

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Luiz Felipe Cantarino Adriano

**Estudo teórico de sensores químicos seletivos para chumbo com aplicação na
análise de resíduos de tiros em armas de fogo**

Juiz de Fora
2024

Luiz Felipe Cantarino Adriano

Estudo teórico de sensores químicos seletivos para chumbo com aplicação na análise de resíduos de tiros em armas de fogo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Luiz Antônio Sodré Costa

Juiz de Fora
2024

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Adriano, Luiz Felipe Cantarino.

Estudo teórico de sensores químicos seletivos para chumbo com aplicação na análise de resíduos disparo de arma de fogo. / Luiz Felipe Cantarino Adriano. -- 2024.

74 f. : il.

Orientador: Luiz Antônio Sodré Costa

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, ICE/Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.

1. Resíduos de disparo de arma de fogo (GSR). 2. Química Computacional. 3. Chumbo. 4. Colorimétrico. 5. DFT. I. Costa, Luiz Antônio Sodré, orient. II. Título.

Luiz Felipe Cantarino Adriano

Estudo teórico de sensores químicos seletivos para chumbo com aplicação na análise de resíduos de tiros em armas de fogo

Dissertação
apresentada ao
Programa de Pós-
Graduação em
Química
da Universidade
Federal de Juiz de
Fora como requisito
parcial à obtenção do
título de Mestre em
Química. Área de
concentração: Química.

Aprovada em 22 de julho de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Antônio Sodré Costa - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Lippy Faria Marques
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Jorge Luiz Sônego Milani
Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 15/07/2024.



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Antonio Sodre Costa, Professor(a)**, em 22/07/2024, às 17:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jorge Luiz Sonego Milani, Professor(a)**,



em 22/07/2024, às 17:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Lippy Faria Marques, Usuário Externo**, em 22/07/2024, às 17:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1863860** e o código CRC **BFA6B460**.

Ao meu avô Geraldo, minha vó Maria. Meus pais Luciana e Edmilson. Minha Tia Juliana e aos meus irmãos, Luiz Henrique e Ezequiel. Também dedico a todo mundo que em algum momento diminuiu um pouco a saudade de casa.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu avô Geraldo por me mostrar todos os dias o verdadeiro significado de amor e família. Aos meus pais, meus irmãos, minha vó e minha tia.

Aos amigos de Barbacena, sobretudo a Bianca e a Fabiana, por me deixarem saber que eu sempre poderia voltar para casa quando precisasse.

Ao Juiz de Fora Imperadores, por ser o motivo principal de eu ter pisado em Juiz de Fora, por ser meu refúgio nos tempos difíceis e por me lembrar sempre do meu amor por esse esporte que tem sido um grande companheiro nos últimos sete anos.

À Liga Acadêmica de Ciências Forenses da UFJF (LACIFOR), por me colocar nos trilhos do meu sonho e lembrar para o Luiz Felipe de 25 anos o que o Luiz Felipe de 14 queria.

Aos vários amigos que fiz desde 2017 e que não serei tolo de nomear porque só tenho uma página para isso. Aos colegas do NEQC (que também estão incluídos acima), pelos momentos vividos, pela torcida e por saber que tive vocês ao meu lado todo esse tempo nos últimos dois anos.

Ao professor Hélio, pelas conversas envolvendo assuntos questionáveis, pelas risadas e por toda ajuda e suporte.

Ao meu orientador, professor Luiz Antônio, por aceitar fazer parte desse projeto quando tudo era só empolgação, pela parceria e por me deixar saber que eu podia contar com ele. Por ser Vasco. Por ser 49ers.

Às agências de fomento à pesquisa CAPES, FAPEMIG e CNPq pela bolsa e pelo suporte financeiro ao laboratório.

Ao PPG-Química da UFJF e à Universidade Federal de Juiz de Fora, por formar um químico que ama o que faz.

"Don't you draw the queen of diamonds, boy
She'll beat you if she's able
You know the queen of hearts is always your best bet."

Desperado – Eagles (1973)

RESUMO

As armas de fogo ainda são o principal instrumento para mortes violentas no Brasil. Determinar a autoria de um disparo pode ser fundamental para prender um culpado, absolver um inocente ou ainda determinar a dinâmica dos fatos em um local de crime. Apesar de técnicas instrumentais fazerem um bom trabalho nesse assunto, a realidade estrutural da maioria dos departamentos de perícia do Brasil demanda alternativas mais baratas. Contudo, testes colorimétricos eficientes e confiáveis estão em falta na rotina da perícia criminal. Esse trabalho tem como objetivo projetar e estudar a viabilidade de diferentes compostos como sensores químicos através da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com aplicação na identificação qualitativa de resíduos de arma de fogo. Foram estudadas combinações de grupos fluoróforo com diferentes receptores, visando seletividade ao chumbo. Foram projetados e estudados 13 candidatos, divididos em 4 categorias, dos quais 2 compostos se destacaram termodinamicamente e do ponto de vista colorimétrico.

Palavras-chave: resíduos de arma de fogo; gsr; chumbo; colorimétrico; dft.

ABSTRACT

Firearms are still the primary instrument for violent deaths in Brazil. Determining the perpetrator of a shooting can be crucial for apprehending the guilty, exonerating the innocent, or understanding the events at a crime scene. Although instrumental techniques do a good job in this regard, the structural reality of most forensic departments in Brazil requires more affordable alternatives. However, efficient and reliable colorimetric tests are lacking in the routine of forensic investigation. This study aims to design and assess the feasibility of different compounds as chemical sensors through Density Functional Theory (DFT) for the qualitative identification of gunshot residues (GSR). Combinations of fluorophore groups with different receptors were studied, aiming for selectivity to lead. Thirteen candidates, divided into four categories, were designed and studied, of which two compounds stood out thermodynamically and in terms of colorimetric properties.

Keywords: Gunshot Residue; GSR; Lead; Colorimetric, DFT.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CE	Aza-Eter Coroa
CAC	Certificados de Registro ativos de Caçadores, Atiradores e Colecionadores
CONDPC	Conselho Nacional de Dirigentes da Polícia Científica
DFT	Teoria Funcional de Densidade
EC	Éter Coroa
ETAAS	Absorção atômica eletrotérmica
FAAS	Absorção atômica por chama
GGA	Gradiente Generalizado
GSR	Gun Shot Residues
KS	Kohn Sham
LDA	Aproximação da Densidade Local
MVI	Mortes Violentas Intencionais
NAA	Análise por ativação de neutrons
PACE	Pseudo Eter Coroa
PIXE	Emissão de raio X induzida por prótons
PVA	Álcool polivinílico
SE	Métodos Semiempríricos
SEM-EDX	Microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de raios X por dispersão em energia
SULF	Sulfurados
TNT	Trinitro Tolueno
XRF	Fluorescência por raio X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	RESÍDUOS DE ARMA DE FOGO	12
1.2	SENSORES QUÍMICOS.....	24
1.3	ÉTERES COROA COMO SENSORES QUÍMICOS	25
1.4	TEORIA ÁCIDO BASE DE PEARSON	27
2	OBJETIVOS	30
2.1	OBJETIVO GERAL.....	30
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
3	METODOLOGIA	31
3.1	MÉTODOS COMPUTACIONAIS - TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT).....	31
3.2	TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE DEPENDENTE DO TEMPO (TD-DFT)	38
3.3	PROTOCOLO DE CÁLCULO	39
3.3.1	DESIGN MOLECULAR.....	39
3.3.2	OTIMIZAÇÃO E FREQUÊNCIA.....	40
3.3.3	TD-DFT	40
4	RESULTADOS	42
4.1	OTIMIZAÇÃO DE ESTRUTURA.....	42
4.1.1	DERIVADOS DO ÉTER-COROA (EC)	45
4.1.2	DERIVADOS DO AZO ÉTER COROA	48
4.1.3	LIGANTES SULFURADOS	50
4.2	TD-DFT	52
4.2.1	DERIVADOS DO ÉTER COROA (EC)	56
4.2.2	DERIVADOS DO AZO ÉTER COROA (ACE).....	59
4.2.3	DERIVADOS SULFURADOS (SULF).....	62
5	CONCLUSÃO	66
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
	APÊNDICE I – PRODUÇÃO	74

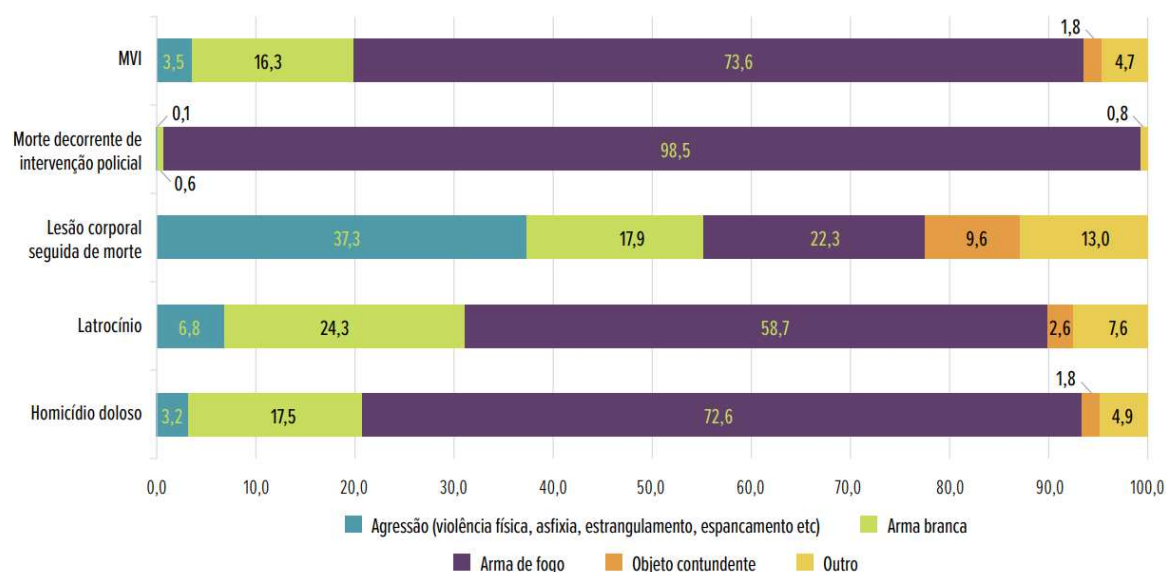
1 INTRODUÇÃO

As ciências forenses é uma grande área que aplica diversas áreas para tratar assuntos de âmbito legais. Atua de forma a aplicar o conhecimento dessas áreas afins de forma que seja possível promover a resolução de problemas forenses de formas científica.

1.1 RESÍDUOS DE ARMA DE FOGO

Uma das formas de monitorar a situação da violência no Brasil é através do Anuário Brasileiro de segurança pública, que divulga anualmente dados sobre as taxas de mortalidade por causas violentas. Um dos conceitos utilizados nessa análise é o de Mortes Violentas Intencionais (MVI), que engloba homicídios, latrocínios, lesões corporais seguidas de morte e mortes decorrentes de intervenção policial. Segundo o Anuário, em 2024, as armas de fogo foram o principal instrumento utilizado nessas mortes, sendo responsáveis por 73,6% dos casos de MVI. Ainda, de forma mais específica, as armas de fogo também foram predominantes em cada uma das categorias que compõem o conceito de MVI, representando 98,5% das mortes por intervenção policial, 22,3% das mortes por lesões corporais seguidas de morte, 58,7% dos latrocínios e 72,6% dos homicídios (Figura 1).

Figura 1 — Distribuição das MVIs por Tipo de Instrumento Utilizado e Categoria de Registro



Fonte: ANUÁRIO BRASILEIRO DE SEGURANÇA PÚBLICA 2024.

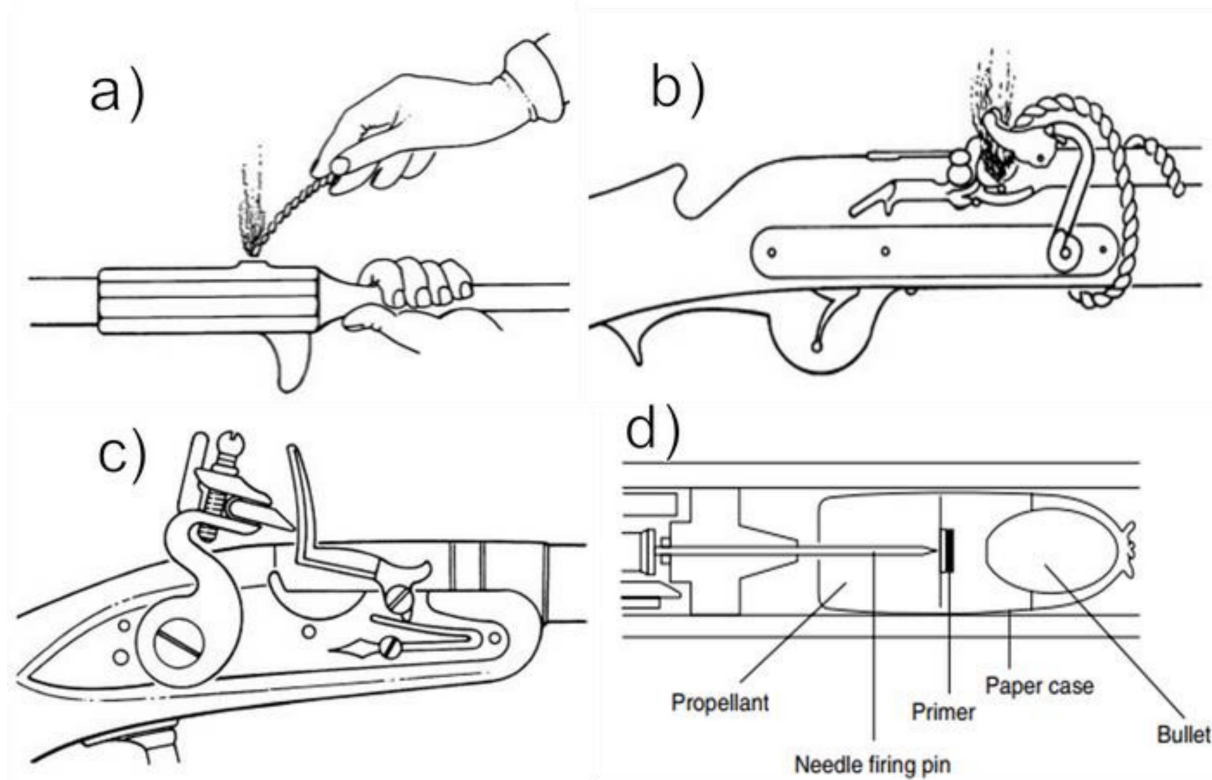
Outro aspecto preocupante é o impacto das armas de fogo na população infanto-juvenil brasileira. De acordo com o Anuário, as armas de fogo foram a causa de 55,8% das mortes de crianças de 0 a 11 anos e de 90,8% das mortes de adolescentes de 12 a 17 anos em 2024. Esses dados revelam que as crianças estão mais expostas à violência doméstica, enquanto os adolescentes sofrem mais com a violência urbana.

