALS E PLS-DA	78

CAPÍTULO VI

6	CONCLUSSÃO	81
----------	-------------------------	-----------

CAPÍTULO VII	83
---------------------------	-----------

7	PERSPECTIVAS	84
----------	---------------------------	-----------

REFERÊNCIAS	85
--------------------------	-----------

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

1.1 PROCESSO EVOLUTIVO DA CIÊNCIA CRIMINALÍSTICA

Há muito tempo se notou a necessidade de utilizar conhecimentos técnicos para solucionar crimes. Pode se dizer que com a promulgação da Lei Valéria (82 a.C.) se originou a polícia de investigação (GARRIDO; GIOVANELLI, 2009). No entanto, durante muito tempo não se tinha um sistema técnico que permitissem a obtenção de resultados satisfatórios. Apenas no século XVI, pode-se observar o início de uma sistematização das análises de tratamento de dados. Devido aos trabalhos do Ambróise Paré, sobre ferimentos de arma em 1560, surgindo a Medicina Legal (MAIA, 2012).

Inicialmente a criminalística era tida como um ramo da medicina legal, entretanto hoje é conhecida como a ciência que utiliza métodos científicos para ajudar a solucionar casos criminais, o qual foi proposta inicialmente pelo austríaco Hans Gross no final do século XIX. Nos EUA apenas na década de 1950 que o trabalho pericial científico se tornou uma rotina aceita pelas autoridades judiciais e policiais. No Brasil tomou-se o mesmo rumo, as instituições criminalísticas surgiram na metade do século XX, no Rio de Janeiro, já vinculadas as instituições policiais (GARRIDO; GIOVANELLI, 2009).

De um modo geral a criminalística é uma ciência aplicada que utiliza os conceitos de outras ciências como a Física, Química e Biologia e tem como objetivo dar suporte a polícia e a justiça, tendo em vista o esclarecimento de casos criminais (MAIA, 2012). Desde de seu surgimento, a criminalística tem se dedicado a estudar o crime de forma a não distorcer os fatos, zelar pela integridade e encontrar as evidências, como meio de fazer argumentos decisivos para uma resolução concreta dos fatos. A criminalística baseia-se no princípio de Locard que diz que “todo contato deixa um traço”. Assim, a criminalística baseia-se no fato de que o culpado deixa sempre alguns vestígios, mas também leva consigo, na roupa ou material, outros vestígios. Dentro desse contexto, a criminalística pós-moderna (também chamada de criminalística atual) é um sistema permeável e em constante evolução, que visa construir um modelo inteligível que englobe todos os elementos válidos, colocando-os a disposição do homem e da justiça (MAIA, 2012). Embora dotadas de excelentes profissionais de

perícia criminal, as forças policiais necessitam constantemente de melhorias no que diz respeito às novas metodologias de análises, visando um aprimoramento constante deste serviço e apresentando conseqüentemente um maior retorno para a sociedade.

1.2 EVOLUÇÃO INSTRUMENTAL NA QUÍMICA FORENSE

Os peritos específicos na área de química trabalham com o objetivo de ajudar no esclarecimento de um crime utilizando técnicas analíticas que permitem identificar, com relativa confiabilidade, se uma pessoa é culpada ou inocente, se esteve ou não no local do crime, se uma arma foi ou não disparada ou até mesmo se aconteceu um suicídio ou homicídio.(MAIA, 2012) A cada dia os trabalhos relacionados ao melhoramento e inovação das técnicas referentes à química forense têm crescido, fazendo com que o perito tenha maior credibilidade no seu laudo pericial. Lembrando sempre que a ciência forense tem característica multidisciplinar, não podendo apenas utilizar das informações químicas como única base de verdade absoluta.

Uma das áreas que tem apresentado um significativo crescimento é a identificação e caracterização de resíduos de disparo de arma de fogo (Guns Shot Residues – GSR), constituindo uma importante ferramenta de investigação dentro da ciência forense.

Com base nos dados relatados na última edição do Fardo Global da Violência Armada (GLOBAL, 2011), lançada em outubro de 2011 em Genebra, observou-se que a taxa média anual de mortes violentas entre 2004 e 2009 foi de aproximadamente 7,9 por 100.000 habitantes e que cerca de um quarto de todas as mortes ocorrem em apenas 14 países, os quais não estão necessariamente em zonas de conflito. Nestes países a média anual destas mortes ficou acima de 30 por 100.00 habitantes, onde metade destes países se localizam nas Américas.(GLOBAL, 2011)

Assim como em outros países, o sentimento de insegurança tem crescido em todo o Brasil e em todas as classes sociais. Devido ao aumento da criminalidade, são necessárias cada vez mais respostas imediatas e eficazes da polícia. Assim sendo, as investigações policiais tendem a ser mais técnica e científica, valorizando o desenvolvimento de métodos de exames dos vestígios de

materiais relacionados ao crime e ao criminoso. Comparando os coeficientes de mortalidade por homicídios com arma de fogo entre diferentes países, observa-se que no Brasil, o risco de morte é quinze vezes maior que o Canadá, três vezes maior que os Estados Unidos, chegando a ter quase 10% dos homicídios do mundo, ou seja, com cerca de 50 mil mortes por ano. (WAISELFISZ, 2013) Essa violência é resultante de vários motivos, e uma delas é o acesso fácil a arma de fogo. Segundo “O Mapa da Violência de 2013” (WAISELFISZ, 2013) foi registrado, na última década, um grande arsenal de armas de fogo sendo que 15,2 milhões estavam em mãos privadas (6,8 registradas e 8,5 não registradas). 3,8 milhões em mãos criminais.

No âmbito criminal, o estudo dos resíduos formados pelo processo de disparo de uma arma de fogo GSR, com base em métodos seguros e com embasamento científico é fundamental para a tomada de decisões envolvendo situações desta natureza. Entretanto, com o desenvolvimento das munições do tipo NTA (*non toxic ammunition*), que são isentas dos metais pesados que caracterizam o GSR, a identificação do GSR tornou-se uma tarefa bastante difícil. Nesta perspectiva nosso grupo vem desenvolvendo marcadores luminescentes que podem ser introduzidos à munição gerando GSR luminescentes (LGSR, *luminescent gun shot residue*). (WEBER et al., 2012; LUCENA et al., 2013), com o objetivo de possibilitar identificar GSR de munições NAT, identificar visualmente os LGSR em diversos locais (ex. Atirador ou cena do crime) e também utilizar estes marcadores para, por meio de um sistema de marcação seletiva, diferenciar munições. O uso da marcação seletiva permite por exemplo, obter informações que hoje não são possíveis (como por exemplo, inferir sobre a origem da munição, seu uso ou calibre da arma).

Além da utilização de marcadores luminescentes, neste trabalho foi também avaliado a utilização de Imagens hiperespectrais na região do infravermelho próximo (HSI-NIR) com objetivo de diferenciar as LGSR através da parte orgânica. Sabe-se que as principais vantagens de utilizar o HSI-NIR está na rapidez na análise como também não necessitar de preparação prévia da amostra. Entretanto inicialmente é necessário realizar diversos testes para encontrar qual o melhor tratamento quimométrico que se obtenha um resultado

satisfatório. Este primeiro passo demanda um pouco de tempo até estabelecer a rotina adequada para análise.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 GERAL

Este trabalho tem como objetivo caracterizar MOFs, $∞$ [Eu(DPA)-(HDPA)], $∞$ [Eu₂(BDC)₃(H₂O)₂], e $∞$ [Eu(BTC)(H₂O)] como marcadores luminescentes de resíduos de tiro, utilizando imagens Hiperespectrais na região do infravermelho próximo (HSI-NIR) associada a técnicas quimiométricas.

1.3.2 ESPECÍFICOS

- ✓ Otimizar o processo de coleta dos marcadores de resíduos de tiro para a aquisição de HSI-NIR, testando diferentes substratos para coleta.
- ✓ Obter um conjunto de amostras que permita avaliar se HSI-NIR é eficaz para a distinção entre os diferentes marcadores luminescentes para resíduos de tiro.
- ✓ Avaliar dois métodos quimiométricos de análise de imagens: análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) e Resolução multivariada de curvas por mínimos quadrados alternantes (MCR-ALS) na identificação de LGSR.

CAPÍTULO II

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 QUÍMICA FORENSE

A química forense pode ser conceituada como a ciência que se encarrega de encontrar, analisar, classificar e determinar os elementos e/ou as substâncias químicas presentes nos locais de ocorrência de algum evento desconhecido, ajudando na reconstrução deste. Quando o determinado evento ocorre com o uso de arma de fogo, uma das formas de ajudar a desvendar o crime é com a coleta de partículas de resíduos de tiro, que são formados após o disparo do mesmo.

2.1.1 ARMA DE FOGO E SEUS COMPONENTES

“A arma é um dispositivo que impele um ou vários projéteis através de um cano pela pressão de gases em expansão produzidos por uma carga propelente em combustão” (LAVERTON et al., 1964) . Ela pode ser classificada quanto a alma do cano (alma raiada e alma lisa), tamanho (curtas: Pistolas e Revólveres, longas: Rifles, Fússil de Assalto, Carabina, Submetralhadora, Metralhadora e Espingardas), sistema de carregamento (Anticarga e Retrocarga), sistema de funcionamento (Repetição, Semi-Automática e Automática) e sistema de acionamento (Ação Simples, Ação Dupla, Dupla Ação e Ação Híbrida).

Quanto a munição, ela é composta por um conjunto de cartuchos que por sua vez é composto de projétil, estojo, propelente e espoleta como mostra a Figura 1.



Figura 1: Componentes do cartucho (FREITAS, 2010).

O Projétil (1) é qualquer sólido que pode ser ou foi arremessado através do cano. Projéteis podem ter diferentes formas de acordo com a arma ou o objetivo do tiro, como mostra a Figura 2.

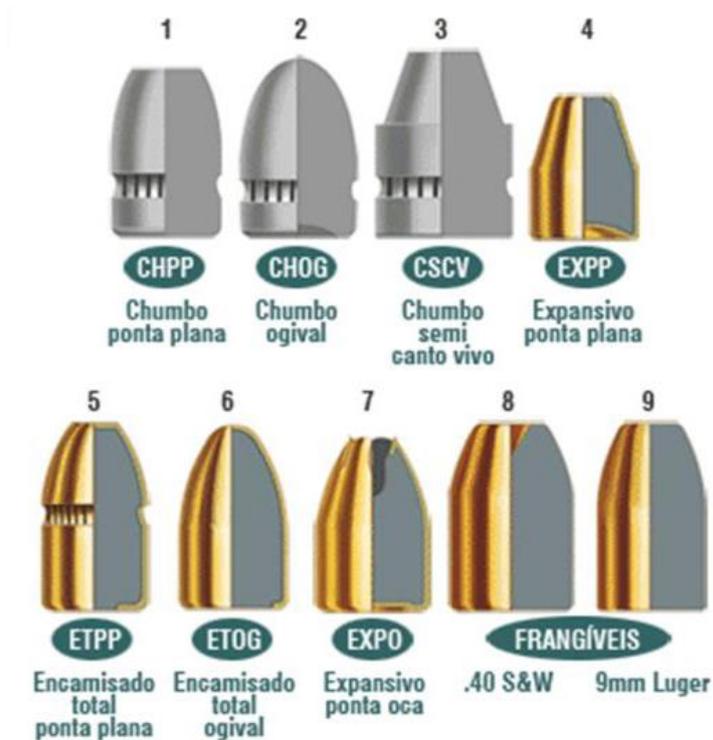


Figura 2: Resumo dos diferentes tipos de projéteis (“armas online”,).

O estojo (2) é uma peça essencial nas armas modernas, mas que nas armas mais antigas não era usado. Ele tem a função apenas de acelerar o intervalo de cada disparo, possibilitando que todos os componentes necessário para o disparo fiquem unidas em um peça (Figura 3). Geralmente são feitos de latão, mas também podem ser feitos de outros materiais. Seu corpo tem formato cilíndrico, cônico ou garrafa.



Figura 3: Possíveis formatos dos estojos (“armas online”,).

O Propelente (3), também chamado de carga de Projeção, é a fonte de energia química que faz com que o projétil seja arremessado para frente dando-lhe uma grande velocidade. Geralmente é composto de pólvora química ou a pólvora sem fumaça, que substituiu a pólvora negra porque produz pouca fumaça e menos resíduos, além de ser capaz de gerar mais pressão com pequenas quantidades. A energia é produzida pelos gases resultantes da queima do propelente, onde há um rápido aumento de volume de matéria no interior do estojo gerando uma grande pressão que impulsiona o projétil. A pólvora pode ser composta de:

Pólvora de base simples: A base de Nitrocelulose gerando pouco calor, em consequência aumenta a durabilidade da arma.

Pólvora de base dupla: A base de nitrocelulose e nitroglicerina, com maior conteúdo enegético.

A espoleta (4) é um recipiente que contém a mistura iniciadora (também chamado de primer) e uma bigorna. O impacto do amassamento da espoleta com a bigorna provocada, com auxílio do precursor, fazendo com que a mistura seja queimada e por fim transferindo energia em forma de calor para o propelente, através de pequenos furos no estojo, chamados de eventos.

Na fabricação de armas mais antigas o diâmetro do projétil disparado por uma arma, ou seja o Calibre, não era muito relevante pois cada atirador produzia suas próprias munições. Com a fabricação do cartucho moderno e da fabricação em série os calibres começaram a ser padronizados, para diferenciar das diversas armas. A medida do calibre nada mais é o diâmetro da boca do cano, no qual resumidamente têm-se três sistemas de medidas: 1. Calibres especificados em centéssimos de polegada (utilizado nos Estados Unidos e no Brasil), 2. Calibres especificados em milímetros (utilizado na Europa) e 3. A medida inglesa chamada *gauge*, que é empregadas nas espingardas. Portanto dependendo da origem da arma obtêm-se uma nomenclatura sendo as duas primeiras mais usadas .

2.1.2 GUNSHOT RESIDUE (GSR)

Na esfera criminal, especialmente no que diz respeito ao uso de armas de fogo, a detecção e coleta do material residual pode fornecer informações valiosas. No momento do tiro, são expelidos além do projétil, diversos resíduos sólidos (provenientes do projétil e da detonação da mistura iniciadora e da pólvora) e produtos gasosos (monóxido e dióxido de carbono, vapor d'água, óxidos de nitrogênio e outros) (ROMOLO; MARGOT, 2001). Estes produtos gasosos são formados quando há detonação do iniciador causada pela compressão do pino percussor, e tem como consequência a queima da pólvora que se decompõe formando gases em alta pressão. Todo este processo leva aproximadamente 10ms.

Em decorrência da combustão da pólvora tem-se a liberação de uma quantidade de calor, e a temperatura em média é 2500°C (pontualmente). Este calor faz com que haja vaporização dos compostos presentes tanto no iniciador quanto na pólvora, que em contato com a temperatura ambiente tendem a condensar, como mostra a Figura 4. Estudos demonstram que estas partículas possuem uma morfologia esférica, em função de terem sido formadas a altas temperaturas e pressões – ou seja em função da tendência a minimização da área superficial no processo de condensação. Tradicionalmente, estas partículas possuem diâmetros que variam de 0,5 a 20 µm dependendo do tipo e do calibre da arma.

O material particulado se deposita além do cano em diversas partes da arma, e também atinge as mãos, braços, cabelos e roupas do atirador, além de se espalhar pela cena do crime. Este material particulado é denominado Gunshot Residue (GSR), e podem apresentar características distintas. Entretanto para fins forenses, considera-se que uma partícula é inequivocamente GSR quando tem na sua composição simultaneamente os elementos antimônio (Sb), bário (Ba) e chumbo (Pb) e morfologia esferoide (TOCAIA DOS REIS et al., 2004 e WEBER et al., 2010).

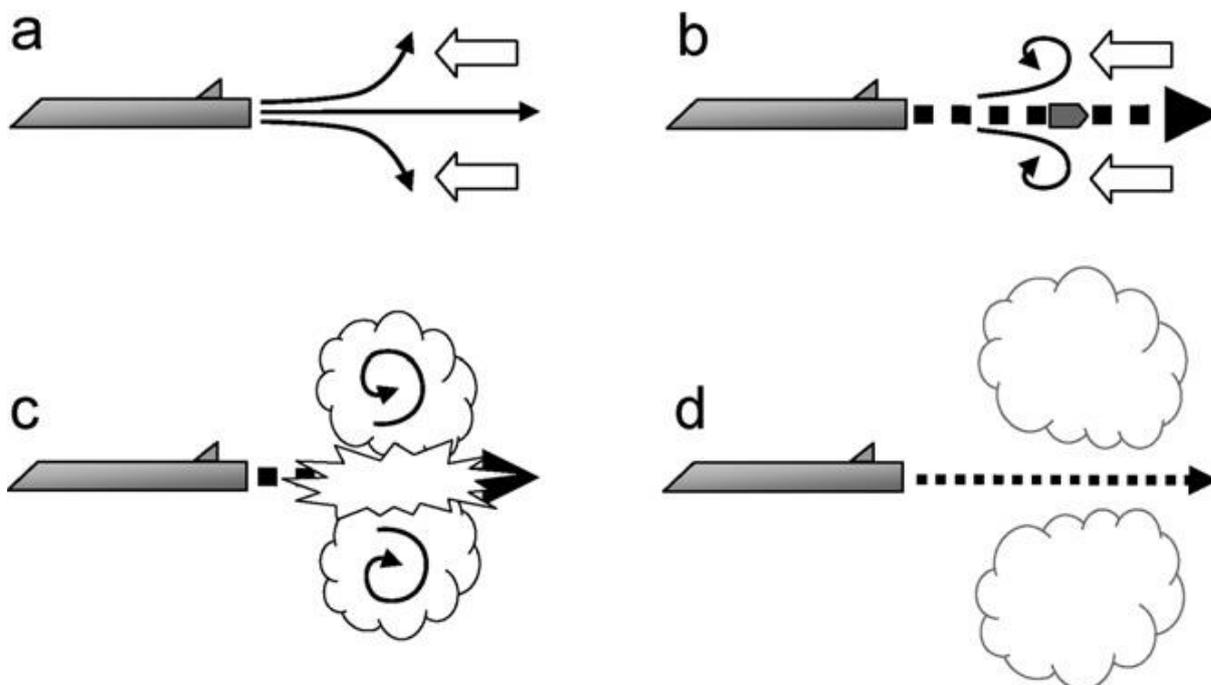


Figura 4: Sequência esquemática generalizada na formação de resíduos de tiro. (DITRICH, 2012).

Mais recentemente, foram desenvolvidas munições livres de metais pesados, também chamadas de NTA (*non toxic ammunition*), munições ambientais ou munições *clean range*® CBC (Brasil). O desenvolvimento destas munições foi impulsionado pela necessidade de reduzir a poluição ambiental e de preservar a saúde de atiradores frequentes, como policiais, militares e esportistas. Estudos realizados pelo National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) mostram altos índices de contaminação com chumbo em pessoas que se expunham aos resíduos de tiro. (NIOSH, 2010) Assim, o uso de munições livres de metais pesados é um importante passo no tocante a problemas ambientais e de saúde ocupacional. (MARTINY et al., 2008)

2.1.3 MÉTODOS DE COLETA DE GSR

Várias técnicas de coleta de GSR são utilizadas por peritos. Dependendo do método de análise e do local de coleta, como também do tipo de arma utilizada, é possível escolher qual/quais métodos que melhor se adequa no processo. Dentre os métodos mais utilizados são os cotonetes (swabs) com uma solução de ácido nítrico a 5%, ou uma solução de 2% de EDTA para Absorção Atômica (AA)

e plasma indutivamente acoplado (ICP) e fitas adesivas adesivas em *stubs* para microscopia electrónica de varrimento (MEV).

Estes métodos são geralmente usados para coletar partículas das mãos, rosto e outras superfícies incluindo roupas, interior de veículos, e em áreas próximas da descarga de arma de fogo. São também utilizados para recolher partículas das narinas e orelhas de indivíduos suspeitos de envolvimento no cumprimento de uma arma de fogo. Não há uma regra a respeito do local da coleta de GSR, entretanto tradicionalmente ficam restritas ao atirador, ou mais especificamente, as mãos do atirador, que é a região de maior probabilidade de se encontrar GSR. A mão do atirador pode ser dividida em algumas partes como, o dorso, a palma, a pinça-palmar, e a pinça-dorsal como mostra a Figura 5. Estas são as regiões mais usadas para coletar GSR (A.J. SCHWOEBLE, 2000; LUCENA, 2012).

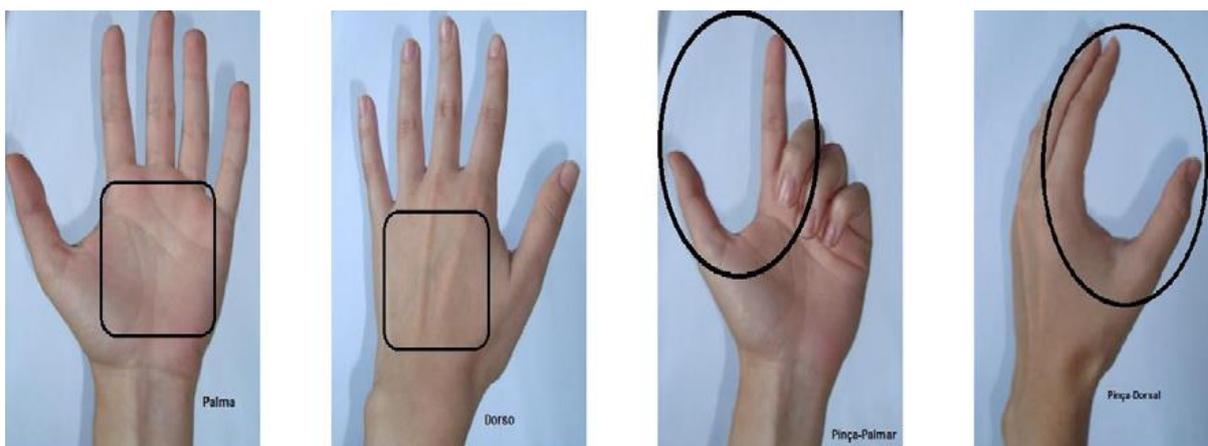


Figura 5 - As regiões da mão do atirador com maior probabilidade de se encontrar resíduos de tiro: palma, dorso, pinça palmar e pinça dorsal, respectivamente. (TOCAIA DOS REIS et al., 2004)

2.2 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS PARA IDENTIFICAÇÃO DE GSR

A massa gasosa produzida pela deflagração de uma arma de fogo é formada por elementos metálicos, pólvora combusta e pólvora incombusta. O GSR inorgânico (IGSR) se caracteriza pela identificação dos elementos metálicos, principalmente dos metais Sb, Ba e Pb. Para o GSR orgânico (OGSR), as análises são baseadas na caracterização e identificação de subprodutos da composição da pólvora e de aditivos. No entanto, a grande maioria dos trabalhos produzidos nesta área abordam a caracterização de IGSR. Porém com a

utilização de munições ambientais no qual não há presença de metais pesados, a análise de resíduo de tiro orgânico (OGSR) tem sido bastante estudada, além de alternativas de detecção de GSR, como a introdução de marcadores luminescentes. (LÓPEZ-LÓPEZ; DELGADO; GARCCÍA RUÍZ, 2012) Na sequência, são apresentadas de forma resumida as técnicas mais utilizadas na identificação de OGSR.