Por fim, cabe ressaltar que nos últimos anos houve um aumento expressivo no número de pessoas que possuem armas de fogo legalizadas no Brasil. O número de Certificados de Registro ativos de Caçadores, Atiradores e Colecionadores (CAC) saltou de 41.803 em 2012 para 783.385 em 2022, um crescimento de quase 1800% nos últimos 10 anos. Somente no último ano, houve um aumento de 5,75% no número de CACs. Além disso, os sistemas da polícia federal registraram 1.532.803 armas de fogo com o registro expirado. Ou seja, armas cujos proprietário não renovaram a licença ou que o Estado não sabe do paradeiro. Esses dados corroboram com a quantidade de mortes por arma de fogo no Brasil e ajudam a entender a necessidade de estudos forenses voltados a esse tema.

As armas de fogo fazem parte da história a partir do segundo milênio. O primeiro uso registrado de uma arma de fogo na Europa foi em 1247. Em 1346 essas

armas já estavam presentes no campo de batalha durante o reinado de Edward III na Inglaterra. (HEARD, 2011) As primeiras armas de fogo, eram objetos pouco práticos e de baixa eficiência. Conhecido como Canhões de mão, em tradução livre (*Hand Cannons*), esses dispositivos consistiam apenas em um pequeno canhão de ferro ou bronze reforçados com metal ou tiras de couro. Os canhões de mão eram recarregados pela boca do cano com a pólvora e balins que eram os projéteis da época. Na culatra, o cano possuía um orifício que dava acesso ao explosivo inicializador que entrava em ignição por meio de um pavio em chamas ou um ferro quente e dessa forma promovia a queima da carga principal de pólvora liberando os projéteis. Evidentemente os problemas referentes a essas primeiras armas de fogo eram muitos. Elas eram difíceis de mirar, o disparo era lento e chuva ou a umidade tornavam-na impossível de disparar. Avanços nesse sentido foram feitos com o desenvolvimento das armas com pavio integrado que eram construídos exatamente da mesma forma que os canhões de mão, com o cano sendo carregado com a pólvora e a munição, mas nesse caso, o pavio era incorporado no buraco da culatra e enrolado no corpo da arma. Para efetuar o disparo, bastava puxar a corda para frente que isso fazia com que a parte acesa do pavio entrasse em contato com o explosivo inicializador do disparo. Essas melhorias permitiram que a arma fosse empunhada em uma só mão, além de favorecer a mira do atirador. Nos séculos seguintes as armas sofreram vários aprimoramentos, principalmente no seu sistema de disparo. Os mecanismos seguintes, por meio de diversas formas, visavam gerar faíscas para promover a ignição do detonador primário e a partir dessa primeira ignição, gerar a queima da carga principal de explosivos. Tais mudanças permitiram mais praticidade, velocidade e eficiência aos disparos. O mecanismo de disparo da maioria das armas atuais se originou em 1848 nas forças armadas da Prússia, é conhecido como mecanismo de agulha, em tradução livre.

Figura 2 — Mecanismos de disparo de arma de fogo ao longo dos séculos. a) Canhão de mão b) Pavio Integrado c) Pedra-Pomo d) Mecanismo de agulha

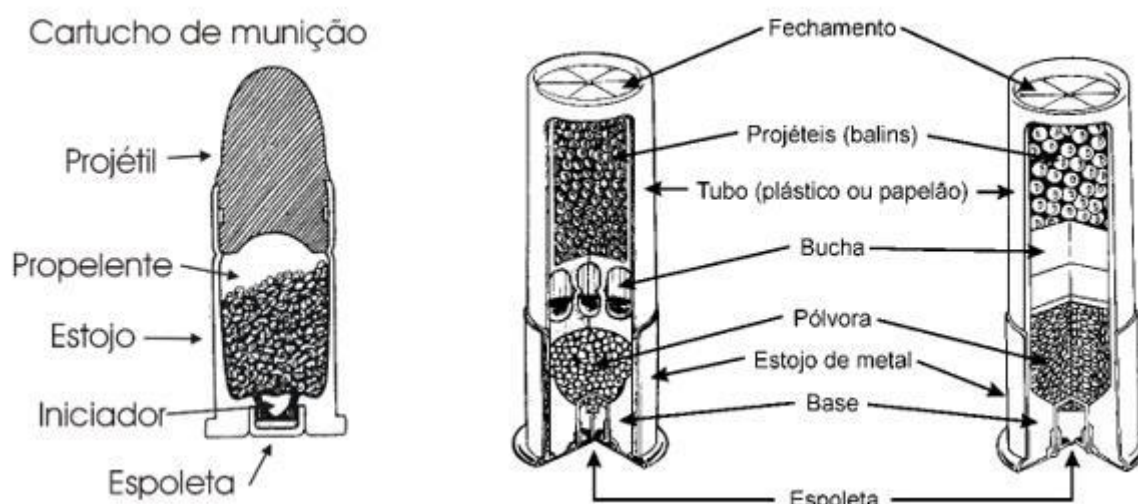


Fonte: Adaptado HEARD, 2011.

O funcionamento de uma arma de fogo depende da interação entre os componentes do cartucho de munição, que são o projétil, o estojo, a pólvora e a espoleta. O projétil é a parte que sai da arma e atinge o alvo, causando danos físicos. Ele é normalmente feito de chumbo e revestido por outros metais, como zinco e cobre. O estojo é a parte que envolve e protege os demais componentes do cartucho. Ele é feito de metal ou plástico e tem um orifício na base para encaixar a espoleta. A espoleta é a parte que inicia a combustão da pólvora, gerando gases que empurram o projétil para fora do cano da arma. Ela é formada por um material explosivo sensível ao impacto do percussor da arma. A pólvora é a parte que fornece a energia necessária para o disparo. Ela é composta por substâncias químicas que liberam gases ao entrarem em combustão. Tais gases são responsáveis por expelir o projétil. Os detalhes podem ser vistos na figura 2. A munição de espingarda, escopeta, garrucha e outras armas de cano longo é composta por vários projéteis esféricos de

metal, denominados balins, que são lançados simultaneamente pelo disparo. Os balins são acondicionados dentro de um tubo de material frágil, como plástico ou papelão, que se rompe ao sair do cano da arma. Isso faz com que os projéteis se espalhem em um cone, aumentando a área de impacto e o potencial lesivo da munição. O tubo é impulsionado pelos gases resultantes da combustão da pólvora, que também gera uma grande quantidade de calor e pressão. O objetivo desse tipo de munição é causar danos extensos renunciando à precisão ou do controle da trajetória dos projéteis.

Figura 3 — Cartucho de munição



Fonte: ENCICLOPÉDIA JURÍDICA DA PUC-SP.

<https://enciclopediajuridica.pucsp.br/verbete/412/edicao-1/armas> Acesso 27/10/2023.

Voltando aos mecanismos de disparo, nas armas atuais, o disparo é promovido pelo acionamento de um gatilho que ao ser ativado faz com que o pino percutor, em forma de agulha, vide o nome, atinja a espoleta que é geralmente formada por uma mistura iniciadora composta por estifinato de chumbo ($C_6H_5N_3O_8Pb$), nitrato de bário, trissulfeto de antimônio podendo conter 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) e sais de estrôncio e mercúrio. O impacto faz com que essa mistura gere chamas de alto poder calorífico que iniciam a queima da pólvora que por sua vez, em um curto período de tempo, gera um grande volume de gás. A pressão gerada por esse gás expelle o projétil bem como resíduos metálicos, orgânicos e inorgânicos gerados durante o processo (DUARTE et

al., 2015). Os resíduos inorgânicos são provenientes de compostos com diversas funções na arma. Vão desde explosivos e oxidantes até materiais usados na construção do projétil e do cartucho. A Tabela 1 mostra os principais resíduos orgânicos provenientes do disparo.

Devido as condições de pressão e temperatura no momento do disparo, os componentes metálicos desses resíduos são volatilizados e saem da arma na forma de vapor, sendo rapidamente condensados na forma de partículas esféricas e esferoides com cerca de (0,1 μm a 5 μm) de diâmetro. Esses, juntamente com subprodutos orgânicos, são conhecidos como resíduos de arma de fogo ou Gun Shot Residues (GSR). Uma definição mais pictórica pode ser observada na figura 4.

Quadro 1: Componentes Inorgânicos dos resíduos de arma de fogo

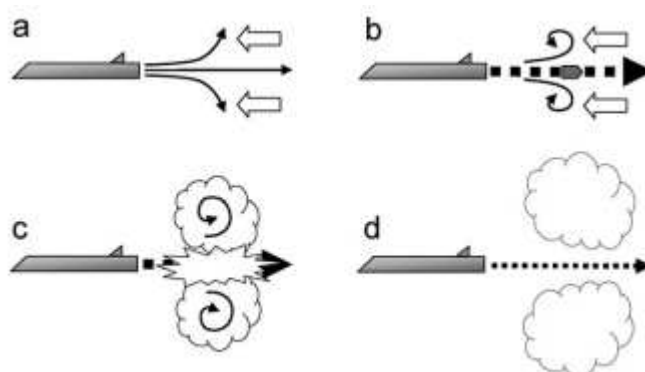
Composto Inorgânico	Função/Origem	Composto Inorgânico	Função/Origem
Pó de Alumínio*	Agente Redutor	Peróxido de Chumbo (PbO ₂)	Oxidante
Óxido de Alumínio* (Al₂O₃)	Oxidante	Estifnato de Chumbo (PbC ₆ HN ₃ O ₈)	Explosivo
Sulfeto de Alumínio* (Al₂S₃)	Combustível	Tiocianato de Chumbo (Pb(SCN) ₂)	Explosivo
Silicato de Alumínio* (Al₂SiO₅)	Estabilizador	Magnésio (Mg)	Agente Redutor
Antimônio (Sb)	Projétil	Manganês* (Mn)	Combustível
Sulfeto de Antimônio (Sb₂S)	Combustível/Agente de Atrito	Óxido de Manganês* (MnO)	Combustível
Sulfeto de Antimônio (Sb₂(SO₃)₃)	Combustível	Mercúrio (Hg)	Explosivo
Trissulfeto de Antimônio (Sb₂S₃)	Combustível	Fulminato de Mercúrio (Hg(CNO) ₂)	Explosivo
Nitrato de Bário (Ba(NO₃)₂)	Oxidante	Trióxido de Molibdênio* (MoO ₃)	Oxidante
Peróxido de Bário (BaO₂)	Oxidante	Níquel (Ni)	Estojo do Cartucho

Berílio (Be)	Combustível	Fósforo (P)	Estojo do Cartucho
Óxido de Bismuto* (Bi₂O₃)	Oxidante	Estifnato de Chumbo (PbC ₆ HN ₃ O ₈)	Explosivo
Sulfeto de Bismuto* (Bi₂S₃)	Combustível	Tiocianato de Chumbo (Pb(SCN) ₂)	Explosivo
Pó de Boro* (B)	Agente Redutor	Cloreto de Potássio (KClO ₄)	Oxidante
Latão	Estojo do Cartucho	Monóxido de Silício* (SiO)	Combustível
Bronze	Estojo do Cartucho	Nitrato de Sódio (NaNO ₃)	Oxidante
Silicieto de Cálcio (CaSi₂)	Combustível	Monóxido de Silício* (SiO)	Oxidante
Cromo (Cr)	Combustível	Nitrato de Sódio (NaNO ₃)	Oxidante
Óxido de Cromo (Cr₂O₃)	Oxidante	Óxido Estânico* (SnO ₂)	Oxidante
Cobre (Cu)	Estojo do Cartucho	Nitrato Estrôncio(Sr(NO ₃)) ₂	Oxidante
Tiocianato de Cobre(CuSCN)	Explosivo	Enxofre(S)	Combustível
Azida Cobre(II)(Cu(N₃))₂	Explosivo	Estanho(Sn)	Estojo do Cartucho
Cupro-níquel	Moldagem do Projétil	Pó Titânio	Agente Redutor
Vidro Moído*	Agente Atrito	Tungstênio(W)	Do Projétil
Ferro(Fe)	Projétil	Trióxido Tungstênio*(WO ₃)	Oxidante
Chumbo(Pb)	Projétil	Zinco(Zn)	Estojo do Cartucho
Azida Chumbo(Pb(N₃))₂	Explosivo	Peróxido Zinco(ZnO ₂)	Oxidante
Óxido Chumbo(PbO)	Oxidante	Sulfeto Zinco*(ZnS)	Combustível
Nitrato Chumbo(Pb(NO₃))₂	Oxidante	Pó Zircônio*(Zr)	Agente Redutor

Fonte: Adaptado (FEENEY et al., 2020).

O GSR é uma ferramenta importante para obter informações sobre o local do crime, pois fornece várias respostas aos peritos criminais como: (1) Análise diferencial da causa da morte, em outras palavras, se a morte foi causada por homicídio, acidente, legítima defesa ou suicídio. (2) Dinâmica dos fatos: Esse é o principal resultado do laudo pericial e busca relatar como e o que aconteceu no local da ocorrência. (3) Se há divergências entre o que foi relatado e o que foi encontrado. Por exemplo no caos de suicídios forjados. E última instância, os GSR podem fornecer a autoria do disparo. (4) Se é possível estimar a distância, a direção e o número de armas de fogo utilizadas. Nesse caso, as conclusões seriam tomadas com base em dados quantitativos comparados com dados da literatura ou experimentais. (5) Se é possível determinar detalhes sobre a lesão causada pela arma de fogo. (SHRIVASTAVA; JAIN; NAGPAL, 2021).

Figura 4 — Esquema da formação da nuvem de resíduos ao efetuar um disparo de arma de fogo.



Fonte: (DITRICH, 2012)

Os resíduos resultantes de um disparo de arma de fogo podem se acumular em várias superfícies próximas ao local do disparo. Isso inclui a pele, veículos (como assentos, encostos, portas, janelas, painéis e forros, tanto internos quanto externos), o local do incidente, portas, janelas, partes do corpo atingidas por ferimentos de arma de fogo, roupas e qualquer superfície próxima ao disparo. Os resíduos se degradam rapidamente de 2 a 12 horas após o disparo, dessa forma, quanto mais o tempo passa,

menos vestígios poderão ser encontrados e menos sensível será o método de análise, resultando em resultados menos precisos. Existem diversas técnicas empregadas para coletar amostras desses resíduos, e a escolha da técnica mais adequada é crucial para garantir a eficiência máxima da coleta. Entre as técnicas de coleta estão o uso de parafina, fita adesiva, esfregaço com swab, aspiração a vácuo e cola (DALBY et al., 2010)

O método da parafina é um dos métodos secos para coletar partículas de resíduo de disparo das mãos de uma vítima. Ele consiste em derramar cera derretida na mão e deixá-la endurecer por alguns minutos. A cera prende as partículas de resíduo e pode ser retirada para análise. Como ponto positivo, o método é fácil de ser empregado e se mostrou ser bem efetivo. Uma das desvantagens deste método é que ele não é muito resistente e pode ser facilmente afetado por instrumentação pesada. Outra limitação é que ele pode às vezes produzir resultados falsos positivos que podem levar a conclusões incorretas (SHRIVASTAVA; JAIN; NAGPAL, 2021).

As fitas adesivas estão entre a forma mais comum de coleta de GSR na superfície da pele (REID et al., 2010). Ela envolve o uso de fitas adesivas que podem capturar as partículas ou resíduos de diferentes superfícies. Uma das vantagens da coleta de fita é que ela pode reduzir a interferência de materiais orgânicos e aumentar a visibilidade da evidência. A coleta de fita também pode ser usada em amostras de cabelo, embora os pesquisadores argumentem que não é um método confiável. No entanto, Zeichner (2001) descobriu que a coleta de fita não diferia significativamente de outros métodos, como o *Swab* ou a extração com solvente.

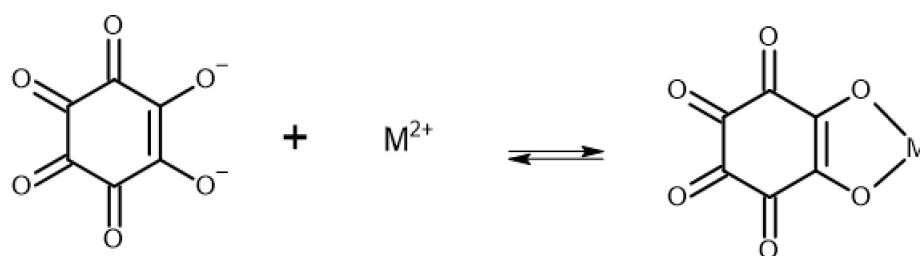
Outro método comumente usado é o método do *Swab*, o esfregaço com cotonete. Esse método consiste basicamente em esfregar nas mãos do suspeito um cotonete embebido em algum solvente para promover a incorporação na superfície do material. O uso de solventes permite uma recuperação estável e consistente desses resíduos. Por outro lado, o método não consegue eliminar interferentes já que outras substâncias podem ser dissolvidas no solvente.

Atualmente existem testes que atuam de forma a identificar os GSR, sejam testes instrumentais ou testes qualitativos colorimétricos. O método instrumental mais popular para identificação de resíduos de arma de fogo é a microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de raios X por dispersão em energia. (SEM-EDX), considerada padrão ouro (GOUDSMITS et al., 2015). Os métodos atuais

permitem identificar através dessa técnica o formato de partículas com tamanho da ordem dos micrometros e atuar de forma qualitativa na identificação simultânea de chumbo, antimônio e bário, dessa forma comprovando de forma inequívoca dado que esses elementos não são encontrados juntos na natureza. A técnica de emissão atômica é outra técnica bastante relacionada com a qualificação e quantificação de GSR como por exemplo no trabalho publicado por Turillazi e colaboradores em 2013 em que a técnica ICP-AES foi usada para aumentar a precisão da análise de resíduos de arma de fogo em que a arma foi disparada de distâncias médias ou longas em relação a um alvo. Também foram publicados estudos usando diversas outras técnicas como emissão de raio X induzida por prótons (PIXE), análise por ativação de neutros (NAA), fluorescência por raio X (XRF) e absorção atômica, seja por chama (FAAS) ou absorção atômica eletrotérmica (ETAAS).

Todavia, o alto custo da instrumentação e sua manutenção, a necessidade de profissionais treinados que possam manipular os equipamentos e o processamento de dados são pontos negativos que impedem um uso mais amplo desses meios instrumentais. Dentre os testes qualitativos colorimétricos, se destaca o teste com o rodizonato de sódio utilizado para a detecção tanto de chumbo quanto de bário. O rodizonato de sódio reage com metais bivalentes para formar complexos coloridos e a cor desses complexos pode variar com o pH do meio para certos metais. Esse é o caso do chumbo que em pH neutro apresenta uma coloração violeta e, em pH = 2,8, vermelha. Para o bário a coloração vermelho-marrom é independente do pH do sistema, enquanto que para certos metais bivalentes como cobre e estrôncio eles são coloridos em pH 7 e perdem a coloração em pH menores que isso (SHRIVASTAVA et al., 2021).

Figura 5 — Reação de complexação entre o rodizonato de sódio e chumbo



Fonte: Elaborado pelo Autor

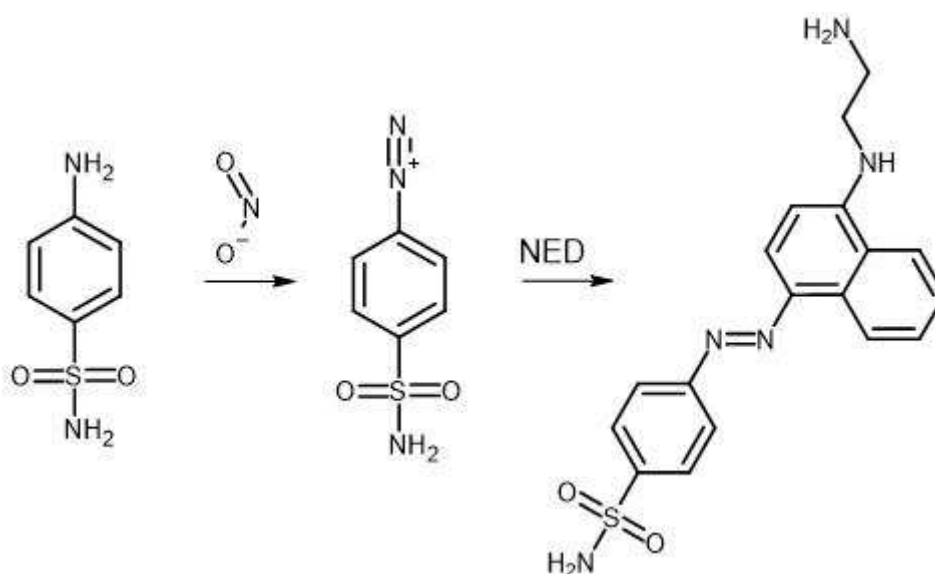
Todavia a confiabilidade desse teste é questionável, e com base nisso a recomendação 002/2022 do Conselho Nacional de Dirigentes da Polícia Científica (CONDPC) recomenda a não realização desse exame “devido a sua baixa sensibilidade que resulta em muitos testes falso-negativo”. Dessa forma, o desenvolvimento de um teste de campo capaz de determinar resíduos de arma de fogo é mandatório.

Ainda visando determinar resíduos metálicos, dessa vez de forma simultânea, foi desenvolvido o teste de Harrison e Gilroy em 1959. O procedimento consiste em usar um cotonete ou gaze umedecido com HCl diluído para coletar o GSR das mãos do suspeito. Depois de secar o cotonete, ele era tratado com iodeto de tri-fenilarsonio e rodizonato de sódio. A presença de antimônio era indicada pela mudança de cor para laranja. A presença de chumbo e bário era indicada pela mudança de cor para vermelho. Ao adicionar HCl diluído, se a mancha ficasse roxa, isso significava que havia chumbo. Se a cor não mudasse, isso significava que havia bário. No entanto, esse método tinha limitações, pois os resultados não eram quantificáveis, havia interferências de outras substâncias e a cor era instável e podia mudar rapidamente.

Outros ensaios químicos que podem ser usados na identificação de GSR buscam identificar nitratos e nitritos presentes na amostra. Um dos primeiros testes desse tipo foi o teste da parafina, proposto por Teodoro Gonzales em 1933, que utilizava uma solução de difenilamina em ácido sulfúrico concentrado. A reação entre o nitrito e a difenilamina produzia uma coloração azul escura, indicando um resultado positivo. No entanto, esse teste era pouco específico, pois muitas outras substâncias podiam reagir com a difenilamina e gerar falsos positivos, como tabaco, leguminosas, fertilizantes, medicamentos, produtos veterinários e vários compostos químicos comuns no cotidiano. (DALBY; BUTLER; BIRKETT, 2010). Por isso, foram desenvolvidos testes mais seletivos para identificar nitritos em amostras de tecido com resíduos de disparo. O mais famoso desses testes é o teste de Griess, descrito em 1858 por Peter Griess. Esse teste consistia em colocar um papel impregnado com uma mistura de sulfanilamida e *N*-(1-naftil)etilenodiamina sobre a amostra e adicionar ácido acético a 20%. Em seguida, o papel era aquecido com um ferro elétrico e a formação de uma mancha vermelha escura no papel indicava um resultado positivo. A reação ocorria em duas etapas: na primeira, a sulfanilamida reagia com o nitrito e formava um sal diazônio; na segunda, o sal diazônio reagia com a *N*-(1-

naftil)etilenodiamina por uma reação de acoplamento e formava um corante rosa-vermelho. (DALBY; BUTLER; BIRKETT, 2010). O teste de Griess foi modificado posteriormente para incluir ácido cítrico na reação. O resultado positivo era um composto de cor rosa e o teste era chamado de teste de Griess modificado. No entanto, os testes baseados em nitritos ainda apresentavam problemas de falso negativos devido à instabilidade química dos seus componentes (WEBER et al., 2011).

Figura 6 — Reação de Griess



Fonte: Elaborado pelo Autor

Recentemente, alguns testes colorimétricos foram reportados na literatura. GANDY et al. (2018) desenvolveu um teste visando identificar os resíduos orgânicos. Chamado de 4-B test, o ensaio colorimétrico produziu resultados seletivos e sensíveis para nitritos. Contudo necessita de investigação futura para determinar as causas de resultados falso positivos na pólvora pós combusta. Já em 2021, JALUDDIN et al. (2021) visaram desenvolver um teste, também para nitratos, buscando substituir o teste de Griess. O mecanismo da reação é o mesmo apresentado acima, mas ao invés do *N*-(1-naftil)etilenodiamina, foi usado o 3-aminofenol. A modificação foi feita para facilitar questões operacionais, como o aquecimento necessário no teste de Griess original, além de diminuir o custo do teste. Chamado de “Rapid Griess Test”,

apresentou resultados similares ao teste de Griess modificado, tendo ao seu favor uma maior intensidade nas cores geradas e praticidade na aplicação.

Em 2017 FREITAS et al. desenvolveram um teste colorimétrico para a detecção de chumbo usando o iodeto de potássio. O teste é simples, mais barato que o teste do rodizonado, além de apresentar uma maior estabilidade e permitir a identificação posterior de nitritos. Todavia, a sensibilidade do método se mostrou um desafio para trabalhos práticos.

Ainda visando identificar o chumbo, foram realizados testes utilizando nanopartículas de prata. O estudo introduziu um dispositivo portátil para a detecção rápida de chumbo nos GSR. Segundo os autores, o método se mostrou muito sensível, seletivo e específico para a detecção não apenas qualitativa, mas também quantitativa. Ele se baseia em princípios óticos de nanopartículas de prata revestidas com álcool polivinílico (PVA) e da sua interação com o Pb^{2+} , levando à mudança de coloração

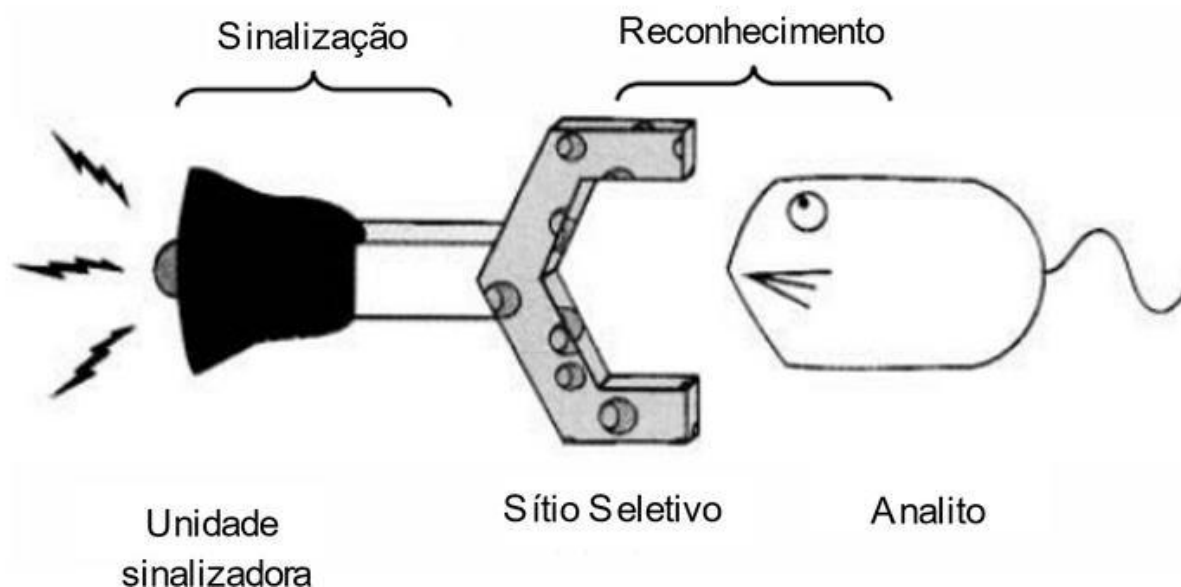
As estratégias de detecção de resíduos de arma de fogo também variaram. WEBER et al. (2011) propôs a inclusão de marcadores fotoluminescentes à munição para, dessa forma, obter respostas a respeito dos resíduos de arma de fogo através da luminescência desses materiais. Sendo assim, eliminando a contaminação cruzada e promovendo maior sensibilidade para a análise. GOMES et al. (2023) publicou dois compostos “altamente fotoluminescente” de európio (III) β -dicetonados. O grupo se baseou nas propriedades luminescentes do lantanídeo bem como as características favoráveis à complexação do grupo ligante com o metal. Esse foi o primeiro exemplo de β -dicetonados usados para esse fim.