2.2.1 ESPECTROMETRIA DE MASSA (MS)

A espectrometria de massas é uma técnica analítica altamente sensível e seletiva, usada para detectar e quantificar elementos e/ou compostos e elucidar estruturas orgânicas.

Dentre os principais compostos presentes no OGSR estão aqueles oriundos da carga de projeção, que é composta essencialmente de pólvora e aditivos. A pólvora consiste basicamente em nitrocelulose (NC), nitroglicerina (NG) e nitroguanidina (NGU), e os aditivos que são compostos de estabilizantes, supressores de chamas, gelatinizantes, plastificantes, agentes de coberturas, entre outros (GONÇALO; REBOLEIRA, 2013) (TAUDTE et al., 2014).

Os compostos de interesse de OGSR estão em uma mistura complexa, portanto é necessário primeiro a separação para depois a detecção. A maioria dos sistemas de MS estão acoplados a cromatógrafos tanto gasoso (GC) como por líquido (GL), para facilitar esses processos de separação.

TAUDTE et al (TAUDTE et al., 2014) realizaram estudos iniciais para análise de OGSR utilizando MS acoplado a um cromatógrafo de gás. Os principais componentes observados em diferentes munições foram NG (nitroglicerina), 2,4-DNT (dinitrotolueno), DPA (difenilamina), e DBP (dibutilftlato) e pólvora combusta e incombusta. Porém, como esta técnica utiliza altas temperaturas, pode ocorrer degradação dos compostos orgânicos presentes no aditivo.

O crescimento do uso de MS em análise de OGSR é devido à diversas vantagens como, a não preparação prévia da amostra, como também oferecer diversas possibilidades de ionização, além de poder fazer acoplamento com outras técnicas como GC, LC entre outras. Os estudos mais recentes que tem apresentado boas respostas analítica para análise de OGSR, vem utilizando

fontes de ionização dupla em um analisador de triplo quadrupolo operado por espectrometria de massa (UNCETA et al., 2015), como também espectrometria de massa acoplado a cromatografia gasosa (MORAN; BELL, 2014).

2.2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica de espectroscopia vibracional semelhante ao infravermelho, porém o Raman baseia-se na diferença de polarizabilidade dos átomos e ligações analisadas, quanto que o infravermelho baseia-se na variação do momento de dipolo elétrico (NAKAMOTO; BROWN,).

Inicialmente a utilização de espectroscopia Raman na identificação de GSR foi direcionada mais para a análise de IGSR, tal como detectar a variedade de diferentes compostos, como BaCO_3 , PbO , PbSO_4 e óxidos de ferro (STICH et al., 1998). Os primeiros estudos com o objetivo de identificar a parte orgânica de GSR utilizando espectroscopia Raman foram realizados por LÓPEZ – LÓPEZ et al em 2013 (LÓPEZ-LÓPEZ; DELGADO; GARCÍA-RUIZ, 2013). O trabalho teve como objetivo diferenciar seis tipos de munições e comparar o espectro Raman do propelente de cada munição com a sua respectiva munição incombusta. Para isto foram realizados disparos em distâncias curtas em um alvo de pano. Os resultados revelaram que os espectros Raman do GSR, em comparação com o da pólvora incombusta, apresentam uma elevada similaridade, podendo assim o GSR ser rastreado de acordo com a munição estudada. Foram também analisadas substâncias que podem se confundir com partículas de GSR em uma cena de crime, como areia, sangue seco ou até mesmo tinta de caneta preta. Os resultados para estes testes mostraram que a técnica Raman também conseguiu fazer uma diferenciação entre o GSR e estes compostos.

Outro trabalho foi realizado nesta mesma área por BUENO et al (BUENO; LEDNEV, 2014a), no qual foi utilizado um conjunto de dados de treinamento para identificar as partículas de IGSR e OGSR empregando a técnica quimiométrica de análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA). Para isto foram realizadas coletas de GSR com uma fita dupla-face coletando tanto partículas de OGSR quanto de IGSR. Os resultados obtidos desse trabalho mostram que os espectros Raman entre a fita, IGSR e OGSR são diferentes e que com isso, utilizando o PLS-DA, é possível fazer um mapeamento das

partículas e classificar se elas são orgânicas ou inorgânicas. Com isto a espectroscopia Raman torna-se uma poderosa ferramenta da detecção de GSR tanto orgânico quanto inorgânico.

2.2.2.1 MARCADOR LUMINESCENTE DE GSR (LGSR)

O uso de um Marcador luminescente vem como uma alternativa de identificação de GSR. Estes marcadores consistem principalmente em uma estrutura metal-orgânico (MOF – Metal Organic Framework) ou óxido que apresenta uma alta fotoluminescência. Dependendo do metal utilizado na estrutura, ele apresentará cores diferentes quando iluminados por uma lâmpada UV e gera os chamados LGSR (luminescent GSR).

O primeiro trabalho propondo a introdução destes marcadores nas munições, foi realizado pelo grupo em 2009 que está em processo de patenteamento. Em 2011 o grupo publicou outro trabalho nesta área, o qual está baseado no estudo de duas redes metal-orgânica isosestruturais utilizando como ligante orgânico H₂DPA (Ácido 2,6-piridinodicarboxílico) e com diferentes íons Terras Raras (Európio ou Térbio). Cada marcador apresenta cores diferentes características dos íons utilizados: vermelho para compostos com íon Eu⁺³ e verde para compostos com íon Tb⁺³. As duas redes metal-orgânica foram testadas em quantidades diferentes de 4% e 10%, sendo visualizadas e caracterizadas nas duas quantidades utilizadas, e conseqüentemente afirmando a presença do marcador luminescente após o disparo (WEBER et al., 2011). Outro trabalho do mesmo grupo foi publicado em 2012 testando o mecanismo de Up-conversion, o qual utilizou o mesmo ligante do trabalho anterior porém em uma mesma rede metal-orgânica colocou dois íons metálicos (Érbio e o Térbio) em proporções estequiométricas diferentes, totalizando 5 tipos de marcadores diferentes. Foi proposto ainda no mesmo trabalho a realização da síntese em um sistema de micro-ondas diminuindo o tempo reacional dos materiais utilizados. Os resultados segundo o artigo, mostram que todos os marcadores sintetizados apresentaram luminescência após o disparo e que o processo de Up-conversion mostrou-se eficiente com alta emissão no verde, referente ao íon Tb⁺³ (WEBER et al., 2012). Em 2013 foi publicado outro trabalho utilizando aluminato de zinco dopado com íons lantanídeos, o qual também apresentou bom resultado tanto na

luminescência quanto na estabilidade química dos materiais sintetizados (LUCENA et al., 2013). Testes como estabilidade térmica e química, além do monitoramento da permanência desses marcadores em diversos lugares como roupa, mão, cabelo entre outros, foram realizados mostrando que os marcadores luminescentes são uma boa alternativa para o monitoramento e identificação de GSR (WEBER et al., 2014).

Outro trabalho publicado nesta área propõe o uso do complexo $[\text{Eu}(\text{PIC})_3(\text{NMK})_3]$ como marcador luminescente (DESTEFANI et al., 2014). Para isto os autores introduziram cinco diferentes quantidades de marcadores nas munições (2, 5, 10, 25 e 50mg) e utilizaram um revólver .38 da Tauros Handgun® no qual foram realizados tiros a uma distância de 50cm. Este marcador luminescente apresentou boa estabilidade química e térmica, como também foi possível sua visualização sob uma lâmpada UV (395 nm) nas concentrações mais baixas estudadas após os disparos. O trabalho focou também no uso da técnica espectrometria de massas de ressonância ciclôtrônica de íons com transformada de Fourier (FT-ICR MS) na caracterização deste material luminescente (DESTEFANI et al., 2014).

De acordo com os trabalhos mencionados acima pode-se observar que o uso de marcadores luminescentes para identificação de GSR tem se tornado cada vez mais promissor na área da química forense, o que o torna uma alternativa no processo pericial de uma cena de crime. É possível ainda fazer a codificação de diferentes munições pela cor ou por diferentes ligantes, como também se pode identificar o marcador e posteriormente fazer a localização do momento do disparo a partir do rastreamento do material luminescente com o auxílio de uma iluminação com uma lâmpada UV(354nm). Além disso, ele também permite a identificação de resíduos de tiro tanto de munições ambientais quanto de munições convencionais.

2.3 UTILIZAÇÃO DE IMAGEM HIPERESPECTRAL NA ANÁLISE FORENSE

A imagem hiperespectral (HSI) foi inicialmente desenvolvida para aplicação em sensoriamento remoto (EDELMAN et al., 2012), utilizando dados de imagens de satélites da terra e desde então tem encontrado aplicação como ferramenta de análise em diversas áreas. Além da biologia, farmácia, alimentos,

medicina, agricultura e astronomia, a HSI tem se mostrado uma ferramenta interessante no estudo de casos na ciência forense por ser uma análise rápida e não destrutiva (GOWEN et al., 2007).

Com isto os trabalhos utilizando HSI na área forense cresceu nos últimos anos, principalmente nas áreas de identificação de impressões digitais (EDELMAN et al., 2012); diferenciação entre manchas de sangue (SHIPPERT, 2003; EDELMAN et al., 2012); detecção de explosivos (FERNÁNDEZ DE LA OSSA; AMIGO; GARCÍA-RUIZ, 2014); como também falsificação de documentos (SILVA et al., 2014). Porém até o presente momento apenas um trabalho o qual utiliza imagiamento na identificação de resíduos de tiro foi encontrado. Este trabalho emprega microscopia na região do infravermelho médio com reflectância total atenuada (ATR) para diferenciação entre OGSR, IGSR e o substrato, utilizando regiões de impressões digitais vibracionais. Foram realizados tiros em um tecido de algodão, no qual os GSR depositados foram extraídos com uma fita dupla-face para posterior análise por ATR- IR. Os resultados demonstram que a técnica consegue diferenciar a fibra de algodão referente ao tecido, a fita crepe, o OGSR e o IGSR. Na imagem é possível observar com diferentes cores partículas de OGSR, IGSR, a fita dupla-face e a fibra de algodão (BUENO; LEDNEV, 2014b). No trabalho não foram empregadas técnicas quimiométricas para tratamento dos dados pois foi possível observar bandas características de cada um dos compostos avaliados e obter os mapas de distribuição a partir das intensidades dessas bandas.

CAPÍTULO III

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 METAL ORGÂNICO FRAMEWORK (MOF)

As MOFs pertencem a uma classe de polímeros de coordenação, que agrega três principais características: cristalinidade, alta porosidade e uma ligação forte entre a unidade orgânica e o centro metálico (DANTAS RAMOS; TANASE; ROTHENBERG, 2014). E isto depende do número de coordenação do metal e da quantidade de sítios de coordenação do ligante orgânico (TANNER, 2013). Selecionando cuidadosamente os componentes na construção do MOF e o método de síntese, pode-se obter estruturas com diferentes porosidades e com alta estabilidade térmica e química (FURUKAWA et al., 2013).

A flexibilidade das estruturas dos MOFs faz com que os materiais produzidos tenham aplicações em diversas áreas, tais como armazenamento de gás (VAN DE VOORDE et al., 2014), catálise (DANTAS RAMOS; TANASE; ROTHENBERG, 2014), materiais luminescentes (FURUKAWA et al., 2013) dentre outros.

A síntese das MOFs é relativamente simples, utilizando temperaturas amenas (a baixo de 200°C), e podendo ser conduzidos por sistemas em micro-ondas. Porém a maior dificuldade está em determinar qual o tipo de estrutura formada após a síntese, devido à variedade de compostos formados com a mesma topologia de rede cristalina formando uma série de compostos isoreticulares, como também modificando a combinação metal-ligante pode-se obter diferentes tipos estruturas, chamada de polimorfismo.

Diversos compostos orgânicos podem ser utilizados como ligantes nas estruturas de MOFs. Dentre eles se destacam as moléculas aromáticas policarboxiladas, bipyridinas, poliazoheterocíclicas (imidazol, triazol, tetrazol, pirimidina, pirazinas etc). A Figura 6 mostra alguns ligantes comumente utilizados na síntese de MOFs.

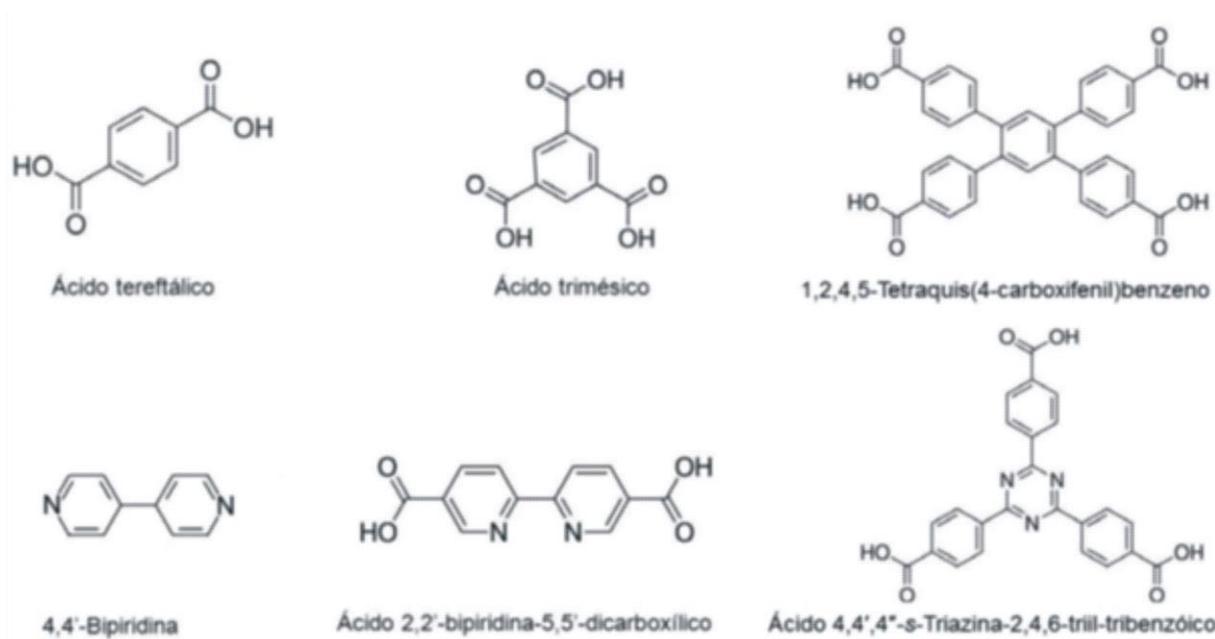


Figura 6: Alguns ligantes utilizados na síntese de MOFs.

3.1.1 Carboxilatos

Os carboxilatos são gerados pela desprotonação de ácidos carboxílicos e podem formar fortes compostos com caráter iônico com os íons Ln (III), formando um composto estável. Estes ligantes podem formar diversos modos de coordenação, devido à flexibilidade estrutural desses ligantes (QU et al., 2005; SCHNEEMANN et al., 2014).

Os ligantes carboxilatos estudados neste trabalho foram o ácido tereftálico (ácido 1,4 benzenodicarboxílico, H₂BDC), ácido trimésico (1,3,5 benzenotricarboxílico, H₃BTC) e ácido dipiconílico (2,6 dicarboxílico, DPA – C₇H₅NO₄). Suas estruturas químicas estão representadas na Figura 7. Alguns trabalhos já publicados como também outros trabalhos ainda em andamento mostram que estes ligantes são química e termicamente estáveis.

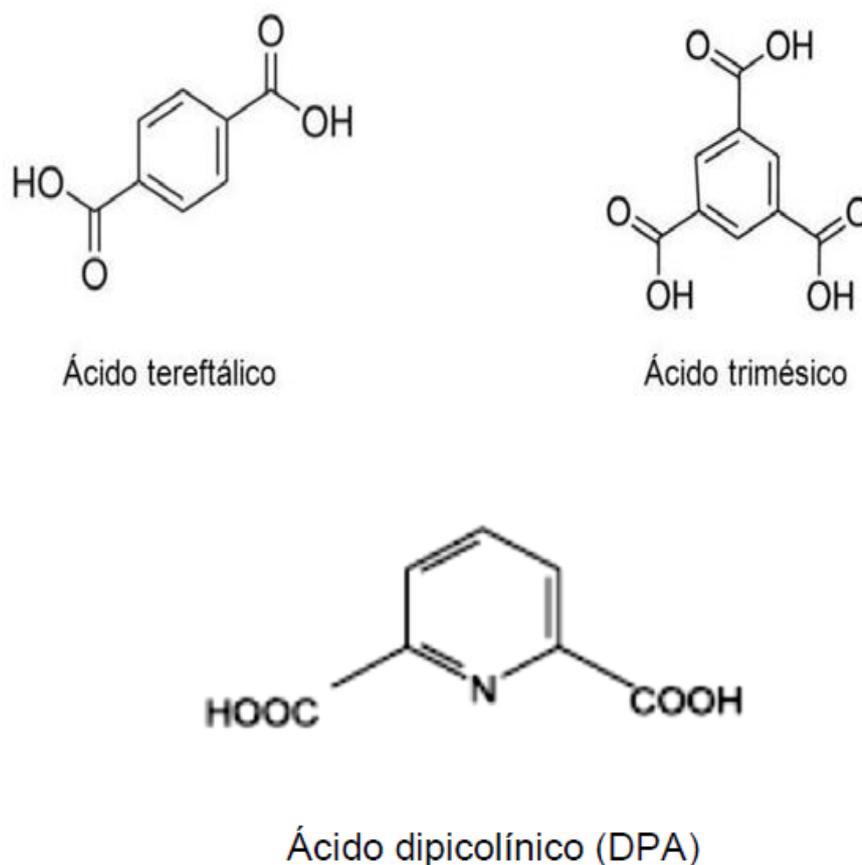


Figura 7: Representação estrutural dos ligantes utilizados.

3.2 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

A espectroscopia no vibracional na região do infravermelho (IR – *infrared*) é uma técnica de absorção molecular no qual consiste em um feixe de luz na região do infravermelho, o qual ao incidir sobre uma substância pode ser absorvido, provocando uma variação na amplitude de movimento. (SKOOG, 2014). A radiação IR geralmente não tem energia suficiente para causar transições eletrônicas, mas pode induzir transições nos estados vibracionais e rotacionais. Para que isso ocorra o momento dipolo elétrico da molécula deve se alterar durante o processo de vibração devido aos diferentes estiramentos e deformações (Figura 8), com isso permite com que haja interação entre o campo eletromagnético da radiação IR e o sistema molecular, o qual sofre uma mudança vibracional em virtude dessa absorção.

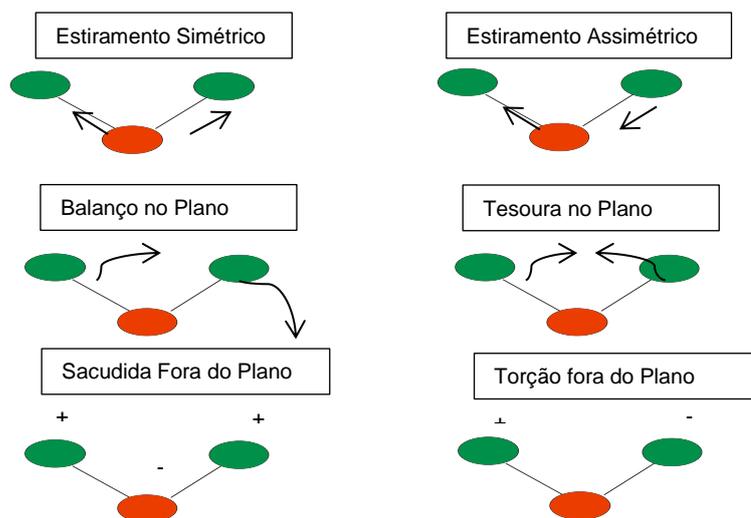


Figura 08: Resumo dos principais modos vibracionais (SKOOG, 2014).

O espectro de IR compreende uma região entre 13000 cm^{-1} à 10 cm^{-1} que está dividido em três regiões: infravermelho distante (FIR – *Far Infrared*, $400 - 10\text{ cm}^{-1}$), infravermelho médio (MIR – *Middle Infrared*, $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$), e infravermelho próximo (NIR – *Near Infrared*, $13000 - 4000\text{ cm}^{-1}$).

A região do NIR apresenta bandas de combinação e sobretons de transições fundamentais. Devido aos sinais largos e sobrepostos, é difícil uma análise direta para a identificação das estruturas químicas. Os métodos analíticos que utilizam essa região necessitam, em geral, de técnicas quimiométricas para se obter informações quantitativas e qualitativas das amostras.

Os espectros NIR são obtidos em geral por transmitância, transfectância ou reflectância difusa (PASQUINI, 2003). A reflectância difusa, a qual foi utilizada neste trabalho, é um modo de medida característico para análises de sólidos empregando a espectroscopia NIR. Uma série de teorias foram propostas para explicar esse fenômeno, entretanto a mais utilizada foi proposta por Kubelka e Munk, a qual assume que a radiação que incide sobre o meio dispersante sofre um processo de absorção e dispersão, simultaneamente. Com isso, a radiação refletida pode ser descrita em função de absorção (K_a), dispersão (s) e (R_∞) reflectância absoluta da amostra de acordo com a equação 1.

$$f(R_\infty) = \frac{(1-R)^2}{2R_\infty} = \frac{K_a}{s} \quad (1)$$

Podemos escrever também esta equação em função da concentração do analito absorvente (c), segundo a equação 2.

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R)^2}{2R_{\infty}} = \frac{K_a}{s} = \frac{ac}{s} \quad (2)$$

Entretanto na prática utiliza-se (R) reflectância relativa ao invés de R_{∞} , a qual é a relação entre as intensidades de luz refletida pela amostra e por um padrão. Este padrão é uma amostra sólida estável com reflectância absoluta elevada e relativamente constante na região NIR. Com isso o gráfico em função da concentração é uma linha reta com coeficiente angular a/s (OSBORNE, 1981).