1.2 SENSORES QUÍMICOS

Sensores químicos podem ser definidos como dispositivos que respondem com alta seletividade e sensibilidade para um alvo específico (analito) presente em diferentes meios e produz um sinal de resposta que pode ser analisado (EL SAYED, 2023). Os sensores químicos são compostos de duas partes principais: o sítio seletivo e o sinalizador. O analito interage com o sítio seletivo e essa interação provoca

mudanças químicas no sensor que traduz essas mudanças em sinal analítico, como, por exemplo cor ou luminescência através do sinalizador.

Figura 7 — Construção de um sensor químico



Fonte: Adaptado BĂNICĂ (2012).

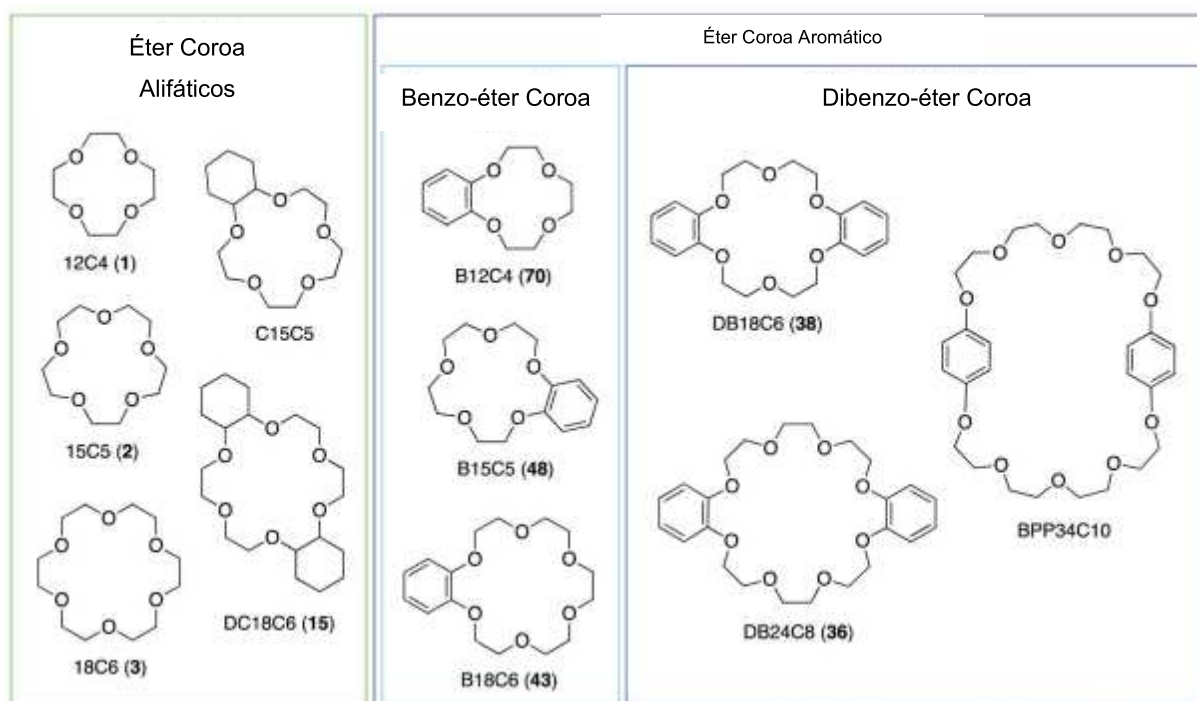
Eles podem ser classificados em muitos tipos, como eletroquímicos, de massa, ópticos, magnéticos e térmicos, dependendo do seu princípio de funcionamento. A base de funcionamento de um sensor eletroquímico depende do efeito eletroquímico entre as moléculas do analito e os eletrodos. O sensor de massa depende da mudança de qualidade induzida pela quantidade de massa da adsorção em direção ao analito pela modificação especial da superfície do sensor. O sensor químico óptico baseia-se nas mudanças nas propriedades ópticas, que resultam da interação entre o analito e o receptor. O dispositivo magnético baseia-se nas mudanças nas propriedades magnéticas durante a adsorção do analito, enquanto o sensor térmico baseia-se no efeito térmico gerado pela reação química específica ou pelo processo de adsorção entre o analito e a superfície do receptor. Os sensores químicos também podem ser classificados em várias categorias, dependendo do objeto que deve ser analisado (BĂNICĂ, 2012).

1.3 ÉTERES COROA COMO SENSORES QUÍMICOS

Os éteres coroa (EC) são um tipo de poliéteres cíclicos que têm uma estrutura em forma de anel com átomos de oxigênio espaçados por dois ou mais átomos de carbono. Sua descoberta aconteceu em 1967 Charles Pedersen, que recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1987 por sua contribuição para a química supramolecular. Os EC têm a propriedade de se ligar seletivamente a íons metálicos e outras moléculas neutras, formando complexos estáveis. O tamanho e a forma da cavidade do EC determinam a sua afinidade por diferentes íons ou moléculas. Além de ser um excelente agente complexante com metais alcalinos, os EC também são efetivos complexando os alcalinos terrosos, Pb^{2+} e Tl^{2+} . Quando átomos de Nitrogênio e enxofre são incorporados ao ciclo, eles se tornam sensíveis aos íons Ag^+ , Hg^{2+} , and Cd^{2+} (TSUKANOV et al., 2008). Por serem ciclos grandes, sua nomenclatura de acordo com a IUPAC é complicada e pouco proveitosa. Dessa forma, os éteres coroa possuem nomenclatura própria. Eles são descritos da seguinte forma: Y-Coroa-X. Onde Y é o número total de átomos no ciclo e X é o número de hetero átomos presentes. A presença de outros componentes ao ciclo também é levada em conta. Por exemplo, se o ciclo contiver átomos de nitrogênio o termo “azo” aparece logo depois do Y. Enquanto, se anéis benzênicos forem acoplados à estrutura, o nome benzo é usado.

Os EC podem ser classificados em dois grupos: alifáticos e aromáticos, exemplos podem ser vistos na figura 8. Os éteres coroa alifático são aqueles que possuem o grupamento CH_2CH_2O repetidas na sua estrutura. A quantidade mínima de repetições é 4 enquanto a máxima é 10. Já os EC aromáticos são caracterizados pela presença de anéis benzênicos acoplados ao microciclo (NICOLI et al., 2021).

Figura 8 — Estrutura dos EC mais usados



Fonte: Adaptado de NICOLI et al. (2021).

A alta seletividade e capacidade de complexação dos éteres coroa os tornam excelentes candidatos a sítios seletivos de sensores químicos. Desse modo, vários trabalhos foram apresentados usando mão dessas propriedades. SEUNG HWAN JEON et al. (2021) desenvolveu um sensor químico fluorescente para Cu^{2+} em que o aza-coroa éter foi combinado com a naftalimida como transmissor. Enquanto isso, RAHMEN et al., (2004), desenvolveu dois sensores químicos capazes de interagir e identificar o cátion NH_4^+ com alta seletividade em relação aos metais alcalinos. Por fim, para exemplificar a gama de analitos capazes de interagir com a cavidade dos EC, GAWLEY et al. (2007) reportaram um sensor químico fluorescente capaz de identificar a saxitoxina, uma toxina proveniente de peixes, em amostras de água.

1.4 TEORIA ÁCIDO BASE DE PEARSON

A teoria de ácidos e bases de Pearson, também conhecida como teoria dos ácidos e bases duros e moles (HSAB, do inglês Hard and Soft Acids and Bases), foi proposta por Ralph G. Pearson em 1963. Essa teoria é uma extensão da teoria de

ácidos e bases de Lewis, que define ácidos como receptores de pares de elétrons e bases como doadoras de pares de elétrons. Pearson introduziu a ideia de que ácidos e bases podem ser classificados em duas categorias: duros e moles, com base em sua polarizabilidade e comportamento químico.

Ácidos duros são aqueles que possuem alta densidade de carga, são pequenos e têm baixa polarizabilidade. Eles apresentam uma afinidade maior por bases que também são duras. Alguns exemplos de ácidos duros incluem íons metálicos com cargas elevadas e de tamanho reduzido, como H^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , além do íon fluor (F^-). Esses ácidos tendem a se ligar com bases igualmente duras, formando ligações iônicas mais fortes. Em contraste, ácidos moles são maiores, têm baixa densidade de carga e são mais polarizáveis. Esses ácidos preferem interagir com bases moles. Exemplos incluem metais de transição com baixos estados de oxidação, como Pt^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , além de metais nobres como Au^+ .

Assim como os ácidos, as bases podem ser classificadas como duras ou moles. Bases duras são pequenas, possuem alta densidade eletrônica e são menos polarizáveis. Frequentemente, são ânions como F^- , OH^- e NH_3 . Por outro lado, bases moles são maiores, mais polarizáveis e menos densas em termos de carga eletrônica. Exemplos incluem íons como I^- , S^{2-} e moléculas como trifenilfosfina (PPh_3).

O princípio fundamental da teoria de Pearson é que ácidos duros tendem a formar complexos mais estáveis com bases duras, enquanto ácidos moles preferem se ligar a bases moles. Essa preferência pode ser explicada pela compatibilidade eletrônica e pela estabilidade energética. Interações entre espécies com características semelhantes tendem a ser mais favoráveis do ponto de vista energético, resultando em ligações mais fortes e estáveis. Ácidos e bases duros interagem predominantemente de maneira eletrostática, ou seja, a atração é de natureza iônica devido à alta densidade de carga em ambos os lados. Já ácidos e bases moles interagem de maneira mais covalente, com maior sobreposição de orbitais, pois tanto ácidos quanto bases moles são mais polarizáveis e tendem a compartilhar mais seus elétrons.

A teoria HSAB tem diversas aplicações na química. Na química de coordenação, ela auxilia na previsão da formação de complexos metálicos. Por exemplo, íons metálicos duros como Al^{3+} preferem ligantes duros como H_2O ou NH_3 , enquanto íons metálicos moles como Pt^{2+} preferem ligantes moles como CO ou PPh_3 . Em reações orgânicas, a teoria ajuda a entender a reatividade em reações de substituição nucleofílica. Nucleófilos duros, como OH^- , reagem mais facilmente com eletrófilos duros, como R_3C^+ , enquanto nucleófilos moles, como I^- ou S^{2-} , reagem preferencialmente com eletrófilos moles. Na química ambiental, a teoria HSAB é útil para entender o comportamento de metais pesados no meio ambiente. Metais moles, como o mercúrio (Hg^{2+}), tendem a se ligar a bases moles, como o enxofre presente em proteínas, o que explica sua toxicidade.

Embora seja amplamente útil, a teoria HSAB tem suas limitações. Nem todos os ácidos ou bases podem ser claramente classificados como duros ou moles, e em muitos casos, as interações químicas são influenciadas por fatores como solubilidade, ambiente reacional ou forças intermoleculares que a teoria não prevê. Além disso, algumas reações podem envolver tanto interações duras quanto moles, exigindo uma análise mais detalhada além da simples categorização proposta por Pearson.

2 OBJETIVOS

Os objetivos do trabalho foram separados entre objetivos gerais e específicos.

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver sensores químicos colorimétricos sensíveis para a detecção dos resíduos gerados pelo disparo de uma arma de fogo (GSR), utilizando a teoria funcional da densidade (DFT) com o intuito de criar métodos confiáveis e eficazes para a análise forense.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- **Design Molecular:**

Identificar na literatura compostos seletivos ao chumbo.

Determinar locais nesses compostos onde grupos cromóforos, podem ser eficientemente acoplados.

Planejar reações químicas específicas para modificar a configuração eletrônica do composto.

Propor estruturas químicas que podem atuar como sensores químicos para os GSR.

- **Estudos Teóricos:**

Realizar cálculos de otimização de estrutura, frequência e TD-DFT para identificar moléculas com potencial de atuação como sensores.

Fornecer a conformação de menor energia do estado fundamental e dados termodinâmicos essenciais para avaliar a estabilidade do sensor.

Simular o espectro UV-VIS do sensor para comparar as propriedades eletrônicas do composto proposto na presença e na ausência do chumbo.

3 METODOLOGIA

O problema de múltiplos corpos exige da química computacional criatividade e novos métodos em busca de aproximações válidas para resolver esse sistema. Um desses métodos é a teoria funcional da densidade que será discutida a seguir.

3.1 MÉTODOS COMPUTACIONAIS - TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

A modelagem molecular é uma área da ciência que utiliza ferramentas computacionais para simular, visualizar, analisar e armazenar modelos de sistemas moleculares complexos, baseados nas leis da física e da química e em dados experimentais disponíveis (COHEN et al., 1990). Essa abordagem permite alterar diversos parâmetros geométricos, como distâncias e ângulos de ligação, e parâmetros eletrônicos, e assim, prever o comportamento desses sistemas.

Existem diversos métodos computacionais que podem realizar essas simulações com alta precisão. Esses métodos podem ser classificados inicialmente em mecânica molecular, dinâmica molecular e métodos quânticos. Dentro dos métodos quânticos, há os métodos *ab initio*, os métodos semi-empíricos e os métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Os métodos *ab initio* são caracterizados quando os resultados são gerados sem contribuição nenhuma de dados experimentais. *Ab initio*, em Latim, significa “desde início”, e tem como principal representante o método de Hartree -Fock (HF) (ROGERS, 2003). Entre as características do método de Hartree Fock, temos a falta de correlação eletrônica, perdida durante a construção do modelo, de forma que a movimentação de um elétron é considerada independente da dinâmica dos outros elétrons (JENSEN, 2016). Além disso, o método é capaz de realizar os cálculos computacionais sem a necessidade de ajustes ou parâmetros experimentais, sendo capaz de fornecer as informações referentes à geometria e propriedades eletrônicas somente baseado em cálculos.

Quando resolver o problema envolve descrever as distribuições eletrônicas em detalhes, a mecânica quântica é a única ferramenta capaz de oferecer respostas

satisfatórias (JENSEN, 2016). Dessa forma, tomando a Equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad \text{Equação 1}$$

\hat{H} é o operador Hamiltoniano, que inclui a energia cinética e potencial do sistema. $\psi(x)$ é a função de onda, que contém todas as informações sobre o estado do sistema.

E é a energia do sistema, que é um valor real.

O operador Hamiltoniano, \hat{H} , é um operador que inclui a energia cinética e potencial do sistema. No caso de átomos hidrogenóides, que possuem apenas um elétron e um núcleo, o operador é simples e depende apenas da energia cinética do elétron e da energia potencial de interação entre o elétron e o núcleo. Sendo assim, equação de Schrödinger pode ser resolvida de forma exata e analítica, resultando nas funções de onda conhecidas como orbitais atômicos. Já em átomos ou moléculas com mais de um elétron, o operador Hamiltoniano se torna muito mais complexo e depende da energia cinética de todos os elétrons e núcleos, da energia potencial de interação entre os elétrons e os núcleos, e da energia potencial de repulsão entre os elétrons e entre os núcleos. O operador Hamiltoniano para um sistema de múltiplos corpos é dado pela equação 2.

$$\hat{H} = -\sum_{I=1}^N \frac{1}{2} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{r_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^N \sum_{J<I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad \text{Equação 2}$$

\hbar é a constante de Planck reduzida.

m_e é a massa do elétron.

M_I é a massa do núcleo I .

Z_I é a carga do núcleo I .

e é a carga do elétron.

ϵ_0 é a permissividade do vácuo.

r_i é a posição do elétron i .

R_I é a posição do núcleo I .

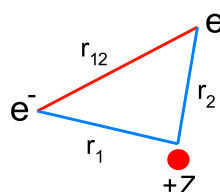
∇_I^2 e ∇_i^2 são os operadores laplacianos para os núcleos e elétrons, respectivamente.

Como esse problema é muito complexo, não há uma solução analítica conhecida. Uma forma de simplificar o problema é usar a aproximação de Born–Oppenheimer, que considera que o núcleo é muito mais massivo e lento do que os elétrons, e portanto, seu movimento pode ser desacoplado do movimento dos elétrons. Assim, a equação 2 pode ser dividida em duas equações: uma para o núcleo e outra para os elétrons. Nos interessa nesse momento, equação dos elétrons, que é dada pela equação 3.

$$\hat{H}_i(r_i) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_l}{r_{il}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j < l} \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{Equação 3}$$

No método de HF, cada elétron é descrito por um orbital e a função de onda total do sistema é um produto desses orbitais. Nessa aproximação, cada orbital é calculado para 1 elétron se movendo no campo médio do núcleo e de todos os outros elétrons.

Figura 9 : Representação esquemática de um problema de múltiplos corpos.



Fonte: Elaborado pelo autor

Dessa forma, o potencial efetivo em cada um dos elétrons da figura 9, é definido por $U_1(r_i)$.

$$U(r_1) = \sum_5^N \left(\hat{J}_J(x_i) - K(x_1) \right) \quad \text{Equação 4}$$

Onde J é o termo referente à interação Coulombica entre os elétrons e K é o operador de troca. Agora substituindo o termo de repulsão eletrônica, temos:

$$\hat{H}(r_i) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_l}{r_{il}} + U(r_i) \quad \text{Equação 5}$$

Com esse Hamiltoniano, é construída então, a equação de Hartree para um elétron.

$$\hat{H}_i(r_i)\phi(r_i) = \varepsilon_i\phi(r_i) \quad \text{Equação 6}$$

Dessa forma, basta resolver integrais para se obter o autovalor da equação. Para o átomo de Hélio, a energia pode ser escrita como uma integral sobre todo o espaço e o Hamiltoniano é definido pela equação 2.

$$E_{\text{He}} = \int \psi(r_1)\psi(r_2) \hat{H} \psi(r_1) \psi(r_2) d\tau \quad \text{Equação 7}$$

Assumindo então a aproximação de Born-Oppenheimer, os 5 termos da equação 2 resultam em 3 integrais:

$$\int \psi(r_1) \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{2}{r_1} \right] \psi(r_1) \int \psi(r_1)\psi(r_1) dr_1 \quad \text{Equação 8}$$

$$\int \psi(r_2) \left[-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_2} \right] \psi(r_2) \int \psi(r_2)\psi(r_2) dr_2 \quad \text{Equação 9}$$

e

$$\iint \psi(r_1)\psi(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi(r_1)\psi(r_2) dr_1 dr_2 \quad \text{Equação 10}$$

As duas primeiras integrais são simplificadas pelo fato de serem funções ortonormais, então se transformam em:

$$\int \psi(r_1)\psi(r_1) dr_1 = 1 \quad \text{Equação 11}$$

$$\int \psi(r_2)\psi(r_2) dr_2 = 1 \quad \text{Equação 12}$$

Simplificando mais ainda, as equações 10,11 e 12 podem ser chamadas de I_1, I_2 e J_{12} . E a energia do átomo de Hélio se torna simples:

$$E_{\text{He}} = I_1 + I_2 + J_{12} \quad \text{Equação 13}$$

O assunto ainda é mecânica quântica, claramente esse “simples” não é trivial. Alguns cuidados devem ser tomados na construção das funções de onda. Para garantir a antissimetria dos orbitais e dessa forma respeitar o princípio de exclusão de Pauli, cada orbital é representado como um determinante de Slater e, além disso, o método variacional é aplicado para que seja obtido o melhor conjunto de orbitais. Contudo, os cálculos seguintes serão privados.

Em outras palavras, o método de HF busca encontrar o conjunto de orbitais que minimiza a energia do sistema, de modo que a única restrição é que a função de onda seja um determinante de Slater. (JENSEN, 2016)

Os métodos semiempíricos (SE) também aparecem com a mesma proposta: Oferecer informações sobre os sistemas químicos, por via computacional com o intuito de prever ou entender os sistemas. O desenvolvimento desses métodos também se apoia nas equações de Fock e em todo o fundamento da mecânica quântica que o método HF se apoia. Contudo, por conta do temor de que a perda da correlação eletrônica inerente do método de Hartree Fock afetasse a precisão das funções de onda calculadas, os métodos SE foram desenvolvidos na esperança de que essa característica do método Hartree-Fock pudesse ser compensada por parametrizações experimentais (CRAMER, 2004). Além disso, o custo computacional dos cálculos HF cresce com a quarta potência do número de funções de base. Esse aumento se dá devido à integrais que precisam ser resolvidas para construir a Matriz de Fock. Os métodos semiempíricos reduzem os custos computacionais negligenciando todas as integrais que envolvem mais de dois núcleos e os substituindo por parâmetros. Entre esses métodos se destacam o AM1, PM3 e MNDO (FORESMAN; FRISCH, 1993).

Por fim, os métodos baseados na Teoria Funcional da Densidade (DFT) foram criados para unir o melhor desses dois mundos. A DFT recupera parte da correlação eletrônica perdida no método HF e aumenta a eficiência do método, uma melhor precisão aos resultados em troca de um baixo aumento no custo computacional. A construção da teoria será abordada adiante.

Na versão de Kohn-Sham (KS), a DFT pode ser considerada uma melhoria ao método de Hartree Fock, de forma que o problema de múltiplos corpos é modelada por uma função da densidade eletrônica. O formalismo de KS pode ser desenvolvido nos mesmos moldes do formalismo de HF, partindo então imediatamente após a aproximação de Born-Oppenheimer, temos que:

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad \text{Equação 14}$$

Essa é exatamente a equação 5, de forma que $T[\rho]$ representa a energia cinética, $V[\rho]$ o potencial de interação elétron-núcleo e $U_{ee}[\rho]$ representa a interação elétron-elétron. A partir daqui a DFT pode ser explicada através de dois teoremas: O primeiro diz que a densidade de carga ρ do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons é determinada de maneira unívoca, a menos de uma constante aditiva, a partir do potencial externo $V_{ext}(r)$. O segundo Teorema diz que a energia do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional de energia $E_0[\rho_0(r)]$ obtido a partir da densidade exata do estado fundamental $[\rho_0(r)]$. Qualquer densidade diferente conduzirá a uma energia maior do que a energia do estado fundamental. (JENSEN, 2016)

As equações de Kohn-Sham descrevem o formalismo da teoria. Ela pode ser descrita como uma variação da equação de Schrödinger descrevendo um sistema fictício composto de elétrons não interagentes que possui a mesma densidade eletrônica de um sistema real onde os elétrons interagem entre si. Kohn e Sham definiram dessa forma a densidade eletrônica como:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad \text{Equação 15}$$

Escrevendo agora a expressão para a energia do funcional, dividida em vários componentes, temos:

$$E[\rho] = T_{ni}[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad \text{Equação 16}$$

Os termos aqui, após a igualdade se referem respectivamente a: Energia cinética dos elétrons fictícios não interagentes, a interação núcleo-elétron, a repulsão clássica entre elétrons, a correção para a energia cinética derivada da natureza interativa dos elétrons, e todas as correções não clássicas para a energia de repulsão entre elétrons.

Escrevendo os termos de forma explícita o operador de Kohn para um elétron, e agrupando as correções temos:

$$K = \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{nucleo} \frac{z_l}{r_n - r_e} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V^{xc} \right\} \quad \text{Equação 17}$$

Os três primeiros termos da equação, a energia cinética, a energia de atração Coulombica entre o elétron e o núcleo e o potencial de repulsão entre as distribuições de carga nos pontos 1 e 2 podem ser calculados de forma clássica. Todos os efeitos quânticos estão incluídos no potencial de troca-correlação V^{xc} . O potencial de troca-correlação pode ser escrito como sendo a derivada da energia de troca-correlação em função da densidade eletrônica.

$$V^{xc} = \frac{\partial E^{xc}}{\partial \rho} \quad \text{Equação 18}$$

A energia total do sistema é dada pela soma da energia de troca-correlação com as energias calculadas de forma clássica. E^{xc} pode ser tratada como uma soma de duas partes, $E^{xc} = E^x + E^c$. Cada uma dessa parte é tratada nos métodos DFT com base nos funcionais de densidade. Os funcionais são aproximações matemáticas que permitem calcular a energia do estado fundamental a partir da densidade eletrônica. Os funcionais de densidade são aproximações matemáticas que permitem calcular a energia do estado fundamental de um sistema quântico a partir da sua densidade eletrônica.

Uma das aproximações mais simples é a Aproximação da Densidade Local (LDA), que assume que a energia de troca e correlação por elétron em um ponto depende apenas da densidade nesse ponto, e não das suas variações espaciais. Essa aproximação funciona bem para sistemas homogêneos, mas falha para sistemas com gradientes de densidade significativos, como moléculas e superfícies (MIEHLICH et al., 1989).

Para corrigir esse problema, surgiram os funcionais do tipo Gradiente Generalizado (GGA), que levam em conta o gradiente da densidade além do seu valor absoluto. Esses funcionais são mais precisos que o LDA para sistemas com variações de densidade, mas ainda apresentam algumas limitações, como o erro de auto-interação e a subestimação da barreira de dissociação (JENSEN, 2016). Uma forma

de melhorar os funcionais GGA é incluir termos cinéticos não locais ou derivadas de ordem superior da densidade, dando origem aos funcionais do tipo Meta GGA. Esses funcionais são mais flexíveis e podem descrever melhor situações de alta correlação eletrônica, como estados excitados e reações químicas. Um dos funcionais mais usados na DFT é o B3LYP, que combina uma parte híbrida de Hartree-Fock com uma parte de troca e correlação baseada nos funcionais LDA, GGA e Meta GGA. Esse funcional tem um bom desempenho para uma ampla gama de sistemas e propriedades, mas não é universal e pode falhar em alguns casos específicos (TRAN et al., 2007)

3.2 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE DEPENDENTE DO TEMPO (TD-DFT)

A TD-DFT é uma extensão da metodologia DFT baseada no teorema de Runge-Gross. A sua maior aplicação hoje é computar estados excitados de sistemas e prever os espectros UV-VIS. O método é usado para calcular as transições eletrônicas e as forças do oscilador de moléculas em resposta a uma perturbação dependente do tempo de um campo elétrico oscilante que como fundamento da teoria, deve variar com a densidade eletrônica. (ENGEL; DREIZLER, 2011)

Na prática, a teoria TD-DFT adiciona uma perturbação dependente do tempo ao operador de Kohn (Equação 17). Essa perturbação é modulada de forma que busca descrever a interação da luz, com o campo elétrico da matéria e essa modulação pode ser descrita como um funcional de densidade. Embora esse texto não vá desenvolver o formalismo matemático da TD-DFT, a equação de Kohn-Sham, adicionada a perturbação temporal assume a forma da equação 19 e pode ser resolvida variacionalmente.

$$E\psi(\rho, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\rho, t)\right)\phi_j(\rho, t) \quad \text{Equação 19}$$

3.3 PROTOCOLO DE CÁLCULO

As etapas desenvolvidas nos cálculos dos compostos desse trabalho estão descritas abaixo:

3.3.1 DESIGN MOLECULAR

Para desenvolver um sensor colorimétrico para chumbo, é necessário criar estruturas que integrem um receptor seletivo para o chumbo com componentes que possuam propriedades colorimétricas, conhecidos como cromóforos. Através da análise das diferenças nas propriedades eletrônicas desse composto na presença e ausência de chumbo, é possível detectar a presença do metal. Computacionalmente, o processo apesar de trabalhoso e demorado, é bastante simples e pode ser visto no esquema 1.

As etapas envolvem inicialmente, o desenho da estrutura da molécula, seguido de um cálculo de otimização e frequência, dessa forma obtendo a estrutura otimizada no mínimo de energia. Depois dessa etapa, o cálculo de TD-DFT fornece os espectros teóricos do Ultravioleta Visível enquanto o cálculo de NTOs fornece imagens das transições destacando localmente os orbitais envolvidos. Também foi realizado o cálculo de fluorescência desses compostos. A seguir, essas etapas vão ser discutidas de forma mais detalhada.