3.3 IMAGEM HIPERESPECTRAL (HSI)

O sistema de imagem espectral apresenta três principais classes dos quais são multiespectral, hiperespectral e ultraespectral. A principal diferença entre essas classes está relacionada ao número de imagens adquiridas por cada sistema. O sistema de HSI obtêm imagens com comprimento de onda contínuo com uma resolução menor que 10nm e adquire dezenas e centenas imagens, onde cada pixel da HSI apresenta um espectro de comprimento de onda contínuo. No sistema de imagem multiespectral apresenta uma resolução espectral maior que 10nm, apresenta uma quantidade de número de bandas menor que a HSI e adquire de 3 à 20 imagens, cada pixel não correspondem à um espectro contínuo como no sistema hiperespectral e a velocidade de aquisição é mais rápido. Já o sistema de imagem ultraespectral apresenta um sistema semelhante à HSI apresentando apenas uma quantidade maior de imagem fazendo com que apresente uma resolução espectral melhor que a HSI (WU; SUN, 2013). Neste trabalho foi utilizado a HSI pela presença do equipamento no laboratório de colaboradores.

As HSI permitem a obtenção de informações espaciais e espectrais sobre superfícies de amostras. O conhecimento da distribuição espacial é importante para investigar às propriedades gerais de amostras, tais como a heterogeneidade das formulações farmacêuticas ou alimentos. É também especialmente relevante para as amostras biológicas, em que a morfologia e

distribuição dos elementos biológicos ou tecidos, ajudam no diagnóstico de patologias ou compreensão dos sistemas biológicos (PIQUERAS et al., 2013).

HSI podem ser obtidas empregando diferentes técnicas espectroscópicas, como por exemplo, ultravioleta (UV), visível (Vis), infravermelho próximo (NIR) e infravermelho médio (IR) e Raman. As principais vantagens dos métodos que empregam a imagem hiperespectral, particularmente na região NIR, incluem a velocidade de aquisição de dados, não destruição de vestígios, não tem a necessidade de preparação prévia de amostras, e a capacidade visualização espacial da composição das amostras (ELMASRY et al., 2007).

A representação gráfica da HSI é chamado de cubo hiperespectral, no qual consiste em um arranjo tridimensional contendo informação espacial nas coordenadas x e y e informações espectrais na coordenada λ , como demonstrado na figura 9.

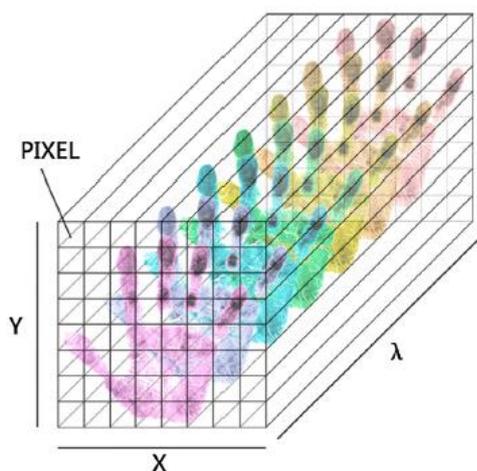


Figura 9: Representação da imagem hiperespectral (FERNÁNDEZ DE LA OSSA; AMIGO; GARCÍA-RUIZ, 2014).

3.4 ANÁLISE MULTVARIADA DE IMAGEM

Para realizar a análise da imagem gerada, é necessário desdobrar o hipercubo e transformá-lo em uma matriz de dados (Figura 10). Após o desdobramento, técnicas quimiométricas de análise multivariada podem ser empregadas.

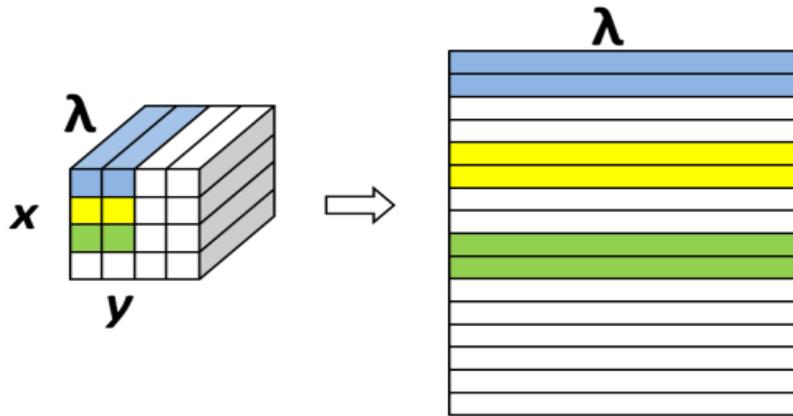


Figura 10: Desdobramento do hiper-cubo.(MARÇO et al., 2014)

Para que se obtenham as informações desejadas no final do processo é necessário submeter os dados a um pré-processamento, que irá eliminar efeitos indesejáveis e que possam distorcer a resposta final. Os pré-processamento podem ser divididos em espacial e espectral como esquematizado no gráfico 1. (VIDAL; AMIGO, 2012)

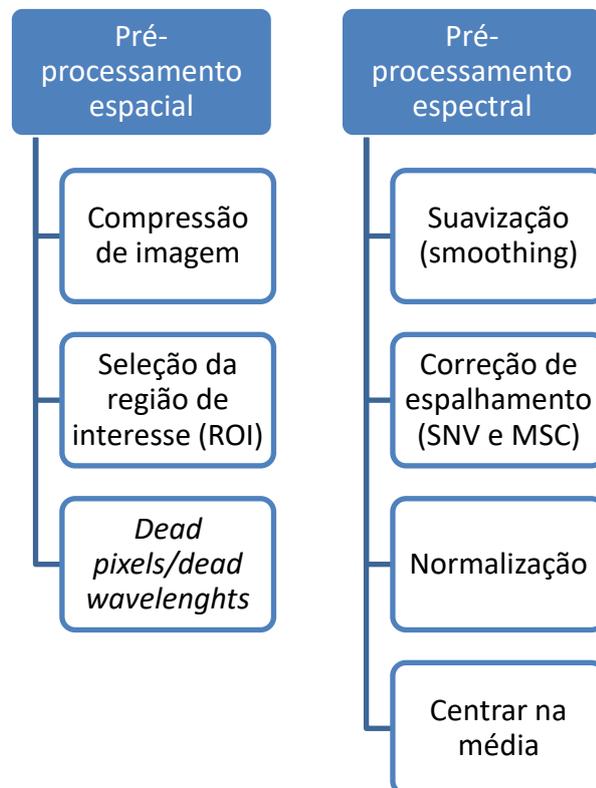


Gráfico 1: Fluxograma ilustrando os pré-processamentos mais utilizados para análise de imagens hiperespectrais na região do infravermelho

Depois do processo de pré-tratamento dos dados, aplicam-se então as técnicas quimiométricas para que possam ser extraídas as informações desejadas. A Análise Multivariada de Imagens (MIA) corresponde a um grande número de métodos quimiométricos que são utilizados na interpretação de dados. De acordo com os objetivos do estudo, diferentes métodos podem ser utilizados, dentre os mais comuns são classificação, calibração multivariada, processamento de sinais analíticos, entre outros. Neste trabalho foram utilizadas a análise discriminante por mínimos quadrados parciais e a resolução multivariada de curvas para identificar os pixels que contém a MOF sob estudo. (VICINI; ADRIANO; SOUZA, 2005)

3.4.1 ANÁLISE DISCRIMINANTE POR REGRESSÃO DOS MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS – DA - *Partial Least Squares – Discriminant Analysis*)

O PLS-DA é uma técnica de classificação que pode ser utilizada para identificar a presença ou não de um componente em uma amostra. Para isto o método procura explicar a maior correlação entre duas matrizes X (espectros) e Y (matriz que contém informação sobre a classe a qual pertence cada amostra ou pixel, no caso de imagens), através das variáveis latentes.

O PLS vai decompor as matrizes X e Y em matrizes de scores (T e U) e em matrizes de pesos (P e Q), e constrói uma relação entre U e T. (Equação 4, 5, 6): (DAMASCENO et al., 2015)

$$X = TPt + E \quad (4)$$

$$Y = UQt + F \quad (5)$$

$$U = TW \quad (6)$$

Y será uma matriz binária apresentando apenas 0 e 1, no qual cada coluna estará relacionada com uma das classes que compõe o conjunto de dados, como ilustrado na figura 11. O valor “um” é atribuído quando a amostra/píxel pertence a classe, e o valor zero quando não pertence a classe sob

investigação. Na etapa de previsão, os valores de Y previstos irão determinar em que classe a amostra/pixel irá pertencer. Para isto é determinado um valor limite para esta classificação como demonstrado na figura 12.

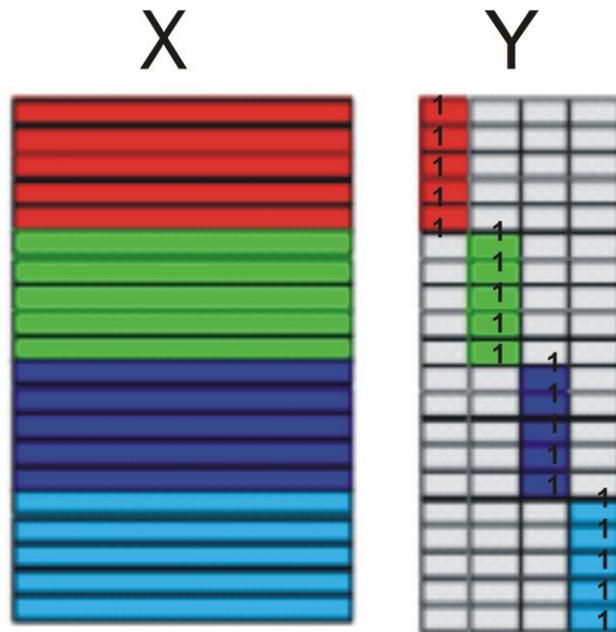


Figura 11: Construção de um modelo PLS-DA.(SMITH, 2012)

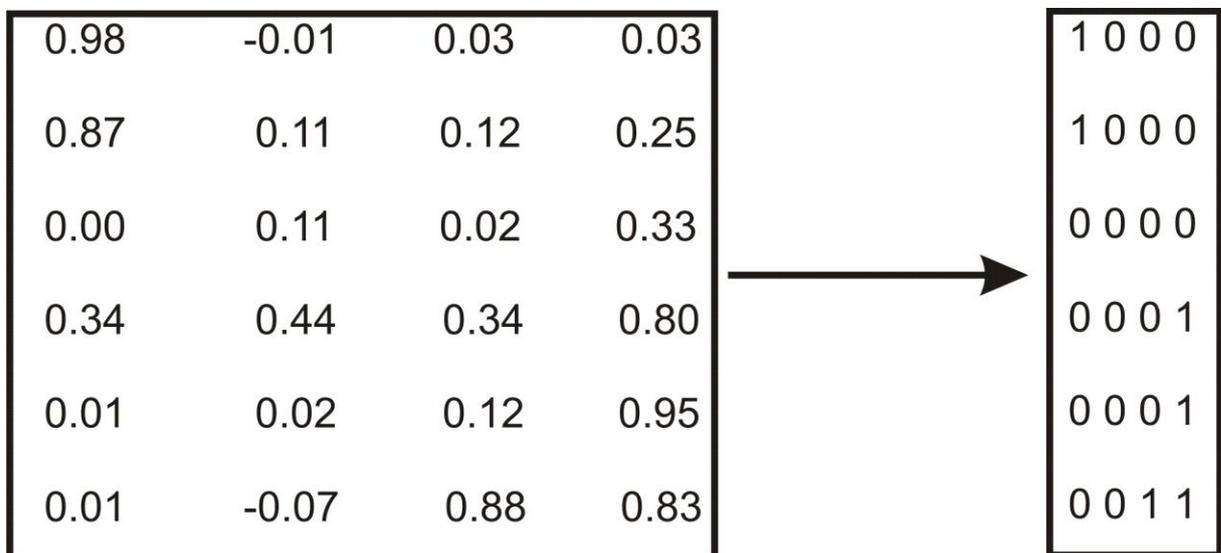


Figura 12: Esquema de classificação utilizando um limiar de 0.8.

3.4.2 RESOLUÇÃO MULTIVARIADA DE CURVAS COM MÍNIMOS QUADRADOS ALTERNANTES (MCR-ALS – *Multivariate Curve Resolution with Alternating Least - Squares*)

Este método tem como objetivo resolver misturas de sinais analíticos, recuperando valores de concentração relativa e os espectros puros relacionados às concentrações observadas, partindo de uma matriz de dados com valores de variáveis conhecidas, como espectros de infravermelho.

O MCR procura decompor a matriz de dados no produto de duas matrizes, representados pela equação 7. No qual D é a matriz dos dados espectrais, C é a matriz de concentração relativa, S é matriz de espectros puros de cada componente da amostra e E a matriz dos resíduos. (MARÇO et al., 2014)

$$D=CS^T + E \quad (7)$$

O algoritmo dos mínimos quadrados alternantes é um método iterativo que faz a decomposição descrita na Equação 7, e que se inicia usando a matriz de dados original D e estimativas iniciais de C ou S. Para imagens normalmente se utilizam estimativas iniciais de S. As seguintes etapas são seguidas:

1. Definição do número de compostos que constituem a imagem D
2. Geração das estimativas iniciais (por exemplo, S^T).
3. Dados **D** e S^T , cálculo de **C**, **sob restrições**.
4. Dados **D** e **C**, cálculo de S^T , sob restrições.
5. Reprodução de **D pelo produto de C e S^T** .
6. Retorna a etapa 3 até se obter convergência.

Tanto o número de interações quanto o critério de convergência são predefinidos. No fim da interação são gerados valores que fornecem informações sobre a qualidade do modelo, tais como a percentagem de falta de ajuste (%LOF - *lack off it*) e a percentagem de variância explicada (R^2). São desejados baixos valores de LOF e valores próximos de 1 para R^2 . (JAUMOT et al., 2005)

Além das estimativas iniciais, a aplicação de restrições pode introduzir conhecimento prévio ao algoritmo sobre C ou S. As restrições mais utilizadas são

a não -negatividade para a concentração e/ou espectro, uni-modalidade, *fechamento*, modelos pré-definidos e igualdade ligadas a seletividade.

Além das estimativas iniciais a aplicação de restrições faz com o modelo possa obter melhores resultados. As restrições mais utilizadas são a não -negatividade para a concentração e/ou espectro, uni-modalidade, fechamento, modelos pré-definidos e igualdade ligadas a seletividade são utilizados. Porém como foi chamado atenção no pré-processamento, é necessário utilizar as restrições adequadas para que possa obter resultados satisfatórios.(MARÇO et al., 2014)

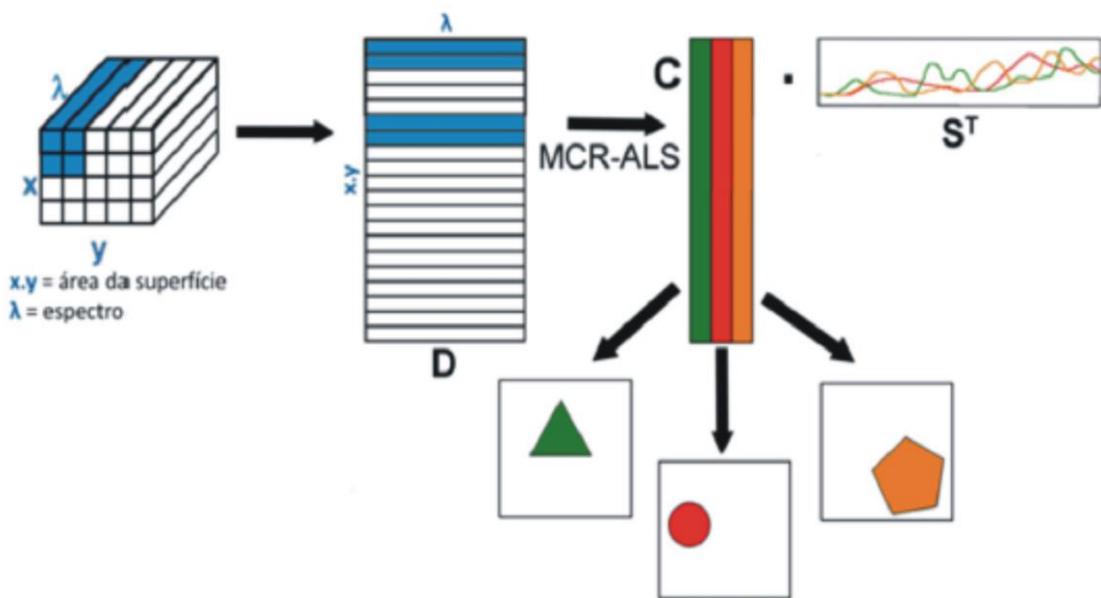


Figura 13: Esquema do modelo de MCR-ALS.(MARÇO et al., 2014)

CAPÍTULO IV

4 MATERIAL E MÉTODO

O trabalho consiste em três etapas: a primeira está baseada na síntese e caracterização dos polímeros de coordenação; a segunda etapa está focada no processo de introdução do marcador à pólvora e na coleta de GSR e a terceira e última etapa consiste na identificação de GSR utilizando imagem hiperespectral na região do infravermelho próximo e métodos quimiométricos.

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MARCADORES

4.1.1 EuDPA

A metodologia utilizada seguiu os procedimentos descritos por (WEBER et al., 2012). A síntese foi conduzida em um micro-ondas, no qual a mistura de (0,7mmol) H₂DPA, (0,35mmol) de Eu(NO₃)₃ · 6H₂O e 5 ml de H₂O em um reator de 10ml, foi aquecida por 10 min à 160°C, sob agitação. O material sintetizado foi lavado com água e seco à temperatura ambiente.

4.1.2 EuBDC

A metodologia foi adaptada de (REINEKE et al., 1999). Em um reator de teflon de 25ml, uma mistura de 1mmol de Eu(NO₃)₃ · 6H₂O, 0,5mmol de Na₂BDC e 14ml de água, a reação foi aquecida à 120°C por três dias em uma estufa. O material sintetizado foi lavado com água e seco em uma estufa por 1 dia à 40°C.

4.1.3 EuBTC

Em um reator para micro-ondas de 10ml, foi adicionada 0,7mmol de Eu(NO₃)₃ · 6H₂O, 0,7mmol de H₃BTC e 5ml de água, foi aquecida à 150°C por 20min sob agitação. O material sintetizado foi lavado com água e seco à temperatura ambiente. (LIU et al., 2009)

4.1.4 DRX

Os padrões de difração foram medidos em um difratômetro de raios-X da Miniflex600 de marca Rigaku®, utilizando como parâmetros de intervalos de 2θ entre 10° e 80° com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de $5^\circ/\text{min}$. Os espectros foram adquiridos na Universidade de Brasília, sede Ceilândia.

4.1.5 LUMINESCENCIA

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos à temperatura ambiente em estado sólido em um fluorímetro Horiba Jobin Yvon modelo Fluorolog-3. O aparelho é equipado com um monocromador modelo FL-1039/40, com lâmpada de xenônio de 450 W, fotomultiplicadora Hamamatsu R928P e lâmpada pulsada de xênon de 150 W. As medidas foram feitas utilizando um suporte específico do equipamento que dispõe a amostra sob um ângulo de 45° em relação à luz incidente.

4.1.6 TESTE COM OS MACADORES GSR

Os experimentos foram realizados no Instituto Nacional de Criminalística em Brasília (INC - DF) sobre supervisão do Dr. Márcio Talhavinni. Inicialmente as munições foram abertas manualmente como auxílio do martelo de inércia, em seguida adicionou-se o marcador à pólvora numa quantidade de 6% (19,2 mg) de marcador por munição. Esta quantidade foi estabelecida com base em resultados prévios do grupo (WEBER et al., 2014), para que fosse possível ter uma grande quantidade de LGSR coletado após o disparo, para posteriormente fazer a análise por HSI-NIR causando a menor interferência possível no mecanismo de disparo e ciclagem da arma. Por fim a munição com a mistura da pólvora com marcador

seguiu para o processo de crimpagem como ilustra a Figura 14.

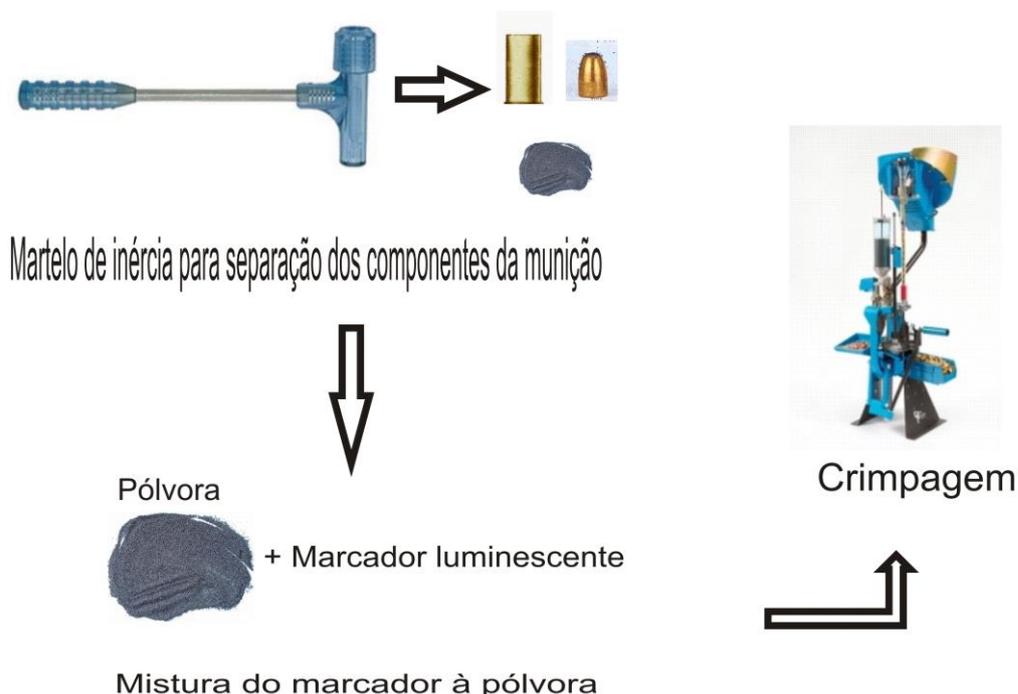


Figura 14: Procedimento de abertura, de inserção do marcador à pólvora e fechamento da munição, respectivamente.(LUCENA, 2012)

As munições utilizadas são do tipo calibre 9mm NTA (non toxic ammunition) da CBC, munições do tipo ambiental, ou seja, que possuem baixa concentração de metais pesados, utilizando duas pistolas GLOCK 17. Os tiros foram realizados no stand de tiros do Instituto Nacional de Criminalística em Brasília, na Polícia Federal, como mostra a Figura 15.