O design dos sensores químicos envolvidos nesse trabalho teve como estratégia a combinação de estruturas já registrados na literatura como seletivas ao chumbo com quatro fluoróforos que apresentassem alto rendimento quântico e que já tivessem aplicações como sensores químicos reportadas. São eles a Coumarina, Benzotiazol, Antraquinona e Naftalimida. Dentro desse escopo, os sistemas podem ser divididos em derivados de Eter Coroas (EC), Sulfurados (SULF), Aza-Eter Coroa (ACE) e Pseudo-Eter coroas (PACE). Os SULF são estruturas que possuem enxofre na sua estrutura e baseada na afinidade do enxofre com o chumbo é capaz de integrar sítios com seletividade voltada ao metal. Nesse trabalho foram usados o DMIT e um sítio adaptado do trabalho de IFTIKHAR, R. et al. Os ACE são éteres coroa em que

um dos átomos de oxigênio foram substituídos por um átomo de nitrogênio. Isso foi feito para garantir a interação do par eletrônico não ligante do nitrogênio com o chumbo e dessa forma alterar as configurações eletrônicas da molécula como um todo. Por fim, os PCE são compostos estruturalmente similar aos Éter Coroa, mas com uma extremidade aberta. Dessa forma, a abertura garante melhor encaixe do receptor com o chumbo, aumentando a seletividade do sítio.

3.3.2 OTIMIZAÇÃO E FREQUÊNCIA

A etapa de otimização e frequência é uma etapa fundamental para todos os cálculos seguintes. A otimização garante a estrutura correta de cada um dos compostos enquanto o cálculo de frequências, através da ausência de frequências negativas, garante a estrutura no mínimo de energia da superfície de energia potencial. Cada grupo apresentado foi otimizado em um nível de teoria que melhor se adequasse ao sistema. Os CEs foram utilizados usando o protocolo B3LYP/6-31+g(2d,p). A estrutura do EC pode ser encontrada na literatura e foi comparada com dados experimentais para validar o nível de teoria usado. O grupo dos azo-eter coroa foram otimizados no software orca usando o protocolo B97-3c, esse é um protocolo desenvolvido visando a eficiência dos cálculos e diminuição do tempo de máquina. No grupo dos ligantes sulfurados, a estrutura do DMIT foi comparada à da literatura, mas no caso sítio nomeado como L1, não foi possível tal comparação por falta de dados disponíveis. Todos os complexos de chumbo seguiram os mesmos protocolos dos seus respectivos ligantes, adicionando a base LANL2DZ apenas para o átomo metálico.

3.3.3 TD-DFT

Após a otimização molecular, é necessário validar, dessa vez, o protocolo de cálculo do TD-DFT para cada um dos fluoróforos. A antraquinona e a Naftalimida tiveram o nível de teoria selecionado com base de trabalhos reportados na literatura que resultaram nos protocolos CAM-B3LYP/6-311+(2d,p) e PBEPBE/6-311+G(2d,p) respectivamente. Para a Coumarina e o Benzotiazol, foram realizados benchmarking

comparando o espectro UV-VIS experimental com os espectros calculados. O benchmark envolveu 8 funcionais (B3LYP, CAMB3LYP, mPw1Pw91, wb97xd, M06, M062X, MO6L, M06HF) com 8 funções de base (6-31+G(2d,p), 6-311++G(2d,2p), 6-311++G(d,p), Lanl2dz, 6-31g*, 6-311++G(2d,p). Após essa seleção, o mesmo nível de teoria foi utilizado para os ligantes provenientes da combinação entre o fluoróforo e o éter coroa, bem como o complexo metálico envolvendo esses ligantes e o chumbo. Nessa etapa, todos os cálculos foram realizados no software Gaussian 09. Como uma etapa complementar, foram calculados os orbitais de transição, com o objetivo apenas de ilustrar as transições eletrônicas.

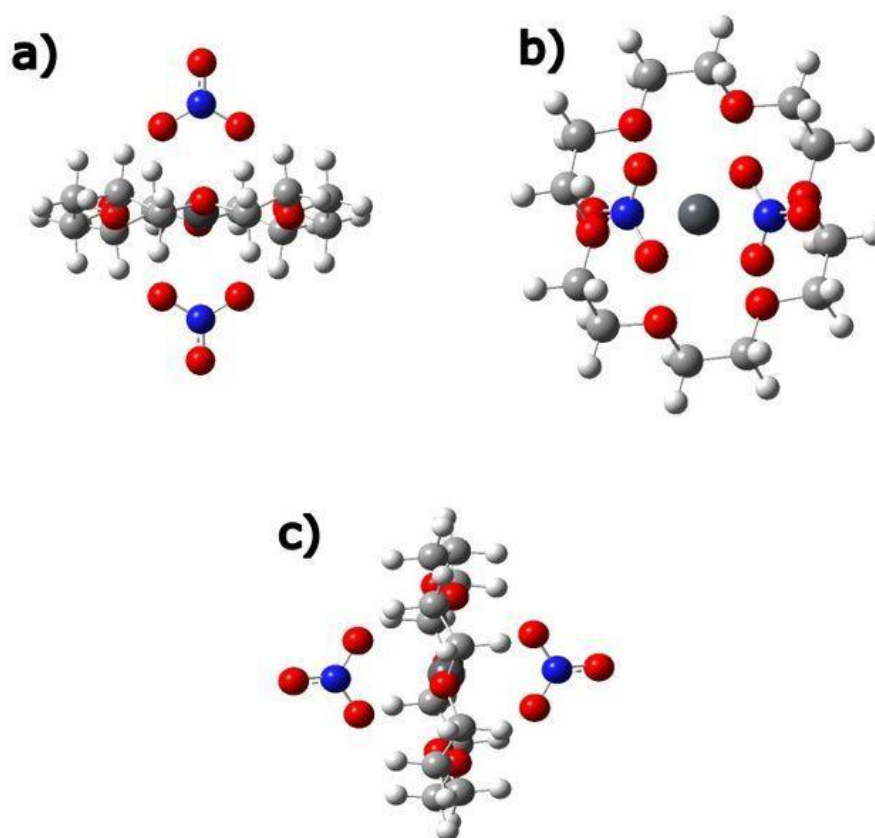
4 RESULTADOS

Os resultados do trabalho estão apresentados e discutidos a seguir.

4.1 OTIMIZAÇÃO DE ESTRUTURA

Inicialmente, para verificar a compatibilidade do nível de teoria, o complexo metálico $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Coroa-6})]$ foi otimizado via DFT no estado gasoso. A estrutura calculada no nível B3LYP/6-31+G(2d,p) apresenta ausência de frequências imaginárias, o que confirma a geometria obtida como um mínimo de energia na superfície de energia potencial. A estrutura otimizada do $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Coroa-6})]$ está representada na figura 10, enquanto as distâncias de ligações obtidas no processo foram comparadas com os dados experimentais e podem ser encontradas na tabela 2.

Figura 10 — Estrutura otimizada do $[\text{Pb}(\text{NO}_2)_3(18\text{-Coroa-6})]$, no nível B3LYP com base 6-31+G(2d,p).



Fonte: Elaborado pelo Autor

As atribuições de cada ligação foram feitas identificando o oxigênio 1, cujo plano vertical que o contém, corta o plano horizontal formado pelos oxigênios do grupo nitro de forma quase ortogonal. O cálculo sugere uma conformação praticamente simétrica no eixo que passa pelo centro do átomo de chumbo. Essa conformação “totalmente trans” é a mais estável para esses grupos. (JACKSON; NELSON; IRVIN NOEL BOOYSEN ,2021).

Tabela 1 — Comparação das Distâncias de ligação calculadas e experimentais em angstrom

Coordenação do Chumbo				Ânion Nitrato			
Ligação	Calculado	Experimental	Erro%	Ligação	Calculado	Experimental	Erro%

Pb-O(1)	2,77	2,67	3,86	N(45)-O(49)	1,24	1,27	2,36
Pb-O(2)	2,82	2,77	1,73	N(45)-O(51)	1,19	1,17	1,71
Pb-O(4)	2,82	2,65	6,30	N(45)-O(48)	1,24	1,21	2,36
Pb-O(46)	2,37	2,73	3,58	-	-	-	-
Pb-O(47)	2,36	2,70	2,55	-	-	-	-

18-Coroa-6

Ligação	Calculado	Experimental	Erro%	Ligação	Calculado	Experimental	Erro%
O(1)-C(18)	1,40	1,45	3,45	C(18)-C(16)	1,50	1,46	2,74
C(16)-O(2)	1,40	1,41	0,71	O(2)-O(9)	1,40	1,42	1,41
C(9)-C(10)	1,51	1,42	6,33	C(10)-C(4)	1,41	1,43	1,40
C(4)-C(13)	1,40	1,40	0	C(13)-C(14)	1,51	1,47	2,72
C(9)-O(6)	1,40	1,40	0	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Os erros relativos em função aos dados experimentais estão em um nível aceitável. No geral, as distâncias entre átomos de carbono consecutivos estão superestimadas, dessa forma são responsáveis pelos maiores erros na estrutura. Ainda assim, um erro de 6,33% permite o estudo dessa estrutura e de seus análogos com um alto nível de confiabilidade. O grupo nitrato apresenta alta concordância de valores entre os dados calculados e experimentais, enquanto as distâncias de ligação entre o átomo de chumbo e os átomos de oxigênio também se mostram adequadas. A tabela 3 mostra os ângulos de ligação.

Tabela 2 — Ângulos de ligação calculados e experimentais para o 18-coroa-6

Ânion Nitrato

Ângulo	Calculado	Experimental	Erro% (abs)
O(47)-N(44)-O(50)	121,6	118,2	2,88(-3,4)
O(47)-N(44)-O(50)	116,7	119,1	2,02 (2,4)
O(47)-N(44)-O(50)	121,7	122,0	0,25 (0,3)

18-Coroa-6

Ângulo	Calculado	Experimental	Erro% (abs)
C(18)-O(1)-C(14)	107,8	112,1	3,84 (4,3)

C(18)-C(16)-O(2)	108,7	107,2	1,4 (-1,5)
O(2)-C(9)-C(10)	109,1	111,3	1,98 (2,2)
C(10)-O(4)-C(13)	114,0	112,4	1,42 (-1,6)
C(13)-C(14)-O(6)	108,1	110,6	2,26 (2,5)
O(1)-C(16)-C(14)	108,8	108,1	0,65 (-0,7)
C(16)-O(2)-C(9)	114,0	114,0	0
C(9)-C(10)-O(4)	109,1	105,4	3,53 (-3,72)
O(4)-C(16)-C(14)	108,7	106,0	2,55 (-2,7)

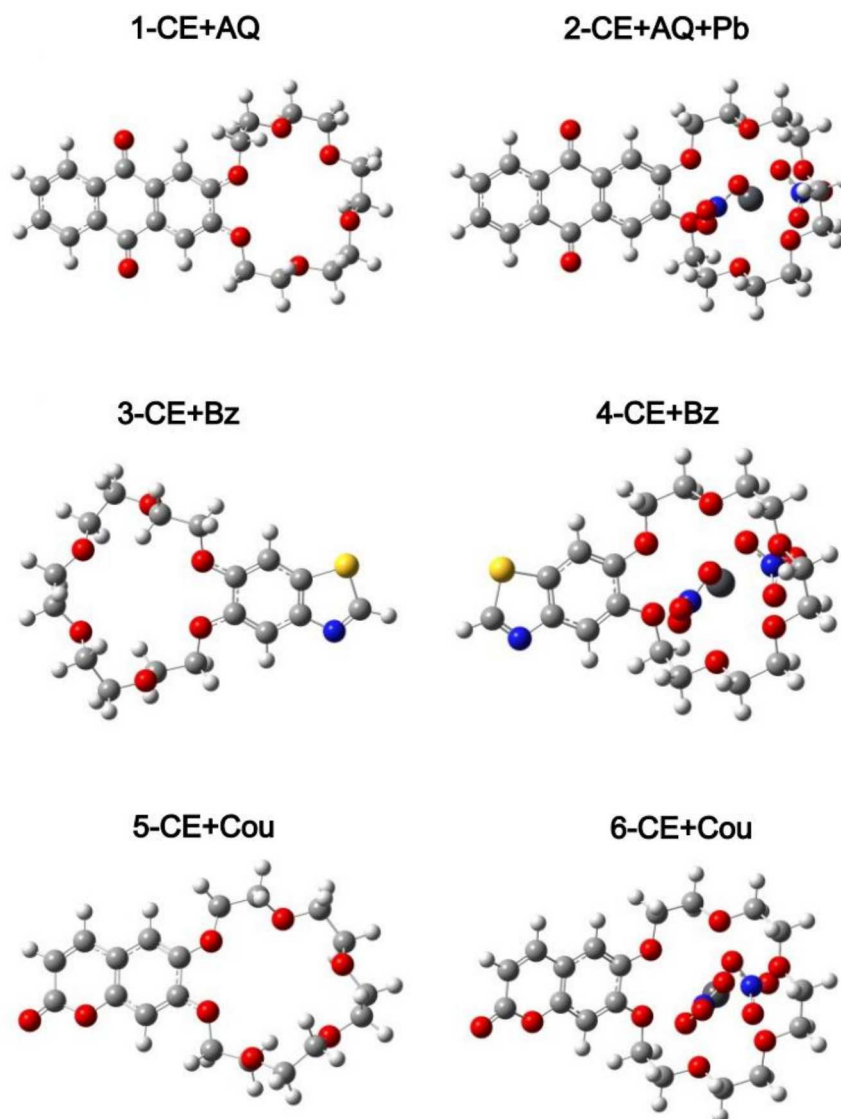
Fonte: Elaborado pelo autor.

Fica evidente ao verificar os valores dos ângulos calculados que esses apresentam excelente correlação com os dados experimentais, servindo como bom argumento para validar o nível de teoria.

4.1.1 DERIVADOS DO ÉTER-COROA (EC)

As estruturas combinando com o éter coroa e os respectivos complexos de chumbo foram otimizadas no mesmo nível de teoria, com a adição da base LANL2DZ para o metal. A geometria otimizada dos ligantes e dos complexos estão representadas na figura 11:

Figura 11 — Estruturas otimizadas dos ligantes livres – Coumarina (EC+Cou); Benzotiazol (EC+Bz) e Antraquinona (EC+AQ) e seus respectivos complexos com chumbo.



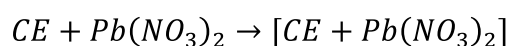
Fonte: Elaborado pelo autor

O número de coordenação do chumbo nesse complexo metálico é 10, sendo 6 átomos ligantes provenientes do anel e os quatro restantes sendo dois oxigênios do grupo nitro. Espera-se que efeito macrociclo gerado por essa coordenação atue de forma a estabilizar o complexo. A geometria do composto é uma bipirâmide de base hexagonal, caracterizada por 6 ligantes no plano e duas ligações equatoriais.

O cálculo de frequência fornece dados termodinâmicos que podem ser usados para verificar a estabilidade desses compostos. Usando como parâmetro as energias livres de Gibbs, pode-se verificar a estabilidade dos complexos em relação aos ligantes. A variação da energia livre de Gibbs é dada por:

$$\Delta_r G = \sum(\Delta G)_{prod} - \sum(\Delta G)_{reag} \quad \text{Equação 20}$$

Os sistemas desse trabalho foram tratados com níveis de teorias e abordagens diferentes, dessa forma, cada sistema deve ser abordado de forma específica, seguindo a equação química balanceada da reação em questão. Para o sistema dos éteres coroa, a reação química envolvida é:



Dessa forma, deve-se levar em conta o valor da energia livre de Gibbs de todos os reagentes. Para isso, um cálculo de frequência para o $Pb(NO_3)_2$ no mesmo nível de teoria foi executado. Os valores das energias obtidas para os ligantes, complexos e o $\Delta_r G$ segundo a equação 20 podem ser encontrados na tabela 4:

Tabela 3 — Dados termoquímicos dos sensores químicos derivados do Éter Coroa.

	G ligante/Hartree	G Complexo/Hartree	$\Delta G/kcal mol^{-1}$
EC+AQ	-1531,671	-2095,820	-17,570
EC+Bz	-1565,632	-2129,799	-28,833
EC+ Cou	-1339,949	-1904,109	-24,473

Fonte: Elaborado pelo Autor.

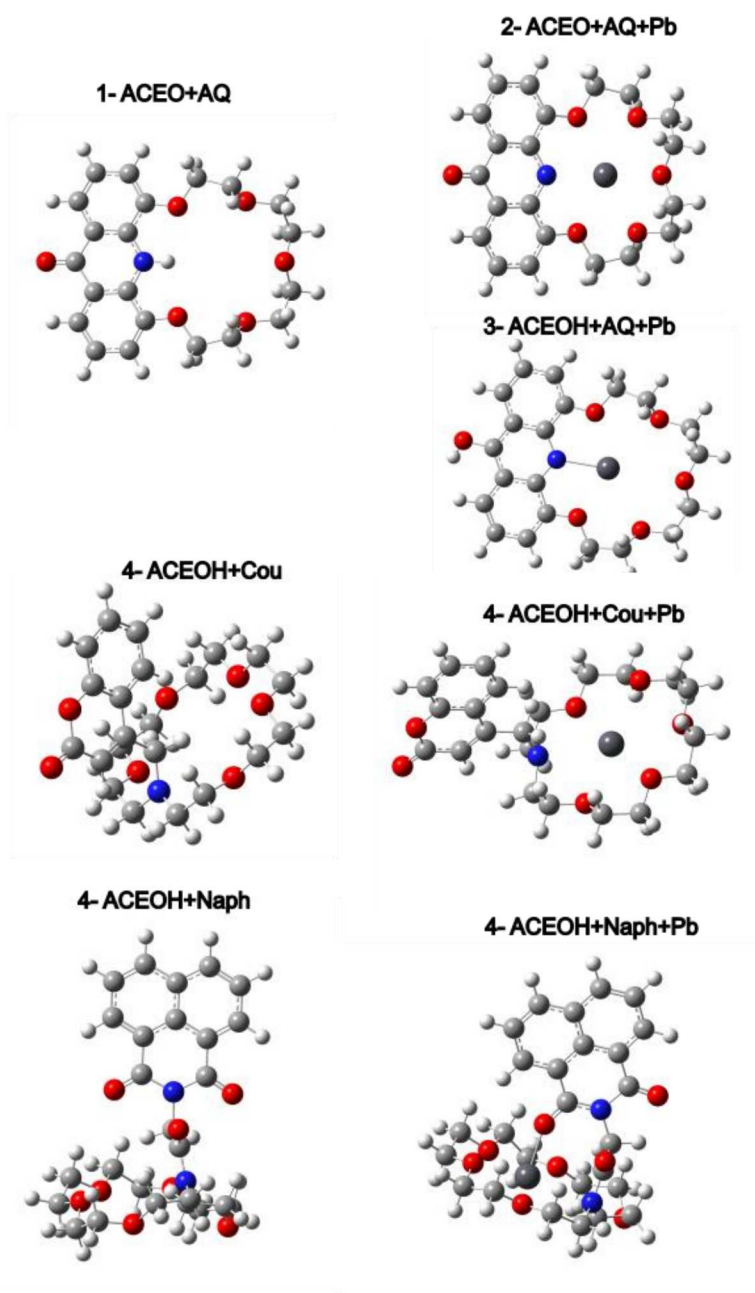
Os resultados termodinâmicos foram favoráveis para esse sistema, de forma que a variação da energia livre de Gibbs de cada um dos complexos é negativa, mostrando espontaneidade da reação e que refletiria em um valor adequada de constante de formação para os complexos. Essa estabilidade pode ser explicada pelas 6 ligações entre o chumbo e o oxigênio produzindo um efeito macrociclo. A simetria do sistema também tem alguma contribuição na estabilidade do complexo,

bem como a afinidade do chumbo e do oxigênio. Com os resultados favoráveis, resta esperar um resultado similar durante a etapa de teste colorimétrico.

4.1.2 DERIVADOS DO AZO ÉTER COROA

As estruturas otimizadas dessa classe de compostos podem ser encontradas na figura 12.

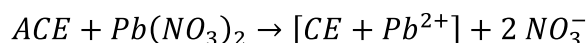
Figura 12 — Estruturas otimizadas dos ligantes livres derivados do azo éter coroa e seus respectivos complexos com chumbo.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Nesse sistema, um átomo de oxigênio foi substituído por um de nitrogênio e o grupo cromóforo foi substituído nesse átomo, os efeitos dessa mudança na estabilidade dos complexos podem ser observados na tabela 5. Em termos de química

de coordenação, as propriedades como número de coordenação e geometria são análogas às do grupo CE. A reação química envolvida nessa complexação é:



Os valores de $\Delta_r G$ para o $Pb(NO_3)_2$ e NO_3^- nesse nível de teoria são, respectivamente, -753,720 e -280,19 Hartree.

Tabela 4 — Dados termoquímicos dos sensores químicos derivados do Azo Éter Coroa.

	G ligante/Hartree	G Complexo/Hartree	$\Delta G/kcal mol^{-1}$
ACE+AQO	-1319,120	-1511,284	737,951
ACE+AQOH	-1319,166	-1511,999	318,335
ACE+Cou	-1437,142	-1629,954	331,639
ACE+Naph	-1720,066	-1912,772	397,841

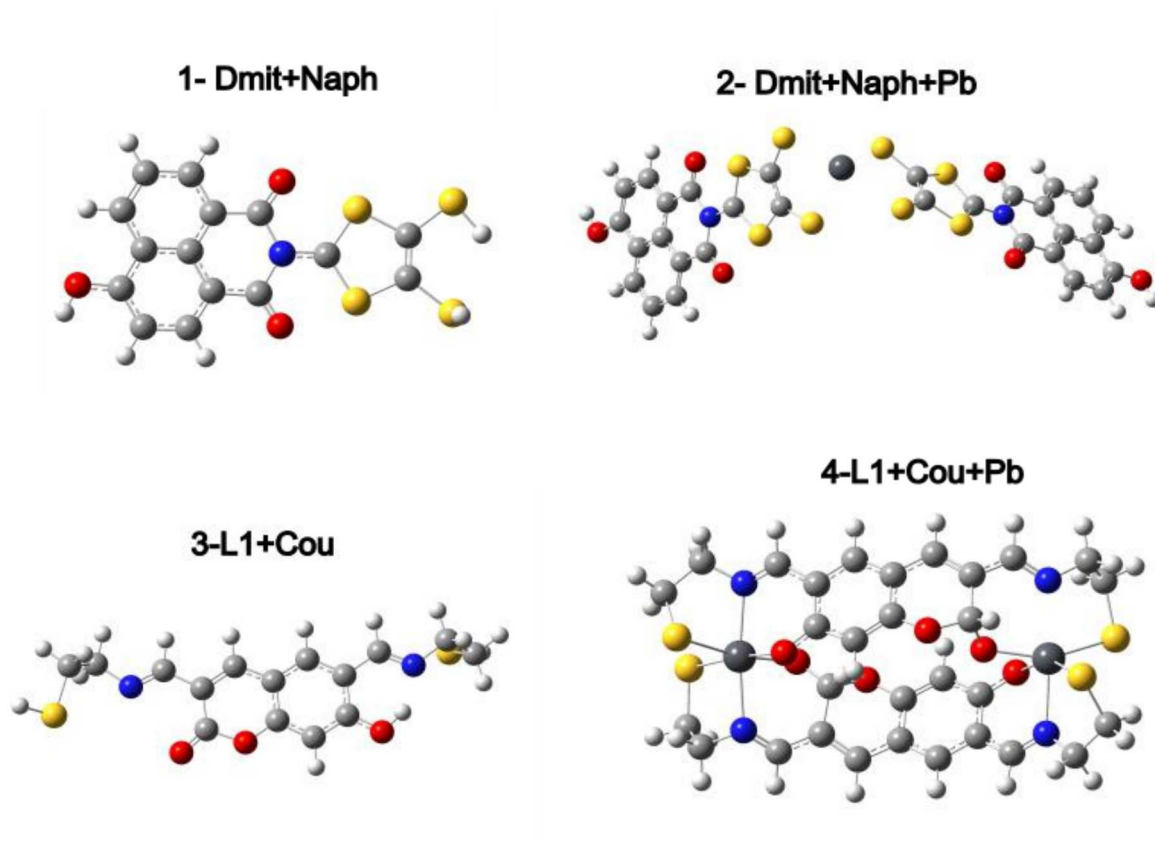
Fonte: Elaborado pelo Autor

De imediato, é evidente que a substituição de um átomo de oxigênio por um de nitrogênio na estrutura do éter coroa, desestabiliza os complexos. Fazendo com que o delta de energia seja positivo, indicando que essa complexação não é favorável termodinamicamente. A desestabilização pode ser explicada por uma quebra de simetria no plano horizontal da molécula que distorce o anel do éter e gera uma tensão com a adição do metal.

4.1.3 LIGANTES SULFURADOS

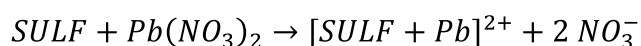
Assim como os grupos anteriores, as estruturas dos compostos derivados sulfurados estão representadas na imagem a seguir.

Figura 13 — Estruturas otimizadas dos ligantes sulfurados e seus respectivos complexos com chumbo.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

É amplamente reconhecido na química do chumbo que este elemento possui uma afinidade significativa pelo enxofre. Os dados calculados corroboram com a literatura existente, demonstrando que os ligantes contendo enxofre apresentaram a maior estabilidade termodinâmica. A equação química referente a esse sistema está apresentada abaixo e a tabela 6 lista os valores termodinâmicos.



Os valores para o $Pb(NO_3)_2$ e NO_3^- nesse nível de teoria são: -564,324 e -280,469 Hartrees respectivamente.

Tabela 5 — Dados termoquímicos dos sensores químicos sulfurados (kcal/mol)

	G ligante/Hartree	G Complexo/Hartree	ΔG/kcal
L1+Cou	-1712,844	-3430,250	-737,684
DMIT+Naph	-2448,558	-4900,744	-152,000

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Acredita-se que esse resultado se deve não apenas à elevada afinidade do chumbo pelo enxofre, mas também ao fato de que, em ambos os casos, o sítio seletivo possui uma estrutura de cadeia aberta, permitindo um melhor encaixe com o metal. Essa configuração estrutural facilita a interação entre o chumbo e o enxofre, promovendo uma estabilidade superior. Esse achado é muito positivo, pois além de confirmar as expectativas baseadas na afinidade química, ele também aguça a curiosidade de testar os sistemas anteriores contendo átomos de enxofre na sua composição.

4.2 TD-DFT

Com as estruturas otimizadas, realizou-se o cálculo TD-DFT, que fornece informações a respeito das propriedades eletrônicas desses compostos. Para garantir a precisão e confiabilidade dessa análise, foi realizado um estudo *benchmark* com alguns funcionais e funções de base e os resultados foram comparados com os dados experimentais disponíveis. Dessa forma, buscou-se selecionar o melhor nível de teoria para esse cálculo. Os resultados do *benchmark* para a Coumarina estão reportados na tabela 7. Os resultados referentes ao benchmark do Benzotiazol estão mostrados na tabela 8.