Foi realizada uma série de três disparos para cada MOF. Depois dos disparos realizados, o atirador foi levado ao equipamento VCS 40 onde foram observada a distribuição do LGSR nas mãos, arma e cartucho, e em seguida foram obtidas imagens sob a irradiação de luz ultravioleta com comprimento de onda de 254nm, a fim de confirmar a presença do marcador. A série de três disparos foi realizada uma vez por dia, sendo a arma limpa no fim de cada processo. A limpeza foi feita apenas com papel e óleo lubrificante.

Em seguida realizadas todas as coletas necessárias (arma, mão e cartucho) com o substrato escolhido (fita crepe, fita adesiva dupla face, fita de teflon, massa adesiva e fita adesiva condutora de carbono dupla face).

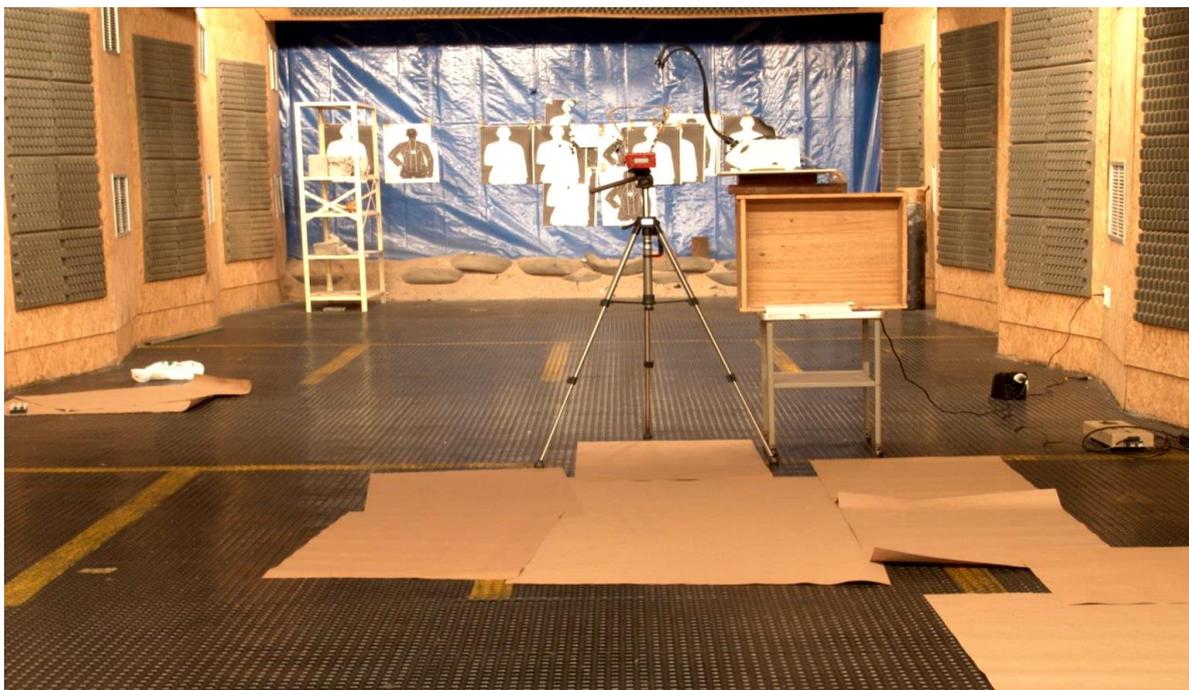


Figura 15: stand de tiros do instituto nacional de criminalística da policia federal

Para a coleta do LGSR foi utilizada o protocolo adotado pela Polícia Federal (WEBER et al., 2014) , utilizando um *stub* de aço coberto com uma fita adesiva, no qual esta fita pode ser de carbono, dupla face, massa adesiva, teflon e fita crepe. Após a coleta estes *stubs* foram analisados por MEV/EDS, VSC 6000 e HSI-NIR na região do infravermelho próximo, no qual os locais de coleta foram à mão de um atirador, arma e cartucho.

Foram utilizadas 5 fitas diferentes como substrato. Com cada fita foram coletados resíduos de três tipos de marcadores diferentes (EuDPA, EuBTC e EuBDC) em três lugares diferentes (arma, mão e cartucho), totalizando 45 amostras.

4.1.7 VSC

As análises de VSC (Video Spectral Comparator) foram realizadas no Instituto Nacional de criminalística da Polícia Federal em Brasília, supervisionada pelo Dr. Marcio Talhavini. Foram utilizados dois equipamentos: o VSC40 da marca da Foster & Freeman para realizar uma imagem dos locais onde estavam

depositados os marcadores, e o VSC 6000/HS da marca Foster & Freeman para obter os espectros de emissão dos marcadores nos *stubs*, com fonte de radiação ultravioleta em 254nm.

4.1.8 HSI – NIR e tratamento quimiométrico

Um conjunto de 60 *stubs* foram analisados. Destes, 45 *stubs* continham LGSR (MOF + GSR) no qual sendo 15 *stubs* com EuBDC, 15 *stubs* com EuBTC e 15 *stubs* com EuDPA, 5 *stubs* com substratos puros e 5 *stubs* com MOF sobre o substrato e 5 *stubs* GSR sobre os substratos. Cada um dos marcadores foram coletados com cinco substratos diferentes (fita condutora de carbono, fita crepe, fita dupla-face, massa adesiva, e fita teflon) e a coleta foi realizada em três locais diferentes (arma, cartucho e mão). A Imagem Hiperespectral na região do Infravermelho Próximo (HI - NIR) foi adquirida para cada amostra, utilizando o sistema de imagem química SisuCHEMA da Specim®. A faixa espectral utilizada foi de 928-2524 nm, onde as imagens foram adquiridas com macro-lentes e tamanho de pixel de 30x30 μm . O próprio equipamento realiza a calibração de iluminação, obtendo referências de claro e escuro. O número de pixels varia de imagem para imagem e a integridade das amostras foi completamente preservada durante toda a aquisição dos dados espectrais. As medidas foram realizadas sob supervisão do professor Dr. Célio Pasquini.

Para avaliação dos substratos e LGSRs foram adquiridas as imagens do substrato puro, substrato com GSR sem marcador, substrato com LGSR, MOF sobre o suporte de teflon (sem substrato) e MOF sobre os substratos. Em seguida foram realizados os seguintes testes:

- ✓ Para a imagem dos substratos puros e substrato com GSR sem marcador, foram realizados um corte no qual pudesse abranger a maior dimensão do substrato. Para o substrato com LGSR foi realizado um corte na imagem, em uma área do substrato que não contém o LGSR. Foi possível fazer este corte comparando as imagens adquiridas pelo VSC com as imagens geradas pelo equipamento HSI-NIR.

- ✓ Nas amostras de MOF sobre o suporte teflon e MOF sobre os substratos, foram realizados um corte na imagem onde continha apenas MOF.
- ✓ Em seguida foi realizado corte no início e no fim do espectro de todos os testes realizados acima, o qual apresentava apenas ruídos.
- ✓ Foi realizado em todas as imagens testadas uma correção tanto nos pixels (dead pixels) quanto no espectro (dead wavelenghts), para detectar se há algum pixel ou espectro anômalo
- ✓ Por fim foram realizados pré-processamentos em todas as imagens testadas. Para correção de espalhamento foi utilizado SNV (janelas de 7,11 e 15 pontos e polinômio de 2ª ordem) e MSC, e para suavização do espectro foi utilizado smoothing.

4.1.8.1 PLS-DA

Na construção dos modelos PLS-DA foram atribuídos valores “zero” para os pixels referentes à classe dos substratos. Para esta classe, foram testadas imagens dos substratos puros; substratos com GSR sem marcador; e um corte na imagem de um substrato com LGSR em uma região que não continha o marcador (visualizado pelas imagens adquiridas no VSC). Para a classe dos LGSRs foram atribuídos valores “um” para os pixels de imagens contendo cada MOF pura sobre o suporte teflon. Também foi testada imagem da MOF pura sobre o substrato.

Para selecionar o melhor substrato, foram avaliados os espectros da MOF e dos substratos, a aderência dos substratos o qual observa-se a presença e a quantidade de LGSR obtida durante a coleta, bem como os resultados dos modelos PLS-DA.

4.1.8.2 MCR-ALS (JAUMOT et al., 2005)

Para a construção do modelo MCR-ALS foi utilizado como ponto de partida o melhor substrato conforme os modelos PLS-DA, bem como o melhor pré-processamento observado anteriormente. Foi utilizado uma interface gráfica

criada por Anna de Juan e colaboradores para a análise de MCR-ALS (JAUMOT et al, 20105), no qual são introduzidos:

- Estimativas iniciais do substrato - os quais foram comparados os espectros médio das imagens do substrato puro com os do substrato com GSR sem marcador. Como estimativas iniciais do LGRS foram utilizados o espectro médio da imagem da MOF pura sobre o suporte de teflon, como também o espectro médio da imagem da MOF pura sobre o substrato.

- Restrições de não negatividade para concentração.

- Por fim foram realizados cálculos com e sem a matriz aumentada A matriz aumentada foi gerada adicionando à imagem do stub contendo LGRS, imagem da MOF pura. Para isto foram testados: o aumento de 50 e 100 vezes o espectro médio da MOF pura e adição de 120 espectros referente a matriz desdobrada da imagem MOF pura.

CAPÍTULO V

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão estão divididos em três etapas. A primeira parte está baseada na caracterização dos três marcadores luminescentes EuDPA, EuBTC e EuBDC. Na segunda etapa serão apresentados os resultados relacionados à coleta das amostras e avaliação dos diferentes substratos, avaliando a influência do substrato no processo de classificação por PLS - DA. Na última etapa, serão expostos os resultados obtidos por MCR – ALS referente ao melhor resultado observado na etapa anterior.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MOFS

As MOFs usadas como marcadores luminescentes de resíduo de tiro neste trabalho já foram descritas na literatura (WEBER et al., 2011; LUCENA et al., 2014; SERWY et al., 2014; LUCENA, 2015) . Esta etapa do trabalho teve como objetivo verificar se as amostras sintetizadas correspondem àquelas descritas na literatura e se assim se adequam ao uso como marcador luminescente de GSR.

A Figura 16 mostra os difratogramas de raios X em pó, referentes as MOFs sintetizadas comparando com o difratograma reportado na literatura. Observa-se que o composto EuBDC sintetizado apresentou alguns picos diferentes do difratograma do composto obtido pela metodologia seguida, isso provavelmente deve-se a presença de impurezas as quais não foram retiradas no processo de lavagem. Entretanto observa-se um perfil de picos semelhantes nos outros dois difratogramas, o qual pode-se inferir que o composto sintetizado é o mesmo proposto na referência utilizada.

Já com composto EuBTC observa-se um pequeno deslocamento com diferença de $0,17^\circ$ na região de menores ângulos, como também algumas pequenas diferenças no perfil de picos de baixa intensidades. Entretanto, também é possível dizer que trata-se da mesma fase cristalina. Para o composto EuDPA observa-se que a fase sintetizada não é a mesma do composto na referência utilizada. Apesar disto, o composto manteve-se bastante luminescente antes e após o disparo (como será mostrado a seguir). Por esta razão foi utilizado como marcador para GSR.

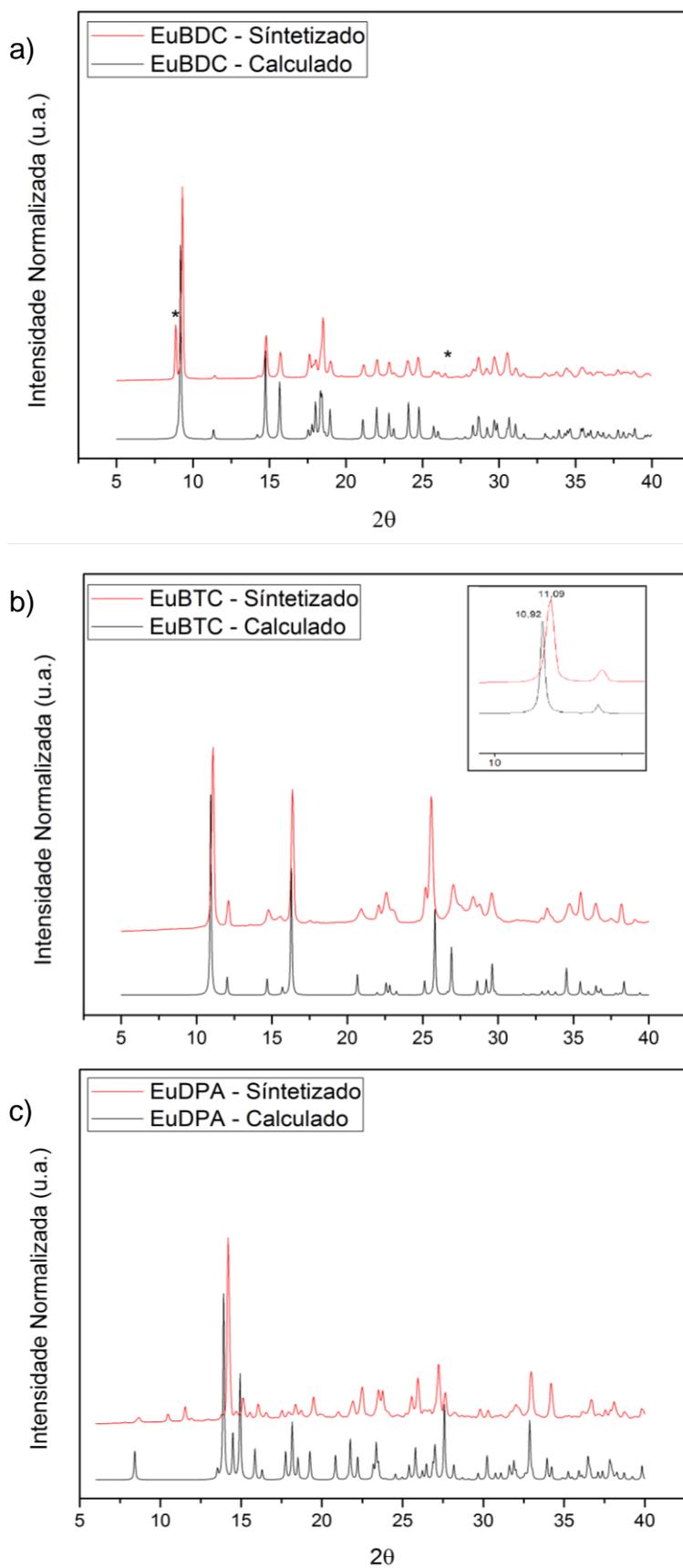


Figura 16: Difratoograma de raios-X de (a) EuBDC, (b) EuBTC e (c) EuDPA respectivamente.

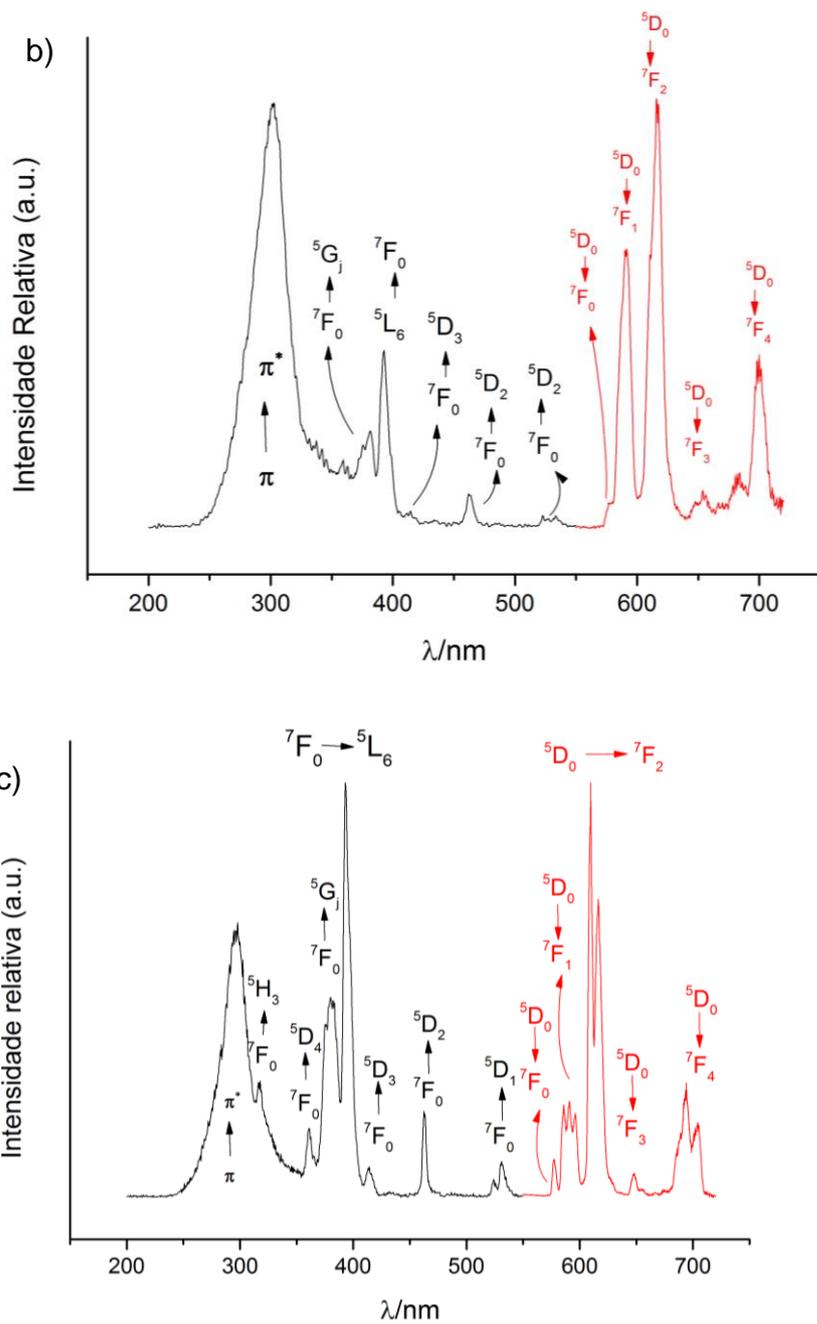


Figura 17: Espectros de excitação (Preto) e emissão (Vermelho) respectivamente do (a) EuBDC, (b) EuBTC e (c) EuDPA.

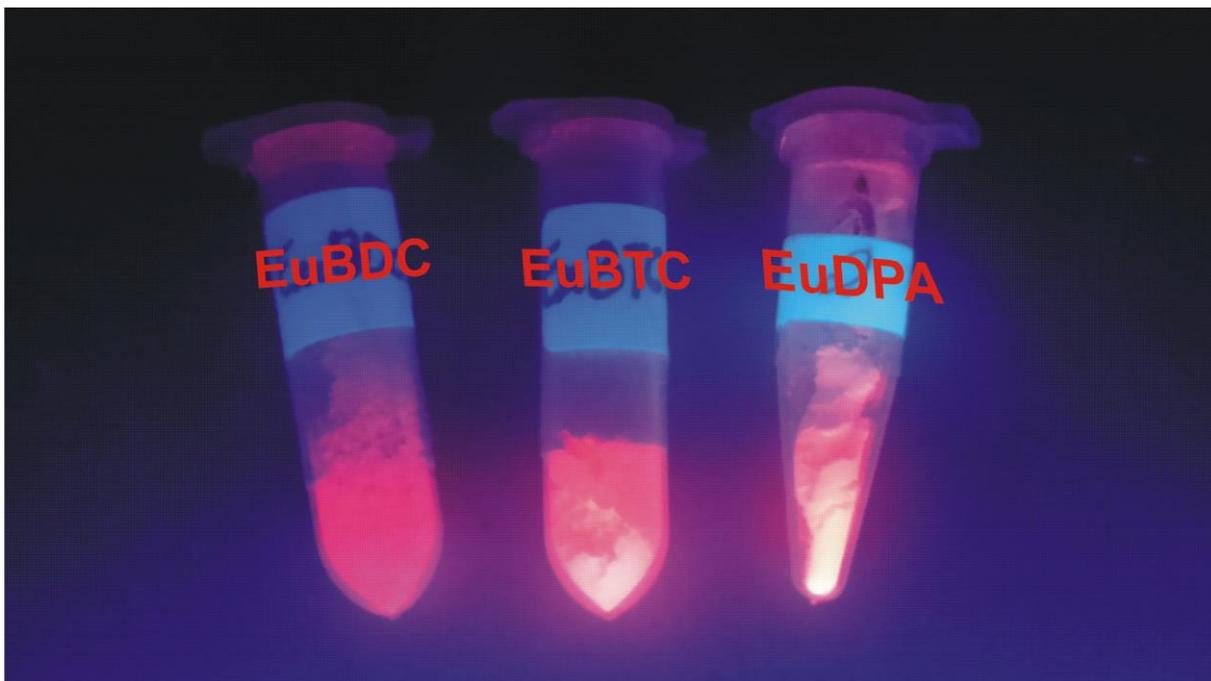


Figura 18: Amostras de EuBDC, EuBTC e EuDPA sobre iluminação da lâmpada UV em 254nm.

Como mostra na figura 18 todos os compostos sintetizados apresentam a cor vermelha sobre fonte de iluminação UV em 254nm, característica da amostra com íon Eu^{+3} .

A partir da análise estrutural e da luminescência das três MOFs, foi realizado a abertura das munições, no qual foi misturado os compostos à pólvora e em seguida realizado o fechamento das munições (Crimpagem). Com as munições prontas (MOF + PÓLVORA) foram realizados três tiros consecutivos com a mesma MOF e em seguida realizada a coleta de LGSR em três locais diferentes (arma, cartucho e mão) com o auxílio do VSC. Este procedimento foi repetido para cada substrato, no qual foi realizado um vez por dia para que a arma pudesse ser limpa e não acumular material de um procedimento para o outro. (LUCENA et al., 2013)

Como observado na figura 19 referente as imagem das MOFs sintetizadas EuBDC, EuBTC e EuDPA respectivamente, sob luz UV em 254nm, mostrando a luminescência vermelha das amostras, em cada local coletado. A imagem realizada por VSC mostra que as MOFs continuam apresentando luminescência após o disparo. O qual confirma a estabilidade térmica e química dos compostos utilizados baseados em trabalhos anteriores.(LUCENA et al., 2014)

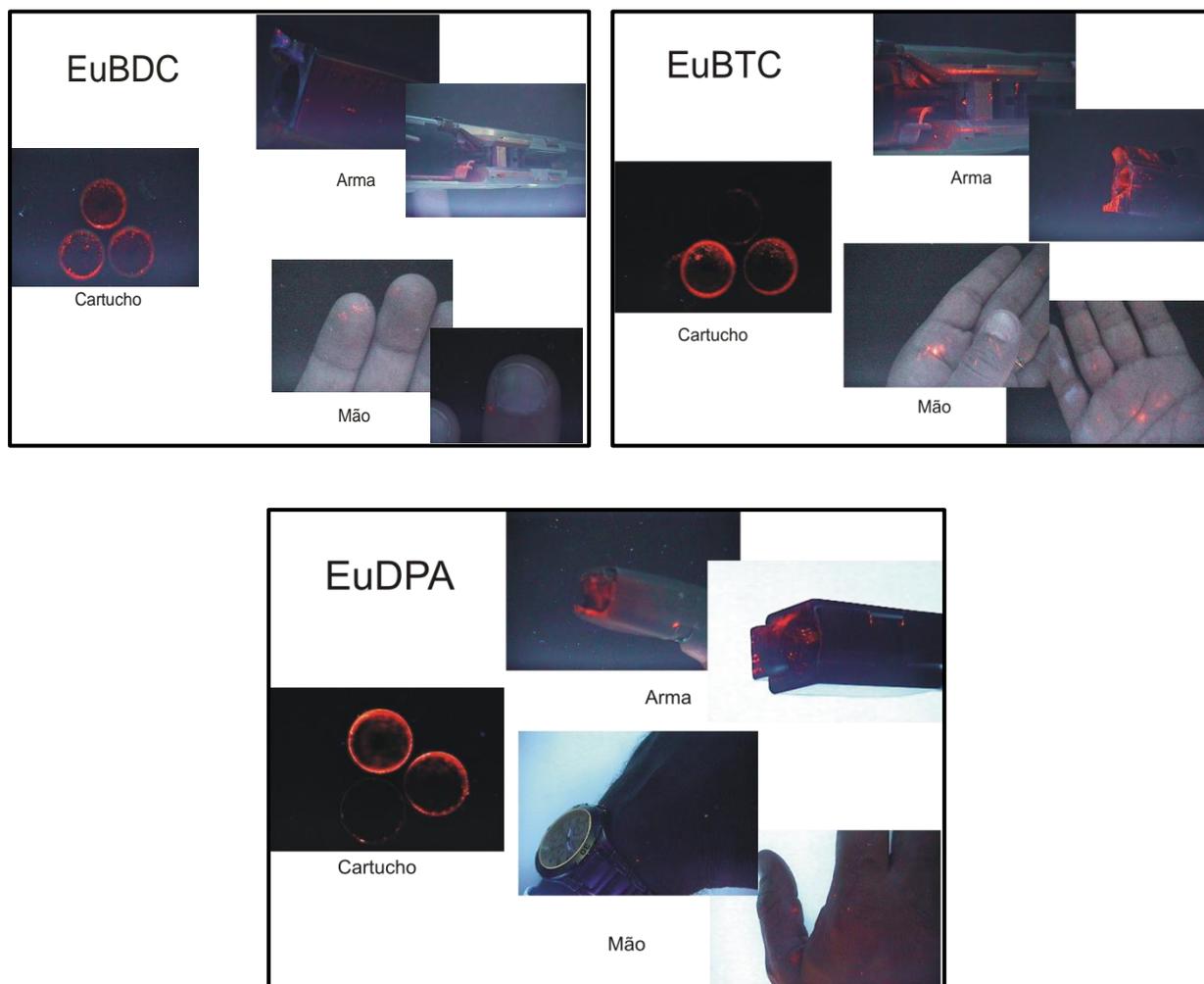


Figura 19: Imagens adquiridas por VSC nas mãos, cartuchos e arma depois do disparo das MOFs EuDDC, EuBTC e EuDPA.

Uma vez confirmada o bom desempenho como marcador luminescente de GSR, as amostras coletadas de LGSR foram avaliadas por HSI-NIR, que é o foco deste trabalho

5.2 AVALIAÇÃO DOS SUBSTRATOS UTILIZADOS

A primeira etapa foi a avaliação da potencialidade de HSI-NIR para identificar partículas de LGSR, selecionando o melhor substrato de coleta para essa técnica. Sabe-se que o substrato fita de carbono é utilizado usualmente pela polícia no processo de coleta de GSR pois este substrato utilizado na análise de GSR por MEV/EDS. Entretanto, observa-se que o espectro da fita de carbono na região do infravermelho próximo, apresenta altos valores de reflectância e pode

fazer com que haja perda de informações em relação as MOFs. Com isso foi estudado outros substratos que podem ser candidatos na coleta de LGSR. Na Figura 20 estão apresentados os espectros médios de cada imagem dos substratos avaliados (Figura 20)

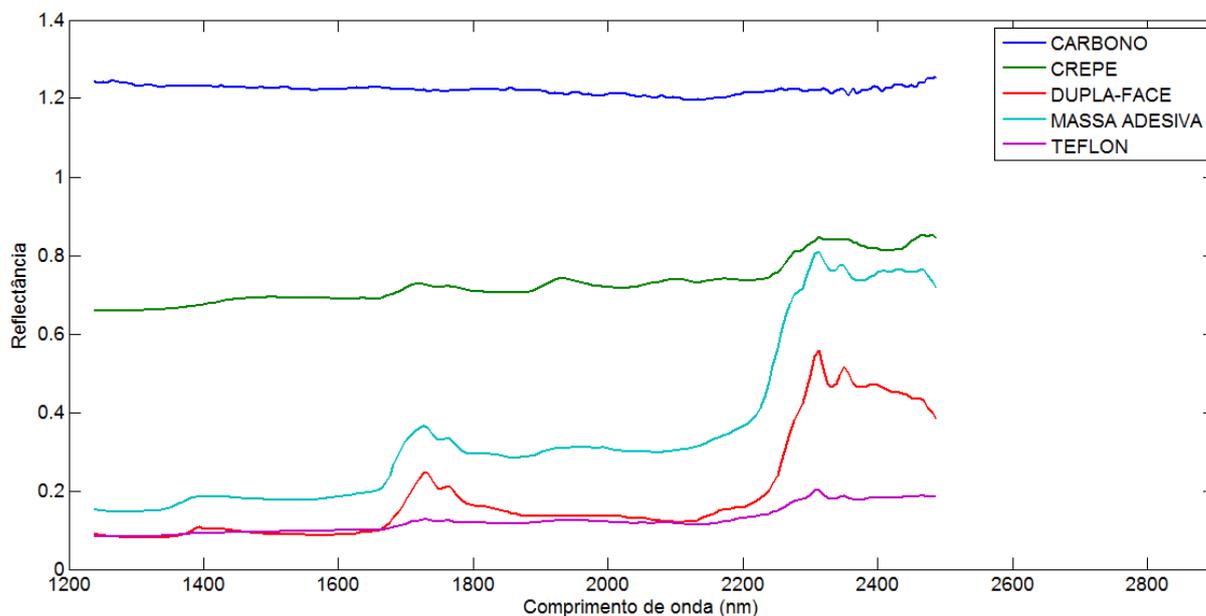


Figura 20: Espectros médios obtidos por imagens da fita do carbono (azul), fita crepe (verde), fita dupla-face (vermelho), massa adesiva (azul claro) e fita teflon (roxa).

A Figura 21 mostra os espectros de cada substrato e MOF pre-processados com , SNV e suavização (janela de 7 pontos e polinômio de 2 ordem). Observa-se que os espectros da fita dupla-face, fita crepe e massa adesiva apresentam uma banda larga na região entre 2300 à 2400 nm podendo influenciar na perda de informação nesta área do espectro em relação aos espectros das MOFs EuBDC e EuBTC. Por outro lado, as regiões espectrais entre 1800nm e 2000nm são relativamente livre de bandas, no caso das fitas dupla face e massa adesiva.

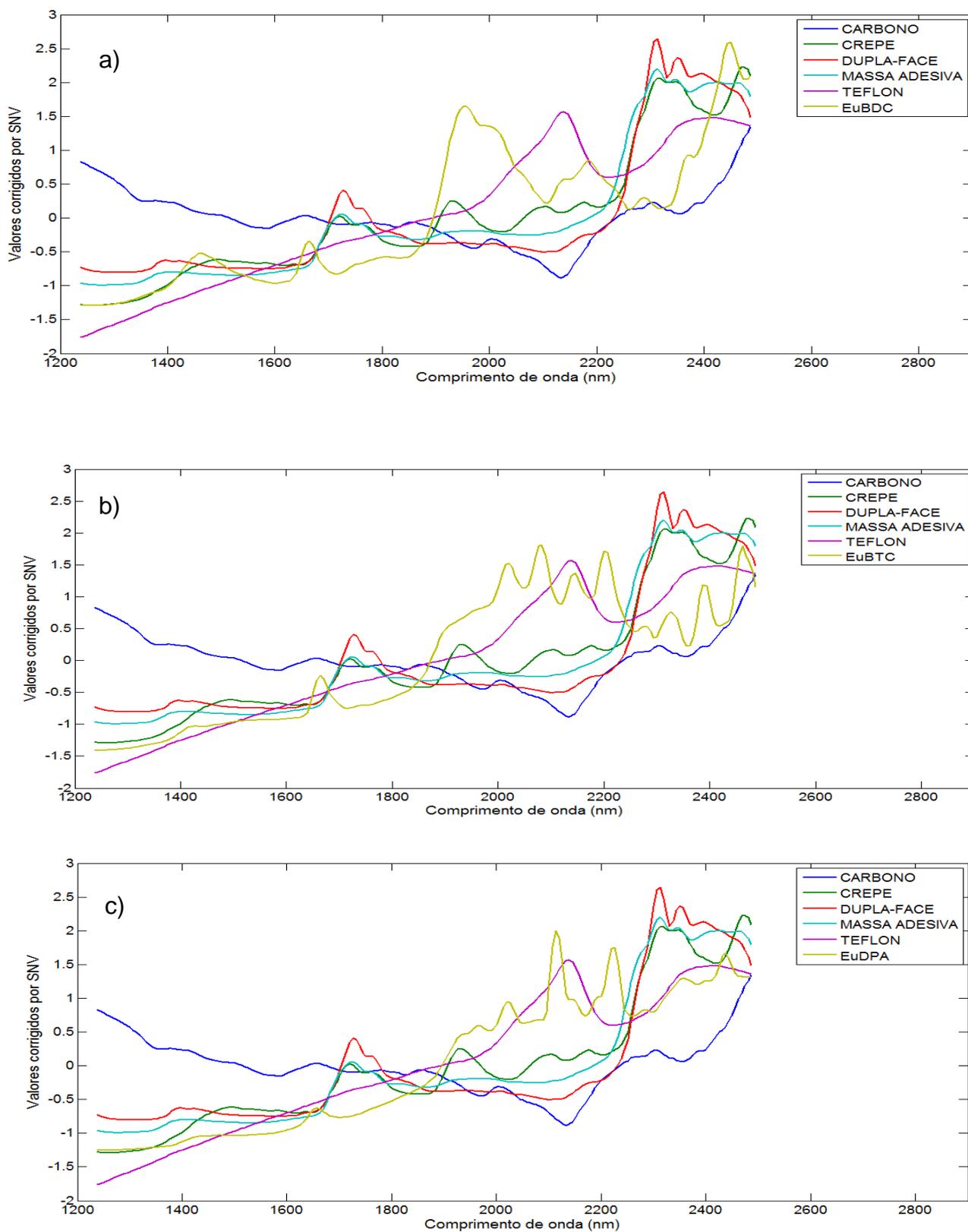


Figura 21: Espectros médios pré-processados com SNV e smoothing para os substratos fita condutora de carbono, fita crepe, fita dupla-face, massa adesiva e fita teflon em relação (a) EuBDC, (b) EuBTC e (c) EuDPA.

Além da análise dos espectros, também foi avaliada a influência da aderência dos LGSR no processo de coleta por cada substrato. A figura 22 mostra a luminescência do LGSR da MOF EuDPA coletados nos diferentes substratos. Observa-se visualmente que além da presença de LGSR vê-se também a quantidade de LGSR em todas as fitas, indicando se houve boa aderência ou não. Dentre os substratos testados vê-se que fita teflon não apresentou boa aderência sendo observado na figura 22. Este substrato foi portanto, excluído das análises posteriores.

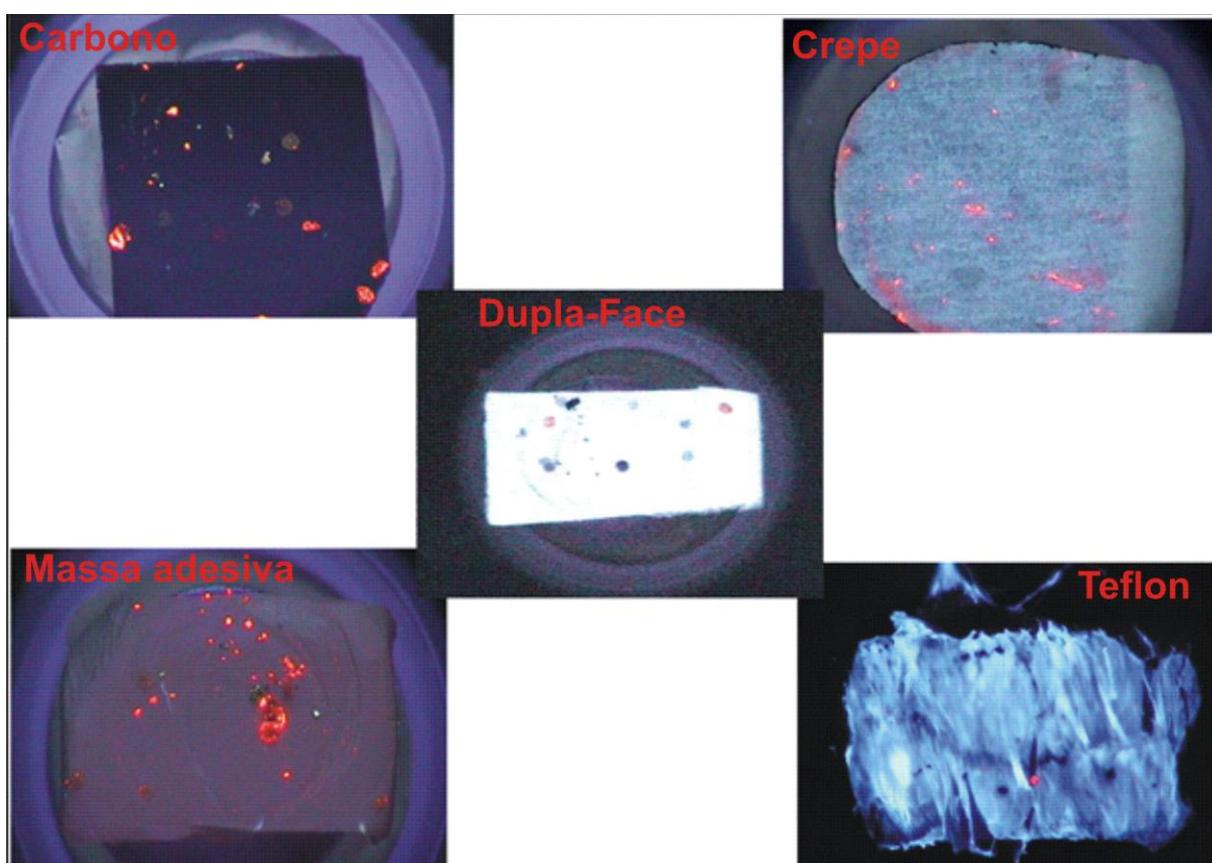


Figura 22: Luminescência observada pelo LGSR (EuDPA) coletado em cada substrato.

Os substratos também foram avaliados através da construção de modelos PLS-DA para identificar a presença de LGSR. Foram avaliados as imagens do substrato com a MOF e substratos com GSR sem marcador. Para previsão são apresentadas apenas as imagens da MOF (EuDPA) dos stubs coletados no cartucho. Todas as MOFs e os stubs coletados na arma e na mão apresentaram resultados semelhantes.

Os pré-processamentos SNV e MSC apresentaram resultados semelhantes. Aqui são mostrados apenas os resultados utilizando SNV e Smoothing (com janela de 7 pontos e polinômio de 2ª ordem). Para construção dos modelos, foi criada uma matriz binária com valores “um” para os pixels referentes a MOF e valores “zero” para pixels referentes ao substrato. Na etapa de previsão, cada imagem do stub (conjunto de substrato + LGSR) foi cortada em uma região de interesse e realizado o desdobramento e o mesmo pré-processamento feito nas MOFs e nos substratos dos testes acima. Através do gráfico de previsão por pixels (Figura 23), observa-se que a fita crepe é o substrato que apresenta os melhores resultados. Analisando as outras fitas observa-se que os modelos construídos com a fita de carbono e dupla-face não conseguiram identificar qual pixel é referente ao LGSR e qual pixel é referente ao substrato. Já o modelo com massa adesiva, mostra muitos pixels com valores previstos.

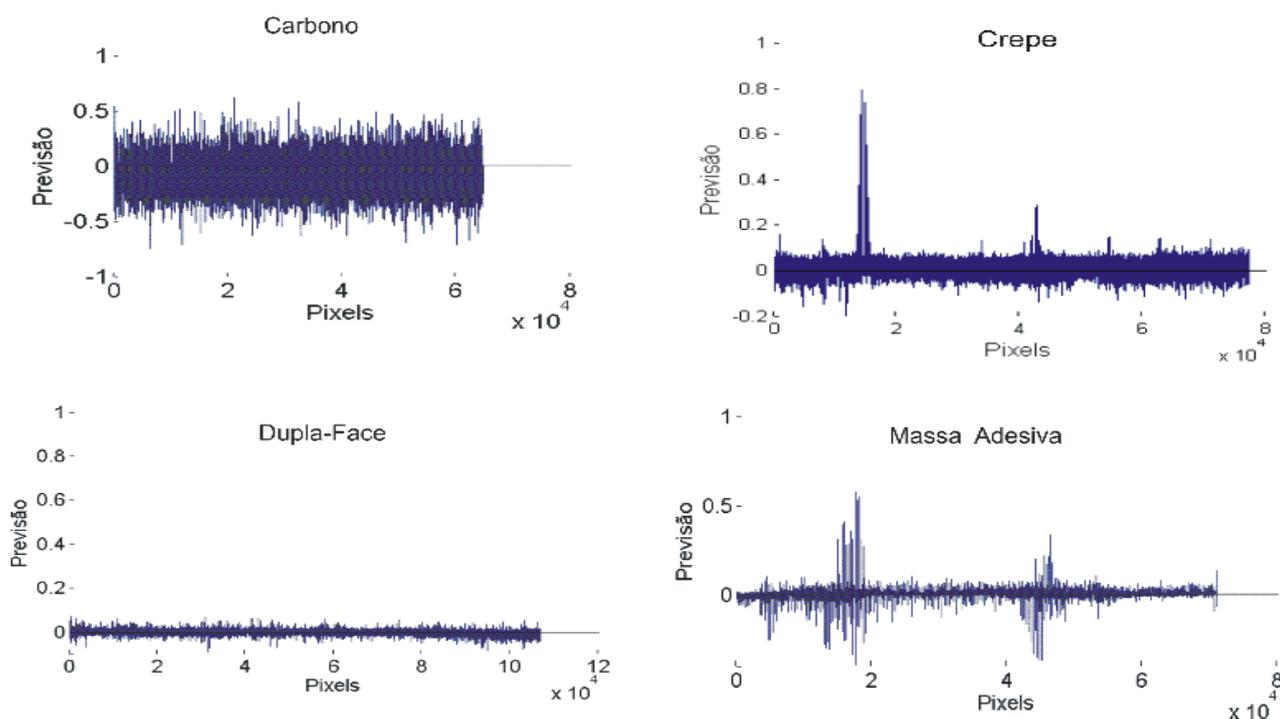


Figura 23: Previsão dos pixels para amostras de diferentes substratos referentes ao LGSR (EuDPA + GSR) e coletado no cartucho.

Na Figura 24 são apresentados os mapas de distribuição do LGSR (EuDPA + GSR) para ilustrar outros problemas referentes aos substratos fita de carbono, fita dupla-face e massa adesiva. Pode-se observar que o modelo teve

dificuldade para classificar os LGSR, quando a concentração dos marcadores estavam baixas principalmente quando a análise foi feita para as amostras com a fita condutora de carbono, como mostra a figura 24(a). Observa-se também que a fita dupla-face apresentou alta aderência, coletando além de LGSR outros compostos os quais podem ser óleo lubrificante oriundo da arma, como também pólvora incombusta proveniente do cartucho ou arma, figura 24(c). A massa adesiva não apresenta uma textura uniforme (superfície relativamente rugosa, com diferença de altura em diferentes regiões do substrato). Esta diferença na homogeneidade da superfície e a presença de outros compostos interferiu no processo de classificação do modelo (e possivelmente da aquisição dos dados) e levou a uma classificação não satisfatória.(Figura 24(d)).

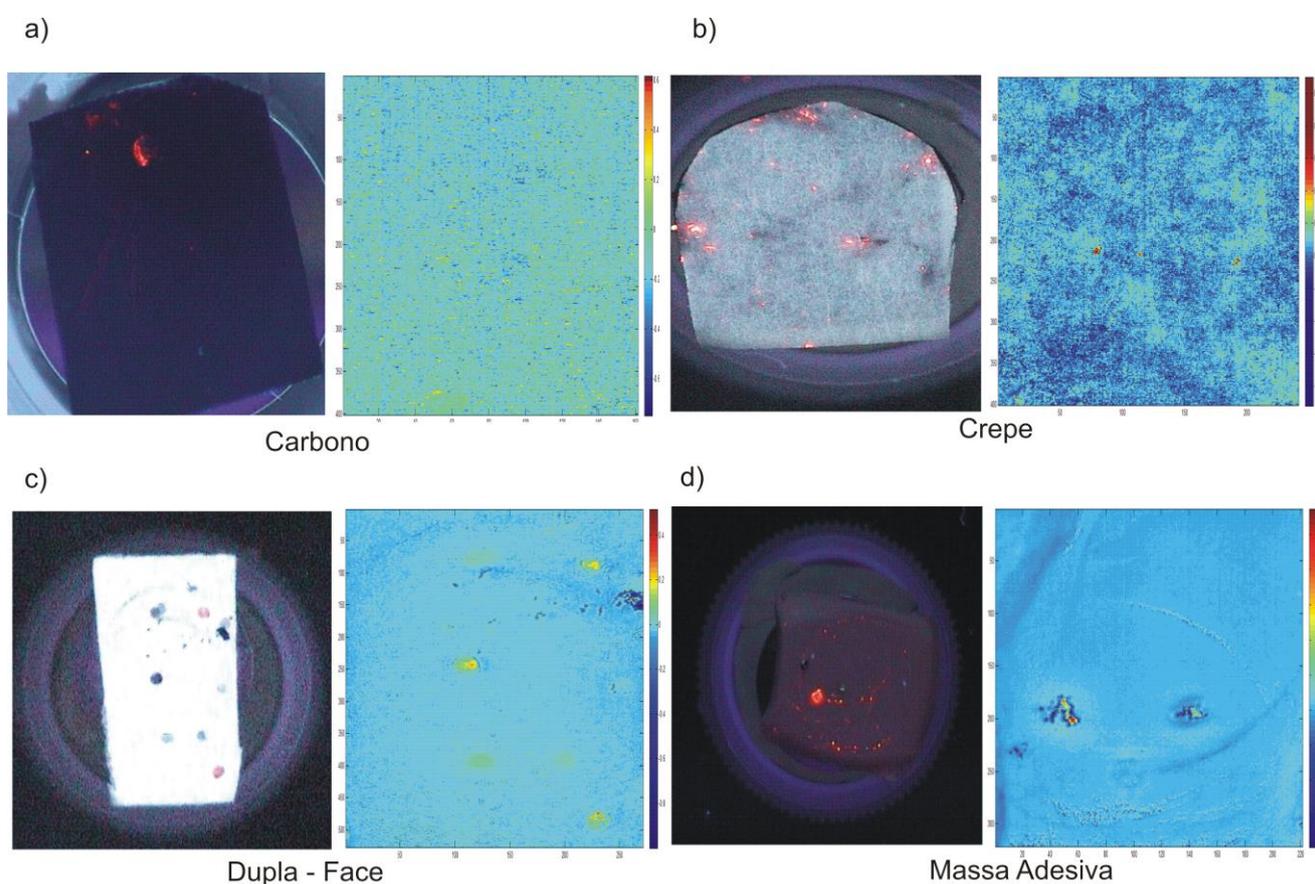


Figura 24: Mapa de distribuição de todos os substratos Ilustrando as restrições encontradas para construir um modelo PLS-DA como também a eficiência da fita crepe na construção do modelo (a): baixa concentração de LGSR, (b) fita crepe (c): outros materiais coletados e (d): uniformidade da massa adesiva.

Considerando os valores previstos de cada pixel - próximo a um quando contendo LGSR e próximo a zero quando contendo substrato (Figura 23) e a relação satisfatória entre a imagem real (obtida pela iluminação com luz UV) como o mapa de distribuição obtido pelo modelo PLS-DA (Figura 24b), o substrato fita crepe mostrou os melhores resultados.

5.3 PLS-DA

Com as amostras da fita crepe foram feitos a classificação dos LGSR nos demais locais de coleta (arma e mão) e com as três MOFs. Para a matriz referente ao substrato foram utilizados o substrato da fita crepe das imagens do substrato com GSR sem marcador para o stub do cartucho, as imagens do substrato sem marcador para o stub da mão e imagens do substrato sem marcador da arma. Onde pode-se observar que não há diferença entre os espectros dos stubs utilizados, sendo possível induzir que a presença de outros componentes das amostras além do substrato e LGSR não tem influência dos espectros na região do infravermelho próximo, com isto não influenciando no processo de classificação dos LGSR nas amostras. (Figura 25)

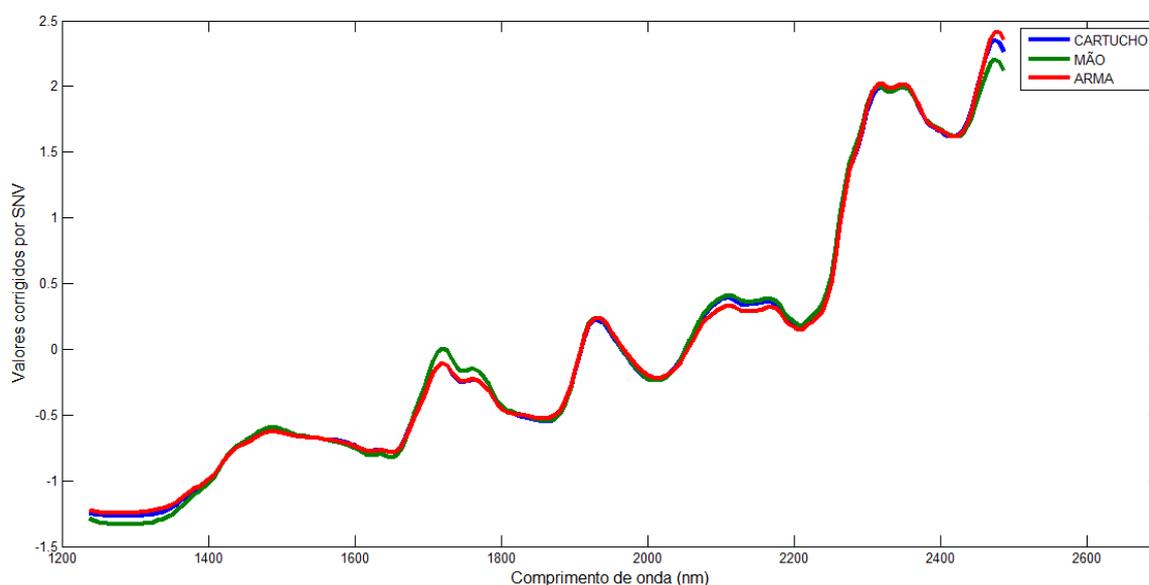


Figura 25: Espectro dos stubs relacionados ao cartucho (Azul), a mão (Verde) e a arma (Vermelho).

Observa-se que a fita crepe consegue classificar os pixels o qual contém LGSR mesmo quando a concentração de LGSR é baixa como também identifica todos os três LGSRs. Esta observação é ilustrada nas figuras 26, 27 e 28 o qual mostra os mapas de distribuição das três LGSR nos seus locais de coleta.

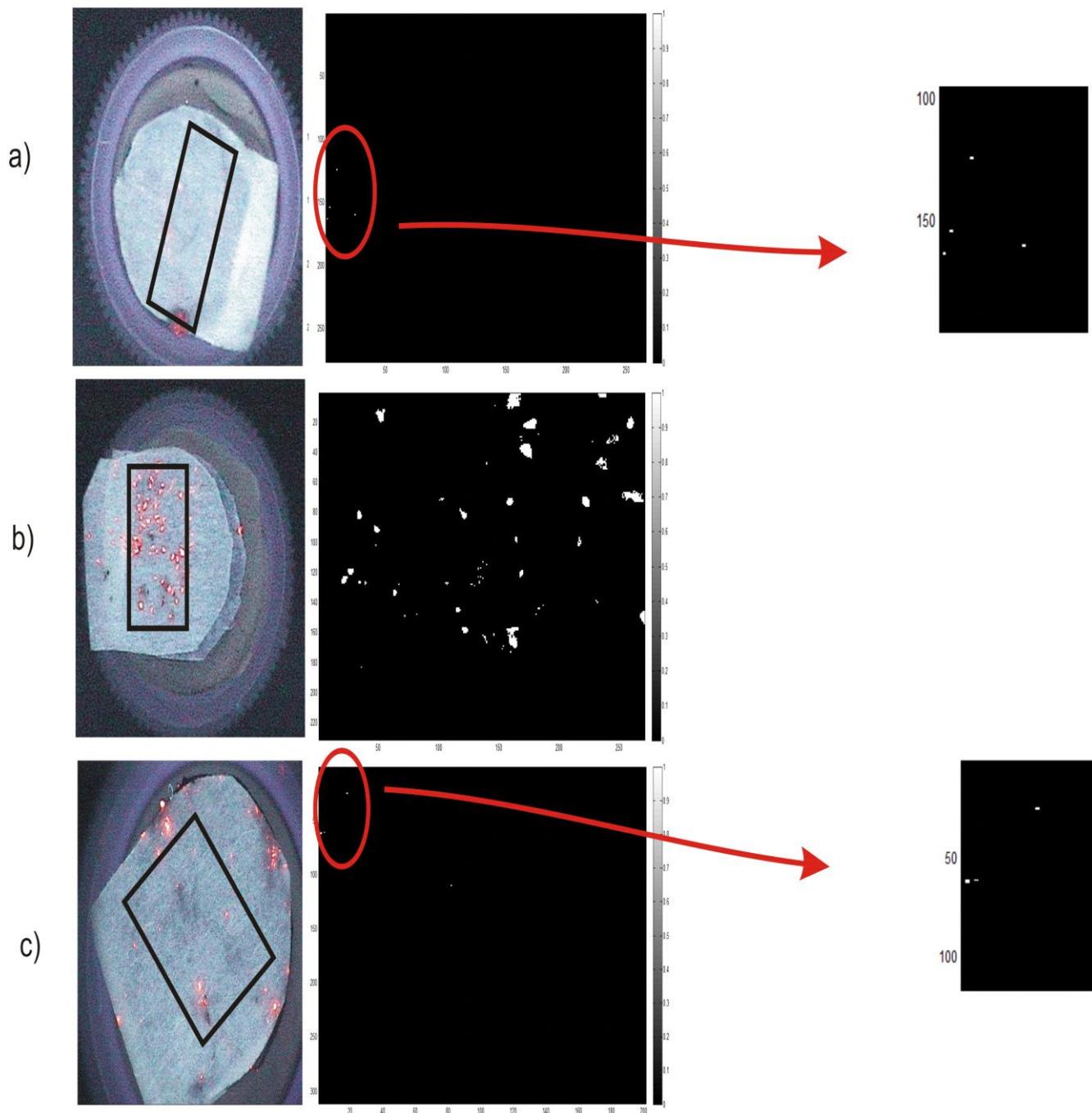


Figura 26: Mapas de distribuição para os stubs com o substrato fita crepe referente ao EuBDC nos locais (a) arma, (b) cartucho e (c) mão.

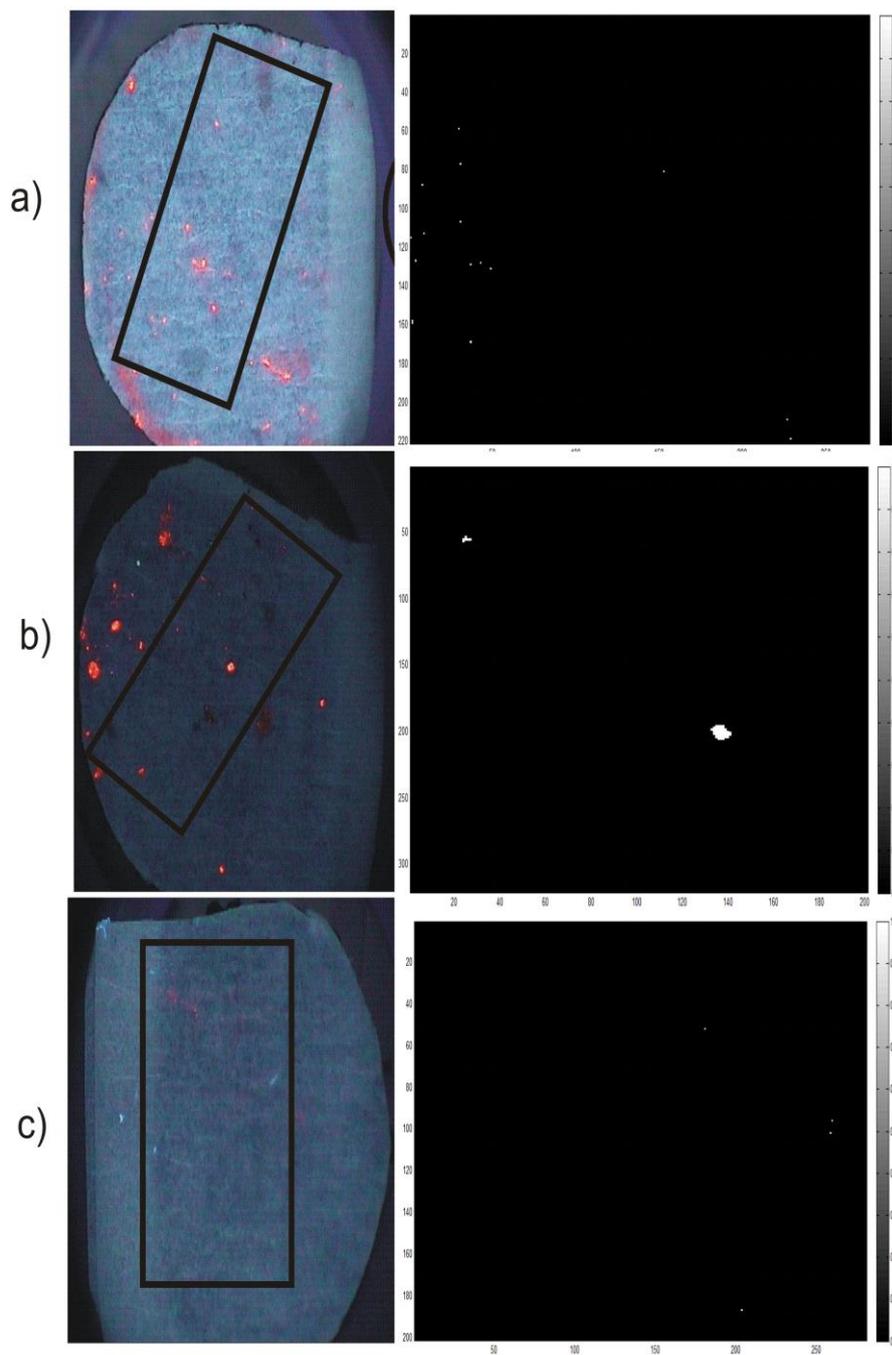


Figura 27: Mapas de distribuição para os stubs com o substrato fita crepe referente ao EuBTC nos locais (a) arma, (b) cartucho e (c) mão.

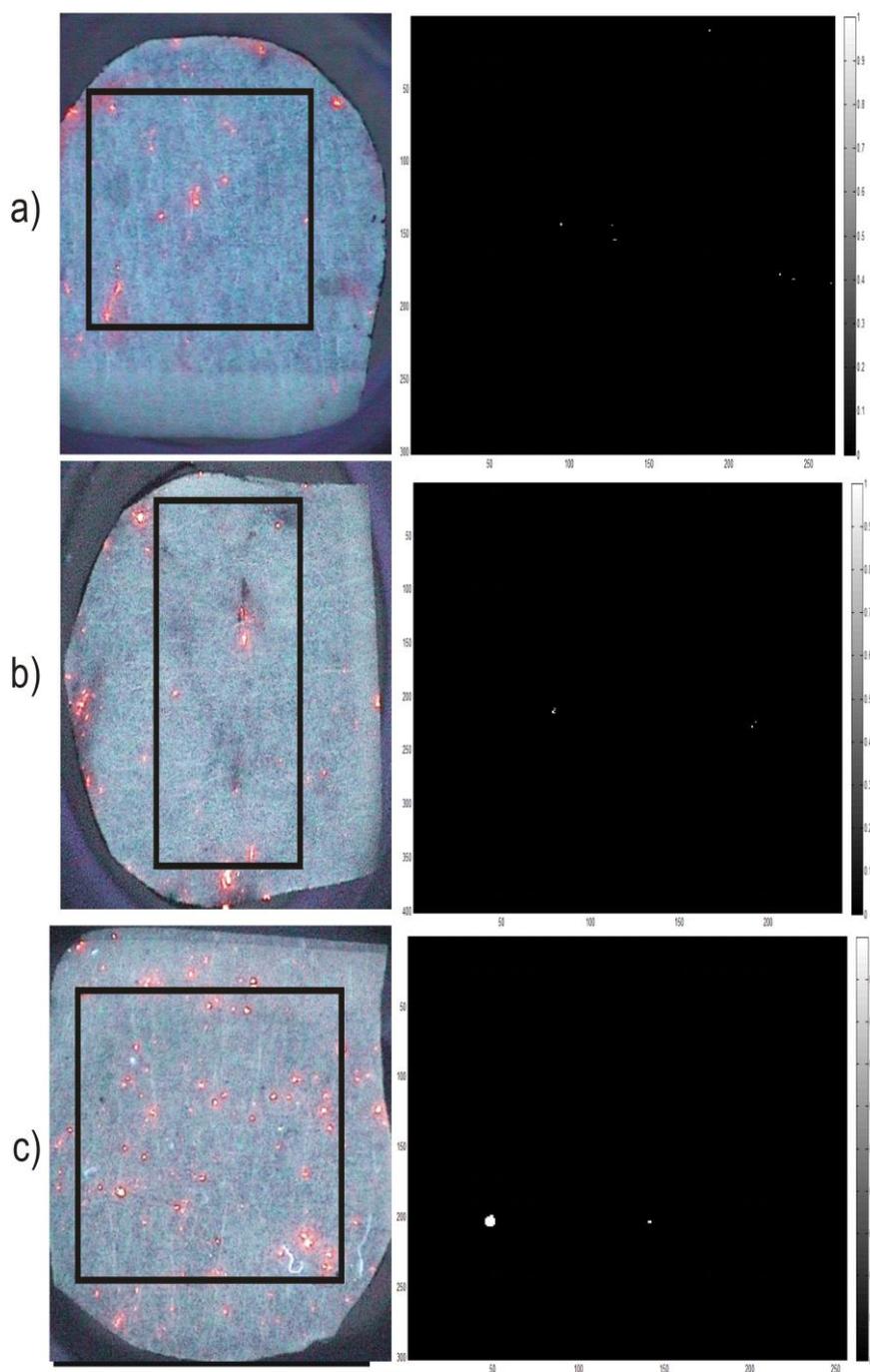


Figura 28: Mapas de distribuição para os stubs com o substrato fita crepe referente ao EuDPA nos locais (a) arma, (b) cartucho e (c) mão.

É importante observar que o PLS-DA reconstrói o mapa de distribuição em valores relativos, com isso por obtermos uma distribuição não uniforme de LGSR no momento da coleta, o modelo reconstrói um mapa onde apresenta pontos com mais altas concentrações, assim não é possível observar outros pontos mesmo que nas imagens adquiridas no VSC possam ser vistas.

Para testar a eficiência do modelo PLS-DA foi realizado um teste de previsão no qual utilizou stubs coletados do cartucho das três LGSRs. Estes testes foram feitos tentando observar se o modelo consegue prever por exemplo, o mapa de distribuição do substrato com EuDPA porém utilizando a matriz com espectros do EuBDC. Portanto segue-se os testes realizados:

No primeiro teste foi utilizado a matriz com espectros do EuDPA para testar a previsão com o substrato fita crepe contendo os EuBDC e EuBTC. (Figura 29)

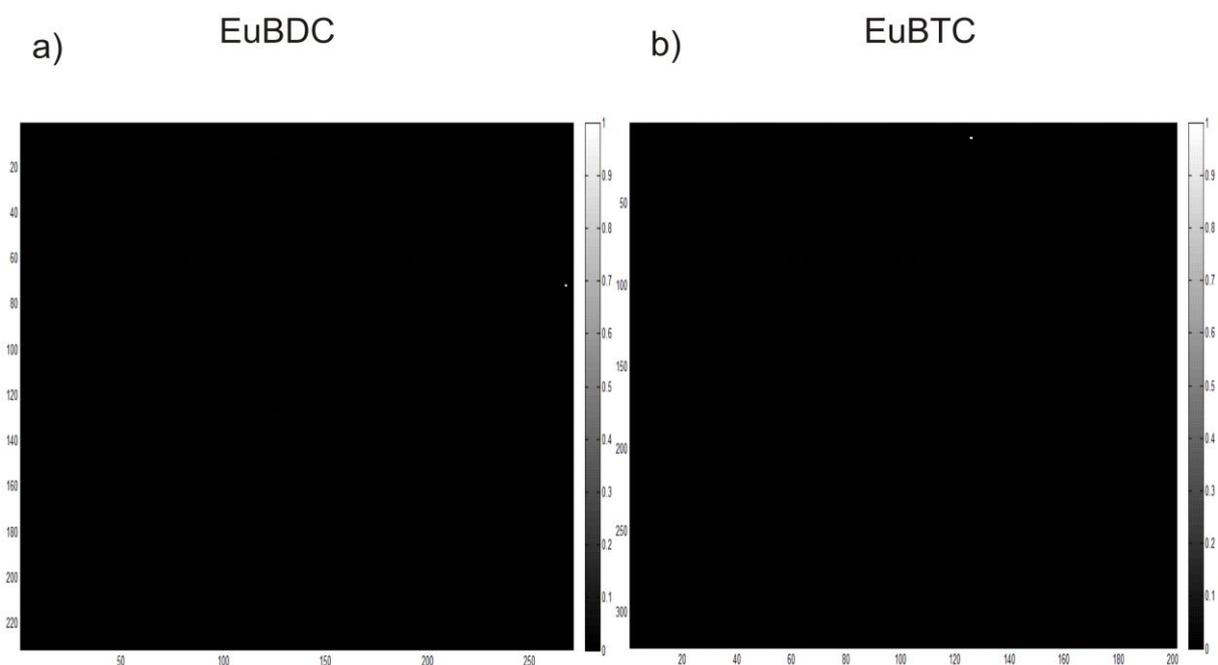


Figura 29: Mapa de distribuição dos testes com os substratos de (a) EuBDC e (b) EuBTC, empregando o modelo construído com EuDPA.

No segundo teste foi utilizado a matriz com espectros do EuBDC para testar a previsão com o substrato fita crepe contendo os EuDPA e EuBTC. (Figura 30)

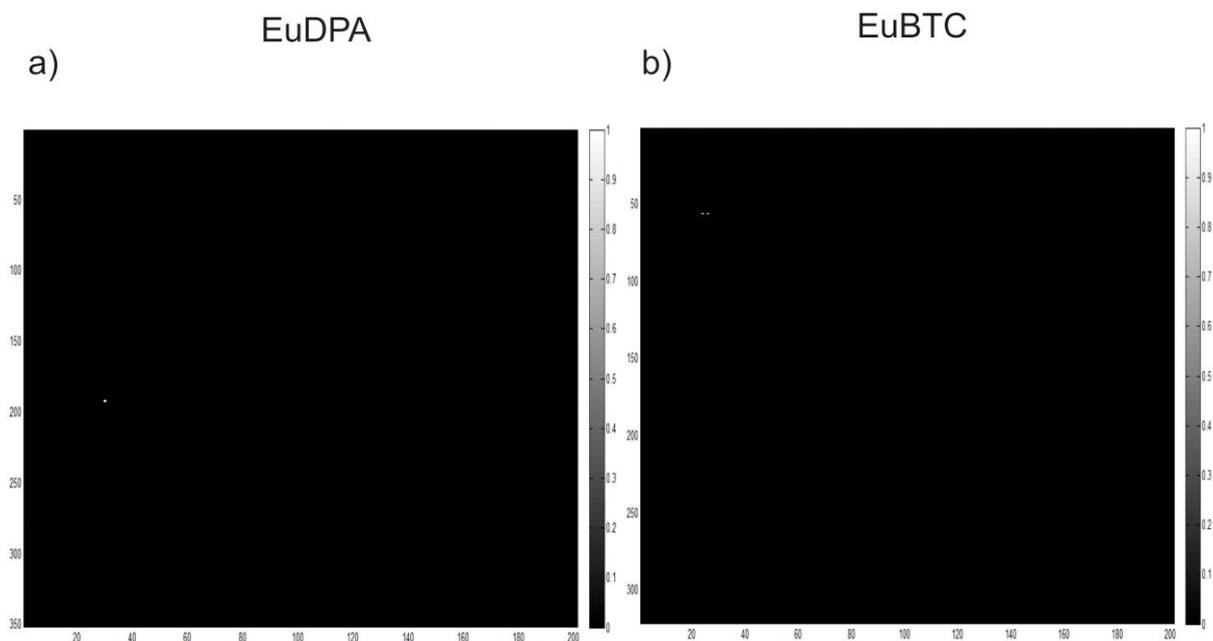


Figura 30: Mapa de distribuição dos testes com os substratos (a) EuDPA e (b) EuBTC, empregando o modelo construído com EuBDC.

Finalmente, na Figura 31 são mostrados os mapas de distribuição com o substrato fita crepe contendo os EuDPA e EuBDC, para o modelo construído com EuBTC.

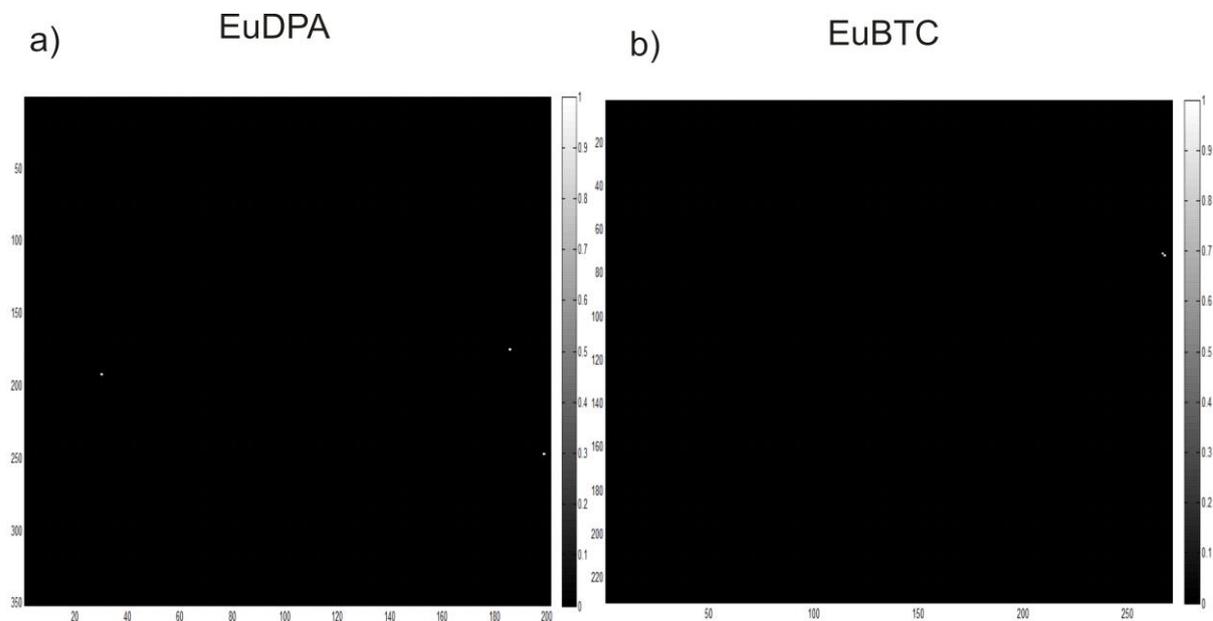


Figura 31: Mapa de distribuição dos testes com os substratos (a) EuDPA e (b) EuBDC, utilizando o modelo construído com EuBTC.

Observa-se que nos três testes, o PLS-DA consegue identificar que os LGSRs estudados não pertencem a classe da matriz dos espectros puros utilizados para construção do PLS-DA. Isto é, não dão falsos-positivos.

5.4 MCR-ALS

De todas as condições testadas na construção dos modelos por MCR-ALS, os melhores resultados foram obtidos utilizando uma matriz aumentada com adição de 120 espectros da matriz da MOF pura à matriz estudada. Sem a matriz aumentada, os modelos não conseguiram recuperar bem os espectros da MOF, possivelmente devido a presença do número elevado de pixels contendo apenas substrato.

Com relação às diferentes condições testadas para obter as estimativas iniciais dos espectros da MOF e substrato, não foram observadas diferenças significativas nos resultados. Assim, serão apresentados os resultados obtidos empregando como estimativas iniciais a matriz da imagem do stub com GSR sem marcador e a matriz da imagem da MOF sobre o substrato. Assim foram analisados stubs do cartucho referentes à MOF EuDPA, EuBDC e EuBTC como mostram as figuras 32, 33 e 34. Algumas regiões foram ampliadas para facilitar a visualização.

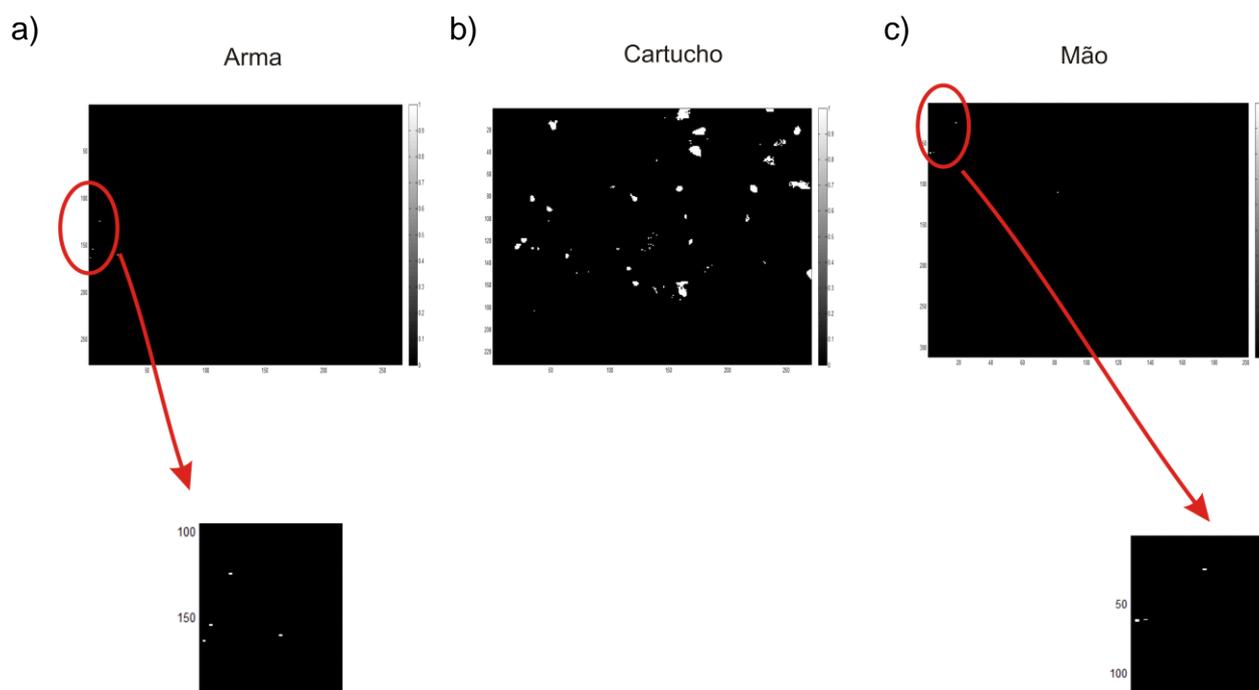


Figura 32: Mapa de distribuição dos stubs da (a) arma, (b) cartucho e (c) mão referentes ao EuBDC.

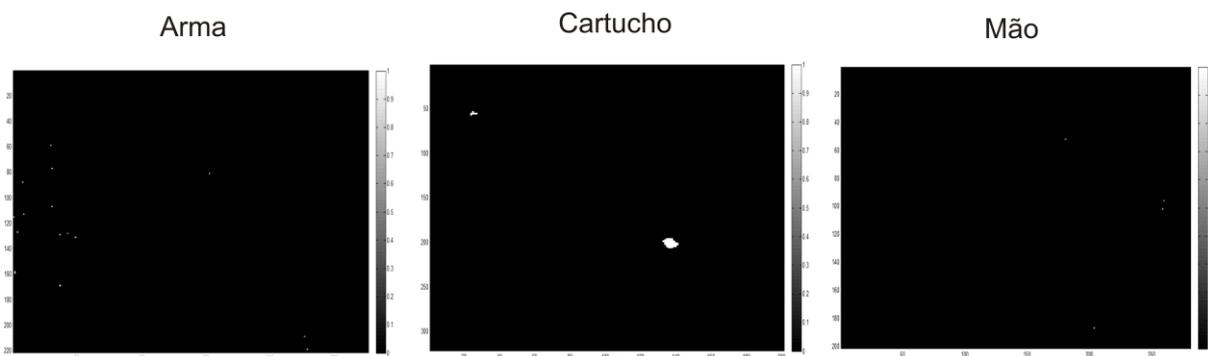


Figura 33: Mapa de distribuição dos stubs da (a) arma, (b) cartucho e (c) mão referentes ao EuBTC.

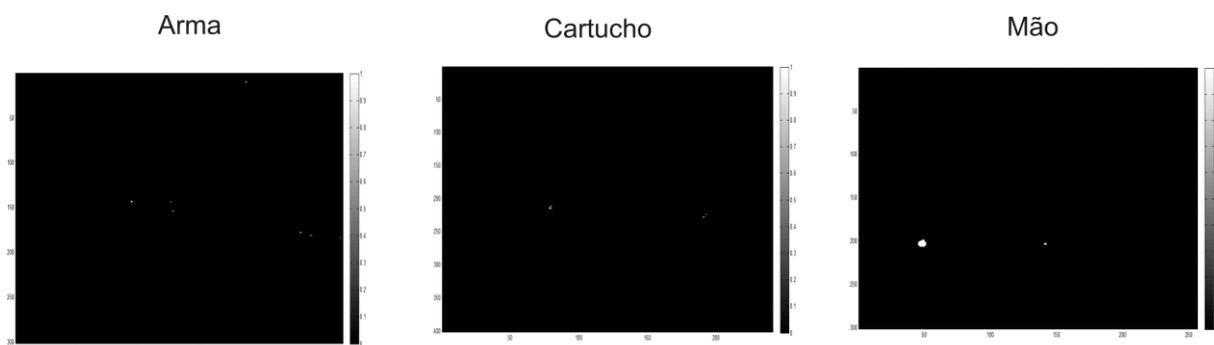


Figura 34: Mapa de distribuição dos stubs da (a) arma, (b) cartucho e (c) mão referentes ao EuDPA.

O MCR-ALS consegue identificar os marcadores luminescentes em todos os stubs analisados. Observa-se também que o modelo apresenta uma distribuição espacial dos marcadores semelhante aos observados no PLS-DA. Entretanto pode-se também avaliar os espectros recuperados e sua correlação com os espectros puros.

Como foi observado na discussão dos resultados do PLS-DA em relação ao mapa de distribuição dada pelo modelo, tem-se a mesma observação para o MCR-ALS.

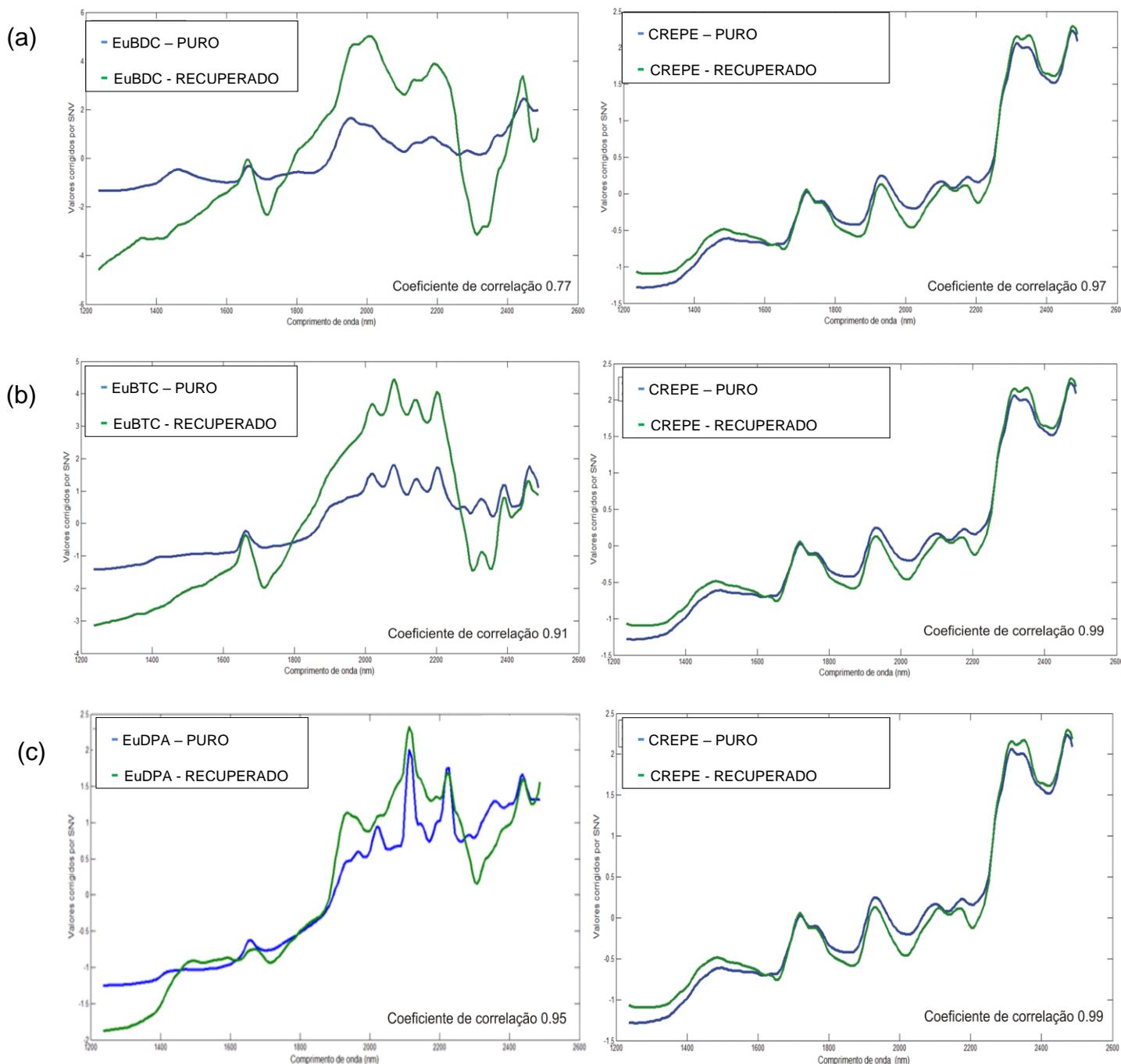


Figura 35: Relação entre os espectros puros e recuperados pelo modelo, referentes aos stubs do cartucho das três MOFs e da fita crepe. (a) EuBDC, (b) EuBTC e (c) EuDPA.

Percebe-se que a recuperação do espectro do substrato fita crepe apresenta um ótima correlação, já a recuperação do espectro das MOFs não apresenta uma correlação tão alta quanto do substrato, isso deve-se pelo fato de que o substrato está em maior quantidade em relação à MOF. Percebe-se também que na região de aproximadamente 2350 à 2400 nm o espectro das

MOFs perdem informações que deve-se a sobreposição do espectro da fita que está em maior quantidade, o qual nesta região apresenta uma absorção maior em relação a MOF, podendo assim diminuir a correlação do espectro das MOFs. (Figura 35)

A avaliação da previsão do MCR-ALS foi realizada, seguindo a mesma ideia do teste feito no modelo PLS-DA. Foram utilizados stubs coletados apenas no cartucho para fazer estes experimentos

No primeiro teste a amostra obtida do cartucho continha EuBDC, mas foram utilizados como estimativas iniciais o espectro da fita crepe e do (a) EuBTC ou (b) EuDPA. A matriz também foi aumentada com os espectros do (a) EuBTC ou (b) EuDPA. A Figura 35 ilustra os resultados obtidos. Observa-se que os mapas de distribuição não correspondem ao esperado, com poucos pixels identificados como LGSR. Os espectros recuperados apresentam correlação com as estimativas iniciais menores que o observado quando a amostra contém o marcador correto (0.91 e 0.95, respectivamente para o EuBTC e Eu DPA). Assim, pelos mapas de concentração e espectros recuperados pode-se deduzir que os marcadores empregados nas estimativas iniciais não correspondem ao marcador da amostra.

Para o segundo teste (Figura 37), utilizou-se amostra de cartucho contendo EuDPA. Como estimativas iniciais foram empregados os espectros médios do (a) EuBDC e (b)EuBTC, além do espectro médio da fita crepe. Seguindo o mesmo procedimento anterior, as matrizes também foram aumentadas com (a) EuBDC e (b)EuBTC. Em ambos os casos os mapas de concentração não correspondem a distribuição esperada, quando comparados com as imagens de luminescência. Entretanto, os espectros recuperados mostraram correlação com as estimativas iniciais semelhantes ou superiores aos valores observados quando a amostra contém o marcador correto (0.77 e 0.91, respectivamente para o EuBDC e EuBTC).

O terceiro teste (Figura 38) consistiu em utilizar amostra obtida no cartucho contendo EuBTC, mas empregando como estimativas iniciais e na matriz aumentada (a)EuDPA e (b)EuBDC. Novamente os mapas de concentração não correspondem ao esperado. No caso quando se utilizou os espectros do EuDPA como estimativa inicial e na matriz aumentada, observou-se uma redução no

coeficiente de correlação entre o espectro recuperado e o espectro utilizado como estimativa inicial, em relação ao valor obtido quando a amostra contém o marcador correto (0.95). Já no caso do EuBDC, o coeficiente de correlação foi um pouco maior que o obtido utilizando quando a amostra tem o marcador correto (0.77).

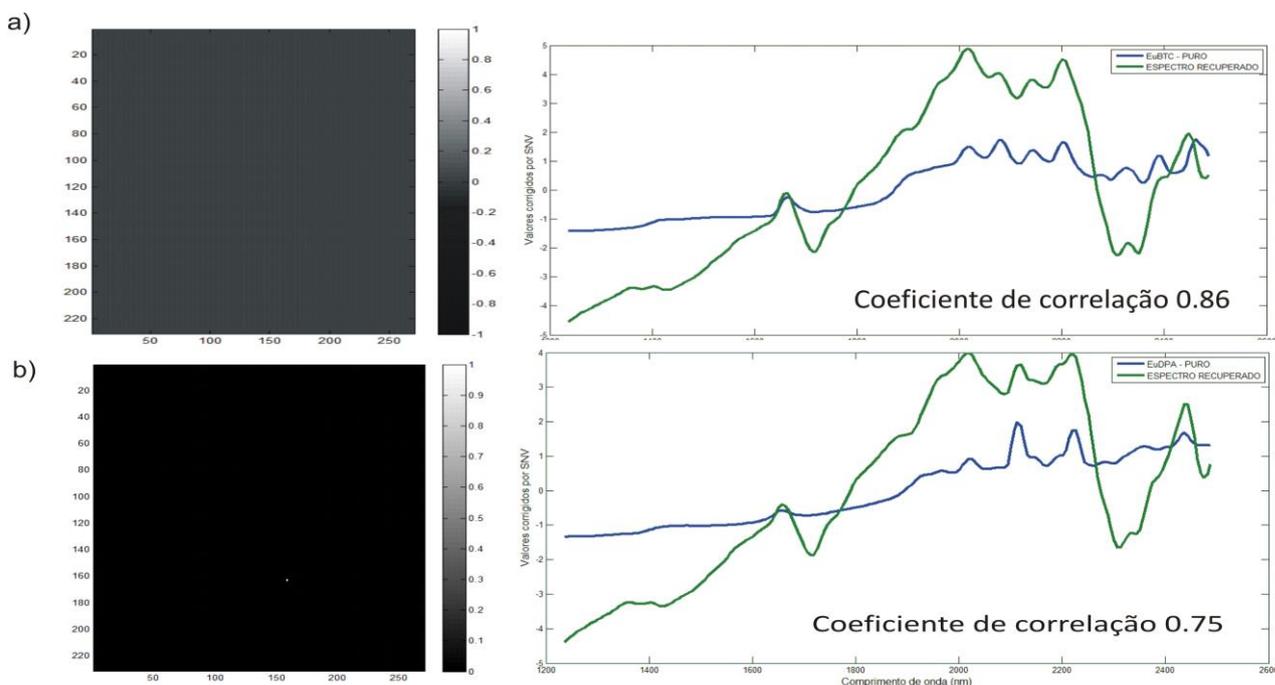


Figura 36: Mapa de distribuição e espectros recuperados dos testes realizados com os stubs de cartucho contendo EuBDC empregando como estimativa inicial o espectro do a) EuBTC, b) EuDPA e fita crepe.

O segundo teste foi realizado como estimativas iniciais, o espectro puro da fita crepe e do EuBTC e realizou a análise com as matrizes das amostras de cartucho do EuDPA e EuBDC.

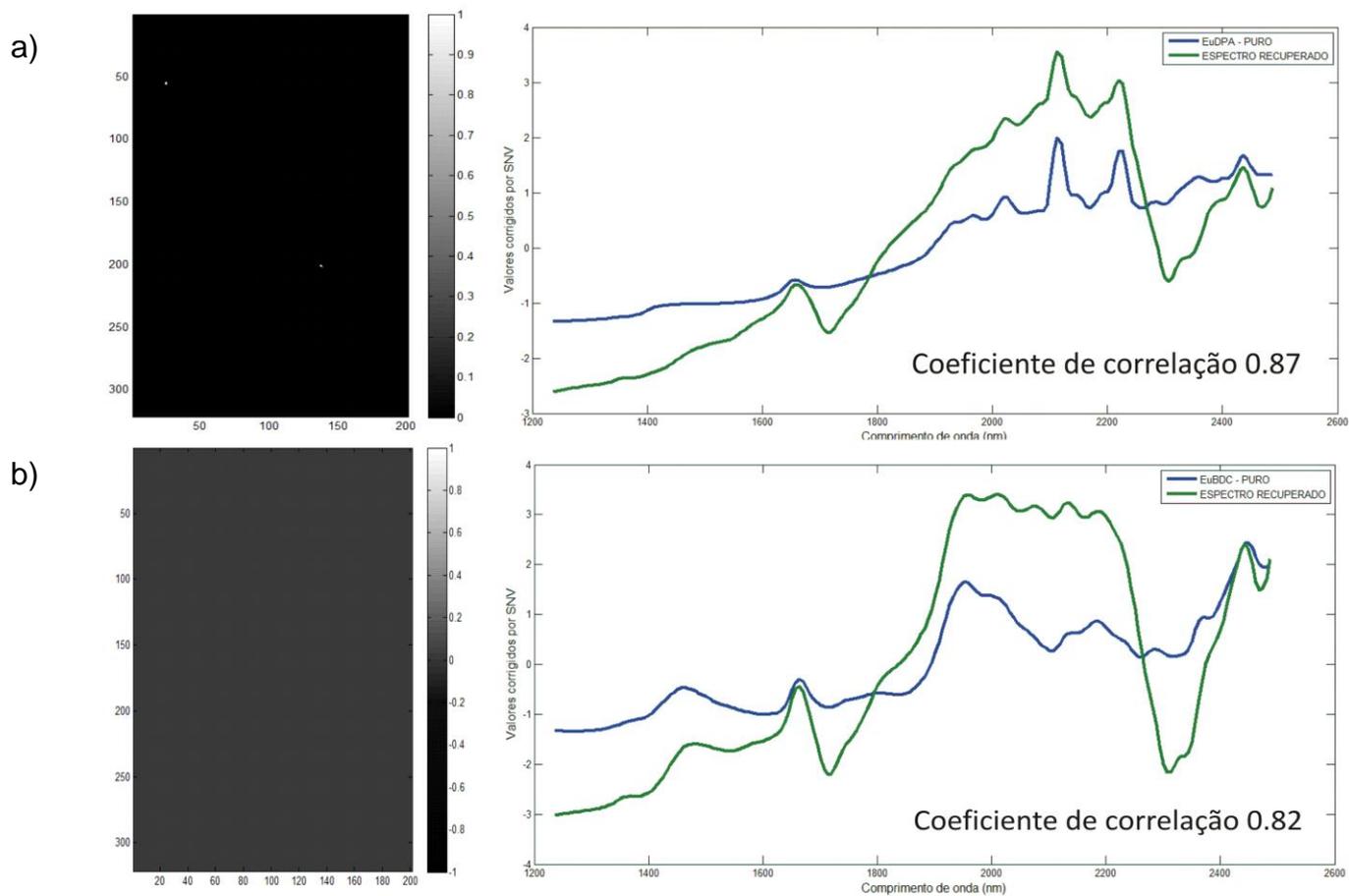


Figura 37: Mapa de distribuição e espectros recuperados dos testes realizados com os stubs de cartucho contendo EuBTC , empregando como estimativa inicial o espectro do a) EuDPA, b) EuBDC e fita crepe.

No terceiro teste foi realizado como estimativas iniciais, o espectro puro da fita crepe e do EuDPA e realizou a análise com as matrizes das amostras de cartucho do EuBDC e EuBTC.

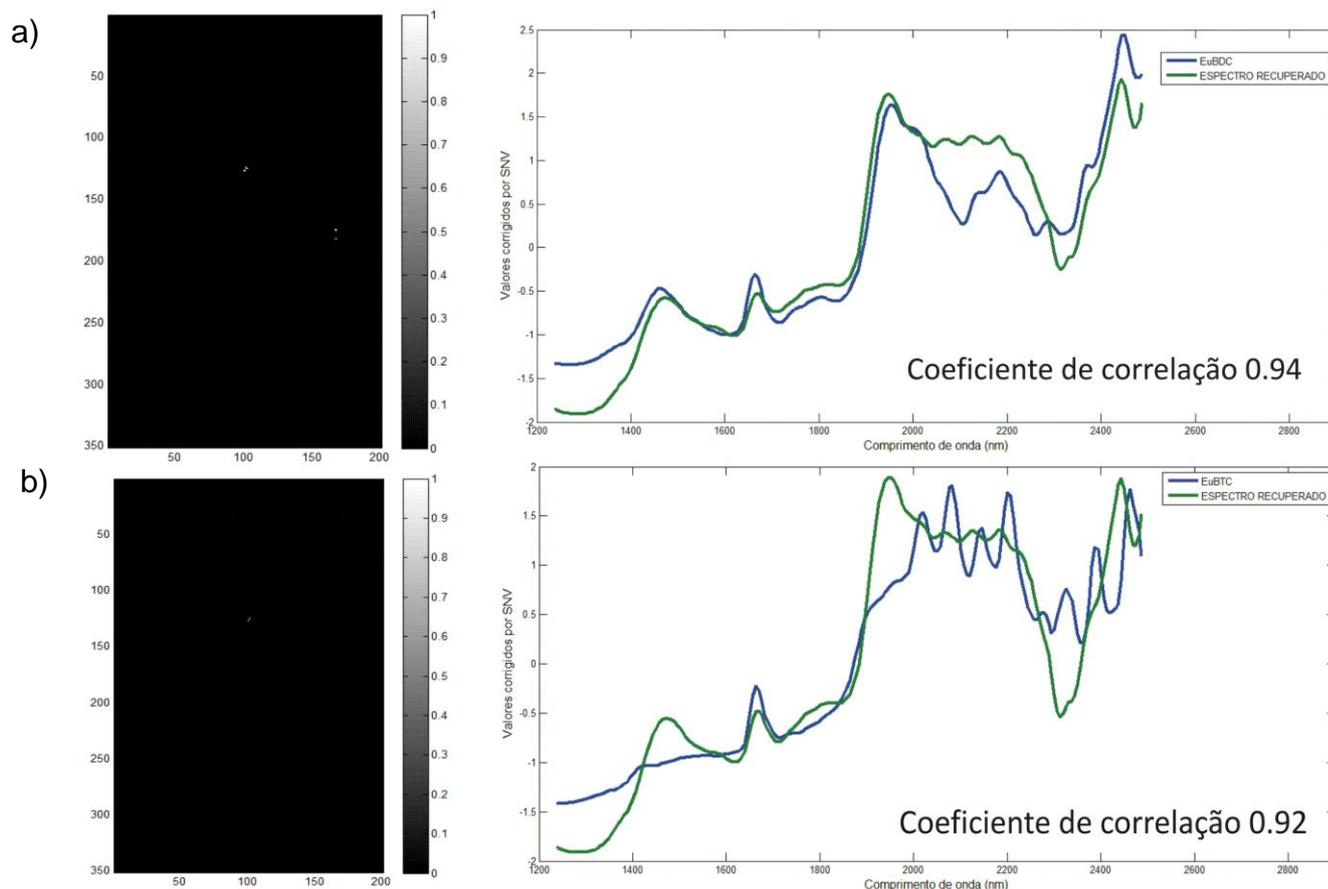


Figura 38: Mapa de distribuição e espectros recuperados dos testes realizados com os stubs de cartucho contendo EuDPA, empregando como estimativa inicial o espectro do a) EuBDC, b) EuBTC e fita crepe.

Assim, para o segundo e terceiro testes a suspeita sobre o tipo de marcador seria baseada apenas nos mapas de concentração, uma vez que os coeficientes de correlação não condizem com o esperado. Este problema talvez seja minimizado selecionando uma faixa espectral mais específica de cada marcador, como entre 1800nm e 2200 nm.

5.5 AVALIAÇÃO DE MCR – ALS E PLS-DA

Relacionando os resultados obtidos pelos dois modelos é possível observar que a identificação do LGSR é alcançada utilizando tanto o PLS-DA quanto o MCR-ALS. É possível observar também que os dois modelos apresentaram a mesma recuperação relativa da distribuição espacial para todos os testes realizados. Entretanto, por não apresentar uma concentração de LGSR

uniforme, são mais evidentes nos mapas de distribuição os locais onde se mais concentram os LGSR. Não são identificados outros pontos os quais são visualizados nas imagens por VSC. Entretanto o MCR-ALS apresenta uma vantagem em relação ao PLS-DA, que se dá pelo fato do modelo conseguir recuperar os espectros tanto do substrato quanto da MOF da amostra estudada, podendo esse último ser relacionado com os espectros puros em questão. Esta vantagem pode ser utilizada para futuras amostras desconhecidas de LGSR, visto que as três MOFs utilizadas apresentam a mesma cor quando iluminadas por uma lâmpada UV. Com o objetivo de utilizar estes compostos como marcadores seletivos para diferenciar munições como também o uso de arma em diferentes corporações, o modelo MCR-ALS se adequa melhor por que, como já mencionado, recupera o espectro da MOF utilizada na amostra, enquanto que o PLS-DA apenas informar se pertence ou não a classe em estudo.

CAPÍTULO VI

6 CONCLUSÃO

Dos cinco substratos testados para coletar partículas de LGSR para posterior análise por HSI-NIR, a fita crepe apresentou melhor comportamento geral. A fita teflon não apresentou uma boa aderência no processo de coleta de LGSR, sendo descartada para as etapas seguintes. Analisando também os espectros puros de cada substrato, observou-se que o espectro da fita condutora de carbono mostra altos valores de absorvância em toda a faixa espectral, dificultando no processo de classificação por HSI-NIR. Na construção do modelo PLS-DA tanto a massa adesiva quanto a fita dupla-face apresentaram dificuldade de classificação do LGSR. A massa adesiva tem superfície rugosa e pouco homogênea e a fita dupla-face apresentou alta aderência, o que resultou na coleta de muitas partículas contaminantes (advindas da arma, cartucho e mão), dificultando as análises posteriores utilizando os dois substratos.

Com isso foi utilizado para análise do PLS-DA e MCR-ALS na identificação de LGSR, apenas as amostras do substrato fita crepe. Para o PLS-DA observou-se que o modelo consegue classificar os LGSR, reconstruindo um mapa de distribuição espacial com a identificação dos pontos com maior concentração de LGSR. Observa-se também que o modelo é coerente na classificação quando foi testado uma amostra com LGSR diferente da matriz estudada.

O MCR-ALS assim como o PLS-DA conseguiu identificar os LGSR estudados reconstruindo um mapa de concentração semelhante ao observado por PLS-DA. Pode-se observar também que houve uma boa recuperação dos espectros referentes tanto ao substrato como aos LGSR. Observa-se também que quando realizado um teste de especificidade do modelo, é possível reconstruir um mapa de distribuição semelhante aos testes realizados pelo PLS-DA, como também consegue recuperar os espectros puros referentes a matriz analisada e não ao espectro da estimativa inicial.

Com isto tem-se que os dois modelos podem ser utilizados na identificação de LGSR, entretanto o MCR-ALS mostra-se uma alternativa mais eficiente para caracterização dos marcadores por conseguir recuperar o perfil espectral com alta correlação com os espectros puros dos LGSRs. Assim, o

método MCR-ALS se adequa melhor em futuras aplicações para identificação e caracterização de LGSR por HSI-NIR .

CAPÍTULO VII

7 PERSPECTIVAS

Estudos posteriores devem ser realizados visando à otimização no processo de coleta utilizando a fita crepe, outras análises espectroscópicas como por exemplo Raman, também devem ser feitas com os LGSR coletados, para avaliar questões referentes a sobreposição de sinais entre marcador e substrato. É possível também aumentar o conjunto de marcadores para serem testados pelo modelo MCR-ALS, com isso organizando um banco de dados para que no futuro se possa realizar um processo de codificação de munições. Como também é necessário estabelecer um protocolo para o tratamento dos dados empregando o método MCR-ALS, para que a análise possa ser realizada independente da experiência e habilidades do analista. Outras técnicas quimiométricas podem também ser testadas para tratamento dos dados, além de avaliar faixa espectrais mais específicas para cada marcador

REFERÊNCIAS

A.J. SCHWOEBLE, D. L. E. Gunshot residue: Current Methods in Gunshot residue analysis. In: **CRC Press**. p. 171.

armas online. Disponível em: <<http://armasonline.org/armas-on-line/cartuchos-polveras-e-projeteis-nocoes-basicas/>>. Acesso em: 14 jul. 2015.

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

BUENO, J.; LEDNEV, I. K. Raman microspectroscopic chemical mapping and chemometric classification for the identification of gunshot residue on adhesive tape. **Anal Bioanal Chem**, n. 406, p. 4595–4599, 2014a.

BUENO, J.; LEDNEV, I. K. Attenuated total reflectance-FT-IR imaging for rapid and automated detection of gunshot residue. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 7, p. 3389–3396, 2014b.

DAMASCENO, D.; TOLEDO, T. G.; GODINHO, M. S.; DA SILVA, C. P.; OLIVEIRA, S. B.; OLIVEIRA, A. E. ANÁLISE MULTIVARIADA DE IMAGENS NA QUÍMICA: UM EXPERIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DO pH DE ÁGUAS POTÁVEIS. **Quimica Nova**, v. X, n. 00, p. 1–6, 2015.

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

DESTEFANI, C. a.; MOTTA, L. C.; VANINI, G.; SOUZA, L. M.; FILHO, J. F. a; MACRINO, C. J.; SILVA, E. M.; GRECO, S. J.; ENDRINGER, D. C.; ROMÃO, W. Europium-organic complex as luminescent marker for the visual identification of gunshot residue and characterization by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 116, p. 216–224, 2014.

DITRICH, H. Distribution of gunshot residues - The influence of weapon type. **Forensic Science International**, v. 220, n. 1-3, p. 85–90, 2012.

EDELMAN, G. J.; GASTON, E.; VAN LEEUWEN, T. G.; CULLEN, P. J.; AALDERS, M. C. G. Hyperspectral imaging for non-contact analysis of forensic traces. **Forensic Science International**, v. 223, n. 1-3, p. 28–39, 2012.

ELMASRY, G.; WANG, N.; ELSAYED, A.; NGADI, M. Hyperspectral imaging for nondestructive determination of some quality attributes for strawberry. **Journal of Food Engineering**, v. 81, n. 1, p. 98–107, 2007.

FERNÁNDEZ DE LA OSSA, M. Á.; AMIGO, J. M.; GARCÍA-RUIZ, C. Detection of residues from explosive manipulation by near infrared hyperspectral imaging: A promising forensic tool. **Forensic Science International**, v. 242, p. 228–235, 2014.

FREITAS, J. C. D. **Identificação de assinaturas químicas em resíduos de disparos de arma de fogo em diferentes alvos**. 2010.

FURUKAWA, H.; CORDOVA, K. E.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 341, n. August, p. 974, 2013.

GARRIDO, R. G.; GIOVANELLI, A. Criminalística: origens, evolução e descaminhos. In: **Caderno de Ciências Sociais Aplicados**. p. 43–60.

GLOBAL, F. Fardo Global da Violência Armada 2011 Encontros Letais 1. p. 1–10, 2011.

GONÇALO, N.; REBOLEIRA, I. **Caracterização química de resíduos de pólvora na identificação de munições**. 2013.

GOWEN, a. a.; O'DONNELL, C. P.; CULLEN, P. J.; DOWNEY, G.; FRIAS, J. M. Hyperspectral imaging - an emerging process analytical tool for food quality and safety control. **Trends in Food Science and Technology**, v. 18, n. 12, p. 590–598, 2007.

JAUMOT, J.; GARGALLO, R.; DE JUAN, A.; TAULER, R. A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: A new tool for multivariate curve resolution in MATLAB. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 76, n. 1, p. 101–110, 2005.

LAVERTON, S.; LONDON, O.; YORK, N. E. W.; HALL, H. H. Chemistry and Technology of Explosives. In: **Pergamon Press LTD**. I.

LIU, K.; YOU, H.; ZHENG, Y.; JIA, G.; ZHANG, L.; HUANG, Y.; YANG, M.; SONG, Y.; ZHANG, H. Facile shape-controlled synthesis of luminescent europium benzene-1,3,5-tricarboxylate architectures at room temperature. **CrystEngComm**, v. 11, n. 12, p. 2622, 2009.

LÓPEZ-LÓPEZ, M.; DELGADO, J. J.; GARCCÍA RUÍZ, C. Ammunition Identification by Means of the Organic Analysis of Gunshot Residues Using Raman Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, n. 84, p. 63581–3585, 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.

LUCENA, D. M.; WEBER, I. T.; RODRIGUES, M. O.; JÚNIOR, S. A.; WANDERLEY, K. a.; TALHAVINI, M. Marcadores luminescentes nas ciências forenses: Aplicação da MOF MIL-78 como marcadores luminescente de resíduo de tiro. In: **Livro de resumos Congresso Terras Raras**. p. 31.

LUCENA, M. a M.; DE SÁ, G. F.; RODRIGUES, M. O.; ALVES, S.; TALHAVINI, M.; WEBER, I. T. ZnAl₂O₄-based luminescent marker for gunshot residue

identification and ammunition traceability. **Analytical Methods**, v. 5, n. 3, p. 705–709, 2013.

LUCENA, M. A. **Novos marcadores luminescentes para identificação de gsr – síntese e aplicação das mofs eu(btc) e tb(btc)(h₂o)₆, e avaliação da toxicidade aguda do marcador znal₂o₄:tr³⁺**. 2015. UFPE, 2015.

LUCENA, M. a. D. M. **Síntese, caracterização e avaliação do sistema znal₂o₄:tr como marcadore luminescente para resíduo de tiro**. 2012. 9 2012.

MAIA, F. Criminalística Geral..p. 23.

MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P.; ALEXANDRINO, G. L.; POPPI, R. J.; TAULER, R. Resolução Multivariada de Curvas com Mínimos Quadrados Alternantes: Descrição, Funcionamento e aplicações. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1525–1532, 2014.

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 International**, v. 177, n. 1, 2008.

MORAN, J. W.; BELL, S. Skin Permeation of Organic Gunshot Residue: Implications for Sampling and Analysis. **Analytical**, v. 85, p. 6071–6079, 2014.

NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. Introductory Raman Spectroscopy. In: **Academic press**. p. 436.

NIOSH. Reducing Exposure to Lead and Noise at Indoor Firing Ranges. In: **Niosh**.

OSBORNE, B. G. Principles and practice of near infra-red (NIR) reflectance analysis. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 16, n. 1, p. 13–19, 1981.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. **J. Braz.Chem. Soc.**, v. 14, p. 198–219, 2003.

PIQUERAS, S.; DUPONCHEL, L.; OFFROY, M.; JAMME, F.; TAULER, R.; DE JUAN, a. Chemometric strategies to unmix information and increase the spatial description of hyperspectral images: A single-cell case study. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 13, p. 6303–6311, 2013.

QU, Y.; KE, Y.; LU, S.; FAN, R.; PAN, G.; LI, J. Hydrothermal synthesis, structures and spectroscopy of 2D lanthanide coordination polymers built from helical chains: $[Ln_2(BDC)_3(H_2O)_2]_n$ ($Ln=Sm$, 1; $Ln=Eu$, 2; BDC=1,3-benzenedicarboxylate). **Journal of Molecular Structure**, v. 734, n. 1-3, p. 7–13, 2005.

REINEKE, T. M.; EDDAOUDI, M.; FEHR, M.; KELLEY, D.; YAGHI, O. M. From Condensed Lanthanide Coordination Solids to Microporous Frameworks Having Accessible Metal Sites. **J. Am. Chem. Soc.**, n. 121, p. 1651–1657, 1999.

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

SCHNEEMANN, a.; BON, V.; SCHWEDLER, I.; SENKOVSKA, I.; KASKEL, S.; FISCHER, R. a. Flexible metal–organic frameworks. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 16, p. 6062–6096, 2014.

SERWY, I.; WANDERLEY, K. A.; LUCENA, M. A.; MALDANER, A. O. Marcador Luminescente de Baixo Custo para Resíduos de Tiro. In: **Livro de resumos Congresso Terras Raras**. 83p. 4723.

SHIPPERT, P. Introduction to hyperspectral image analysis. **Online Journal of Space Communication**, 2003.

SILVA, C. S.; PIMENTEL, F.; HONORATO, R. S.; PASQUINI, C. Near infrared hyperspectral imaging for forensic. **Royal Society of chemistry**, n. 139, p. 5176–5184, 2014.

SKOOG. Fundamentals of analytic chemistry. In: **Brooks/Cole**. p. 1088.

SMITH, R. Hyperspectral Imaging. **Microlmages, Inc**, n. USA, p. 1–24, 2012.

STICH, S.; BARD, D.; GROS, L.; WENZ, H. W.; YARWOOD, J.; WILLIAMS, K. Raman microscopic identification of gunshot residues. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 29, n. 9, p. 787–790, 1998.

TANNER, P. a. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium. **Chemical Society reviews**, v. 42, n. 12, p. 5090–5101, 2013.

TAUDTE, R. V.; BEAVIS, A.; BLANES, L.; COLE, N.; DOBLE, P.; ROUX, C. Detection of Gunshot Residues Using Mass Spectrometry. **BioMed Research International**, 2014.

TOCAIA DOS REIS, E. L.; DE SOUZA SARKIS, J. E.; RODRIGUES, C.; NETO, O. N.; VIEBIG, S. Identificação de resíduos de disparos de armas de fogo por meio da técnica de espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivo. **Quimica Nova**, v. 27, n. 3, p. 409–413, 2004.

UNCETA, N.; GOICOLEA, M. A.; SA, A.; BENITO, S. Characterization of organic gunshot residues in lead-free ammunition using a new sample collection device for liquid chromatography – quadrupole time-of-flight mass spectrometry. **Forensic Science International**, v. 246, p. 79–85, 2015.

VAN DE VOORDE, B.; BUEKEN, B.; DENAYER, J.; DE VOS, D. Adsorptive separation on metal-organic frameworks in the liquid phase. **Chemical Society reviews**, v. 43, n. 16, p. 5766–88, 2014.

VICINI, L.; ADRIANO, O.; SOUZA, M. Análise multivariada da teoria à prática. 2005.

VIDAL, M.; AMIGO, J. M. Pre-processing of hyperspectral images. Essential steps before image analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 117, p. 138–148, 2012.

WASELFISZ, J. J. **Mortes matadas por armas de fogo.**

WEBER, I. T.; MELO, a. J. G.; LUCENA, M. a. M.; CONSOLI, E. F.; RODRIGUES, M. O.; DE SÁ, G. F.; MALDANER, a. O.; TALHAVINI, M.; ALVES, S. Use of luminescent gunshot residues markers in forensic context. **Forensic Science International**, v. 244, p. 276–284, 2014.

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.; TERRA, I. a. a.; MELO, A. J. G. De; LUCENA, M. a. D. M.; WANDERLEY, K. a.; PAIVA-SANTOS, C. D. O.; ANTÔNIO, S. G.; NUNES, L. a. O.; PAZ, F. a. a.; SÁ, G. F. De; JÚNIOR, S. a.; RODRIGUES, M. O. Up-conversion properties of lanthanide-organic frameworks and how to track ammunitions using these materials. **RSC Advances**, v. 2, n. 7, p. 3083, 2012.

WU, D.; SUN, D.-W. Advanced applications of hyperspectral imaging technology for food quality and safety analysis and assessment: A review — Part II: Applications. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 19, p. 15–28, 2013.