Fonte: Elaborado pelo autor

G	F	E	D	C	B	A	-		
6-311++g(2d,p)	6-31+G(2d,2p)	6-31+G(d,p)	6-311++g(d,p)	6-311++g(2d,2p)	6-31g*	lanl2dz	6-31+G(2d,p)		
254,45	253,55	252,32	253,69	254,49	246	247,54	251,9	λ 1	CAM- B3LYP
272,27	271,52	270	271,29	272,3	265	263,8	270,98	λ 2	
270,01	269,27	268,29	269,48	270,05	263,09	251,34	269,23	λ 1	mPw1Pw91
284,3	283,65	282,15	283,39	284,34	275,47	275,47	283,53	λ 2	
277,74	276,97	276,1	277,29	277,77	268,77	271,3	276,93	λ 1	B3LYP
291,58	290,85	289,42	290,76	291,62	284,4	283,67	290,72	λ 2	
253,09	252,26	251,07	253,12	245,73	245,87	245,73	252,19	λ 1	wb97xd
271,51	270,8	269,29	271,53	262,49	264,95	262,49	270,71	λ 2	
276,82	276,49	275,32	275,95	276,87	268,79	270,28	276,45	λ 1	M06
289,17	288,43	286,91	288,19	289,27	281,69	279,75	288,37	λ 2	
250,49	249,43	248,49	249,91	250,47	242,82	244,3	249,47	λ 1	M062X
269,78	268,99	267,7	268,87	269,78	262,92	261,36	268,93	λ 2	
284,35	283,77	283,89	283,62	284,46	277,52	278,2	283,63	λ 1	M06L
302,2	301,84	300,63	301,6	302,41	296,19	293,67	301,65	λ 2	
235,08	233,49	232,15	234,33	234,95	234,33	226,28	233,58	λ 1	M06HF
257,01	257,44	258,1	256,2	258,87	256,2	247,95	254,76	λ 2	

Tabela 6 — Reprodução das Bandas UV-Vis da Cumarina em etanol

No geral, a literatura reporta os benchmarks de dados de UV-Vis com base no comprimento de onda de máxima absorção. Para a Cumarina, o comprimento de onda de máxima absorção em etanol é em 274.5 nanômetros, mas em algumas referências, a banda reportada é a que se localiza por volta dos 290 nm. Ambas as bandas foram identificadas nesse *benchmark*.

Analisando os dados da tabela, percebe-se que o aumento de funções polarizadas promove a convergência do cálculo teórico ao dado experimental. É referente à transição de maior intensidade para a coumarina e a diferença máxima obtida no *benchmark* para essa banda foi de apenas 5.73 nm. Contudo, dois níveis de teoria se sobressaíramos cálculos. Ambos empregando o funcional B3LYP, o primeiro, denotado por “3” e o segundo por “3C”. Essas bases performaram de forma que foram capazes de reproduzir com muita precisão a primeira banda notável do espectro da Cumarina e tiveram um desempenho melhor que as demais. Dessa forma, a base 6-311++g(2d,2p) foi a base escolhida por representar melhor o perfil da banda experimental em relação aos picos e ombros.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

G	F	E	D	C	B	A	-		
6-311++g(2d,p)	6-31+G(2d,2p)	6-31+G(d,p)	6-311++g(d,p)	6-311++g(2d,p)	6-31g*	lanl2dz	6-31+G(2d,p)		
208.26	207.51	204,81	205.72	208.06	204,24	193.04	207.16	λ 1	CAM- B3LYP
212.37	211.62	208.91	209.81	212.19	208.34	199.53	211.28	λ 2	
213.84	213.26	210.38	211.4	213.88	201.65	198.39	212,95	λ 1	mPw1Pw 91
219.18	218.51	215.72	216.77	219.01	208.67	205.42	218.17	λ 2	
218.88	218.11	215.26	216.33	218.78	205.6	203.42	217.82	λ 1	B3LYP
224.12	223.39	220.61	221.52	223.96	212.65	210.25	223.84	λ 2	
206.61	205.8	203.19	204.08	206.39	195.22	191.87	205.07	λ 1	wb97xd
211.2	210.39	207.69	208.9	211.02	201.74	198.58	210.45	λ 2	
221.4	221.36	218.63	221.21	218.81	207.75	204.83	221.31	λ 1	M06
226.71	226.14	223.72	226.55	224.27	214.46	211.33	226.1	λ 2	
221.21	221.36	218.63	218.81	221.4	207.75	192.34	221.31	λ 1	M062X
226.55	226.14	223.72	224.27	226.71	214.46	197.79	226.1	λ 2	
220.48	220	218.77	218.35	220.7	211.5	207.53	219.88	λ 1	M06L
225.39	224.48	222.31	226.36	225.63	216.59	212.77	224.36	λ 2	
205.04	204.75	201.05	202.78	204.9	192.57	186.61	204.67	λ 1	M06HF
219.93	217.6	215.47	219.21	219.73	209.7	206.2	217.47	λ 2	

Tabela 7 — Reprodução das Bandas UV-Vis do Benzotiazol em etanol

Para o Benzotiazol, as bases de Pople no geral apresentaram resultados similares, mostrando que o grande diferencial nessas análises eram os funcionais.

Os valores de referência eram 204 para e 215 para , nesse sentido, os melhores protocolos de cálculo foram o M06HF/6-31+G(2d,p) e M06HF/6-31+G(2d,p). Por conta da baixa diferença de tempo entre os dois principais protocolos, a maior base foi escolhida. Para os derivados de Antraquinona e Benzotiazol, os protocolos foram selecionados de acordo com a literatura.

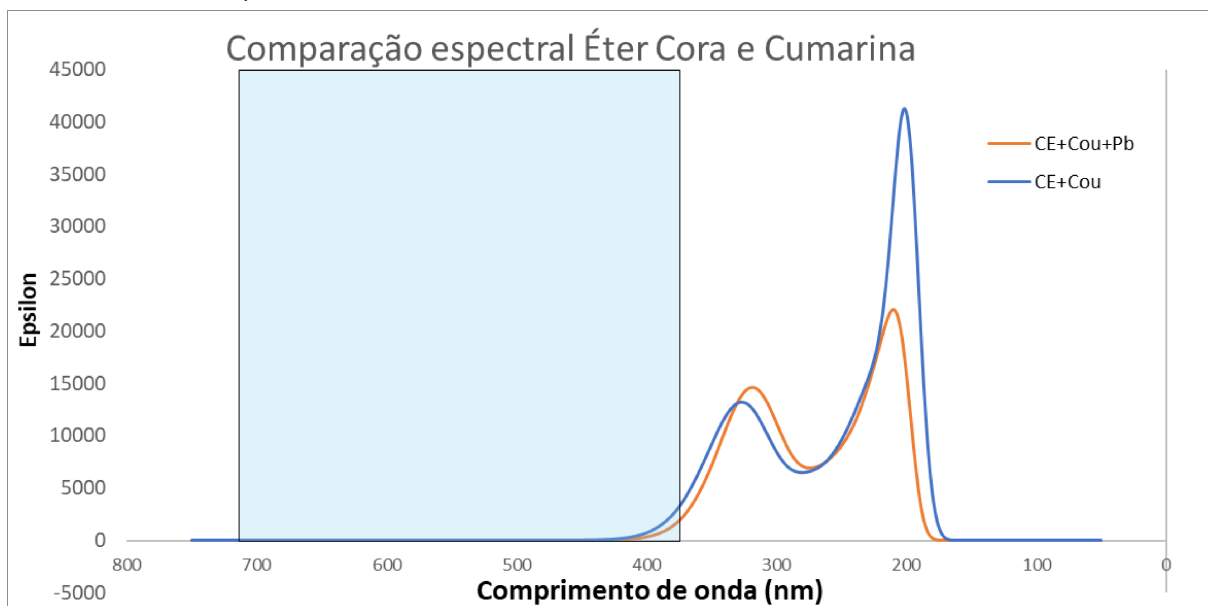
Com o nível de teoria selecionado, realizou-se o TD-DFT dos ligantes livres e do complexo ligantes + chumbo. Os resultados dos cálculos TD-DFT podem ser observados a seguir.

4.2.1 DERIVADOS DO ÉTER COROA (EC)

A análise espectral constitui o principal resultado deste trabalho. O retângulo azul presente nos gráficos representa o espectro visível, sendo o resultado ideal caracterizado por deslocamentos nos perfis de absorção entre o ligante e o complexo metálico dentro dessa faixa. No entanto, no caso do espectro 1, esse deslocamento não ocorre.

Figura 14 — Sobreposição dos Espectros Calculados do EC+Cou e EC+Cou+Pb.

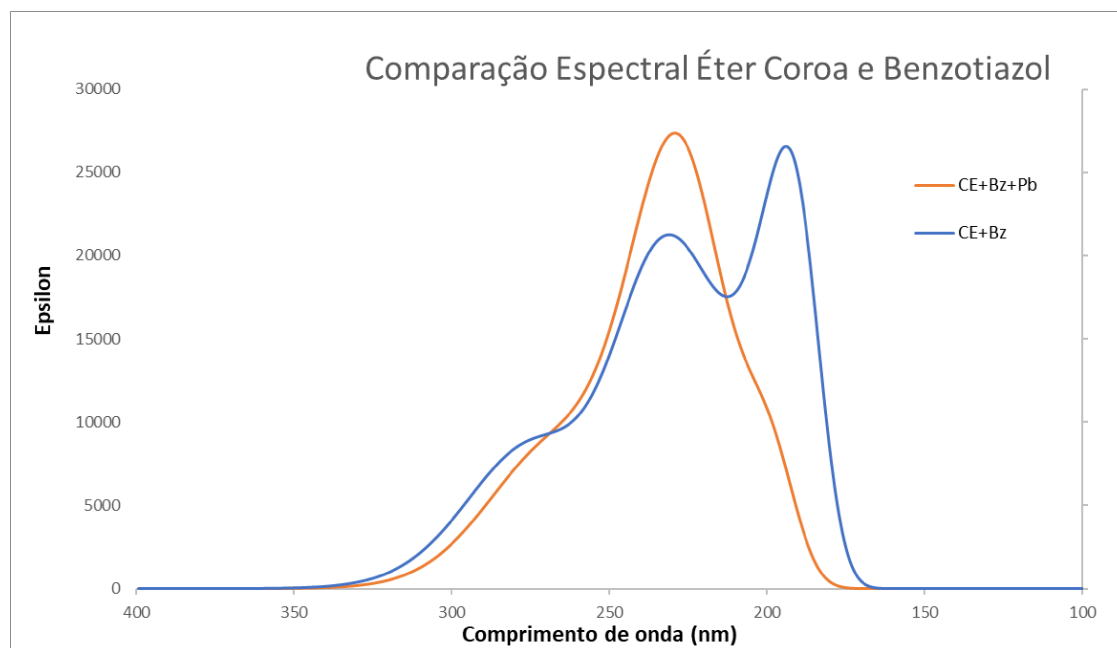
Fonte: Elaborado pelo autor



A ausência de deslocamento pode ser atribuída ao fato de que a adição do chumbo não altera de forma efetiva a estrutura eletrônica da cumarina. Essa inferência é sustentada pela análise espectral, que sugere que o composto não deve apresentar uma coloração significativa, uma vez que a presença do chumbo não provoca alteração na coloração do complexo. Consequentemente, conclui-se que o sensor constituído por EC e cumarina não se mostra eficiente como sensor colorimétrico. A falta de deslocamento espectral indica que o composto não responde visualmente à presença de chumbo, o que é uma característica essencial para sensores colorimétricos eficazes. Portanto, apesar da estabilidade química e da afinidade do chumbo pelo ligante, o uso deste sensor para detecção colorimétrica é ineficaz.

A análise para o Benzotiazol segue uma linha similar àquela realizada para a cumarina. Apesar de se observarem mudanças no perfil dos espectros, tais alterações ocorrem fora da faixa do espectro visível. Especificamente, a combinação do Benzotiazol não atinge sequer 400 nm. Dado que as mudanças espectrais não se manifestam na região do espectro visível, o sensor químico constituído por Benzotiazol e EC também não se mostra eficiente como sensor colorimétrico. A incapacidade de alcançar a faixa visível do espectro significa que não há uma resposta visual detectável à presença do chumbo, o que é um requisito fundamental para a funcionalidade de sensores colorimétricos.

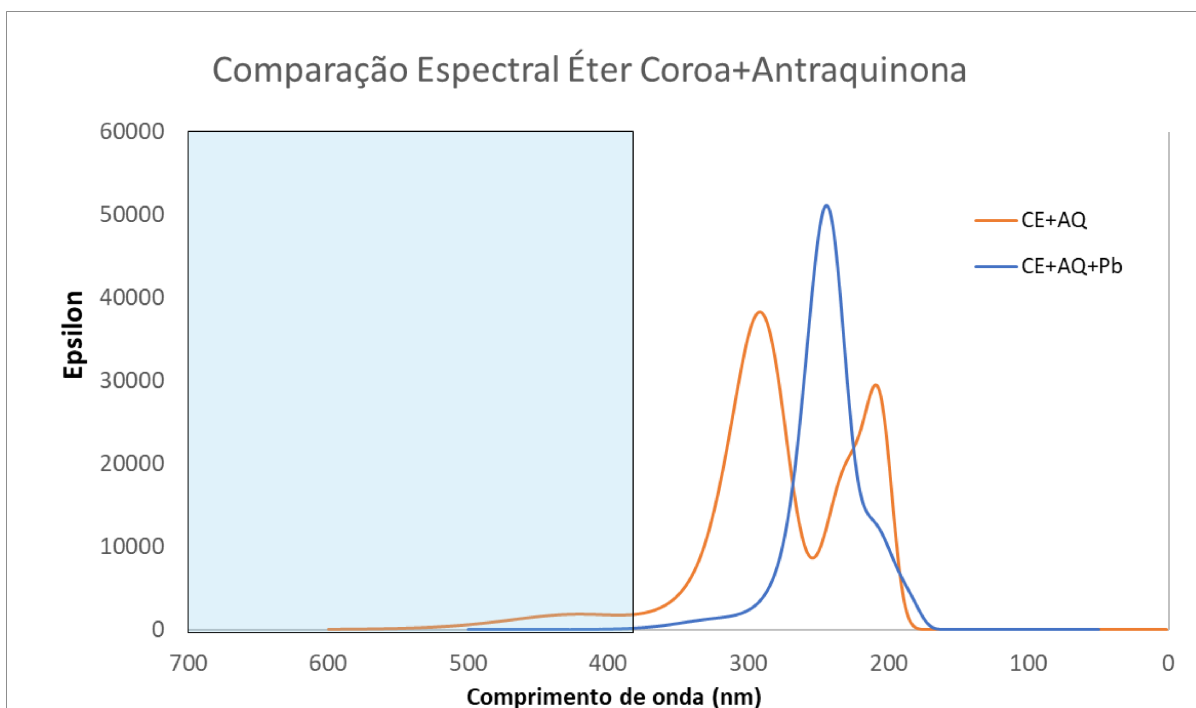
Figura 15 — Sobreposição dos Espectros Calculados do EC+Bz e EC+Bz+Pb.



Fonte: Elaborado pelo autor

O sensor baseado na combinação de Antraquinona e éter coroa apresenta um deslocamento espectral, embora de maneira tímida. A baixa intensidade das absorções na região visível também contribui para que este sistema não seja adequado como um sensor químico colorimétrico para a detecção de chumbo em resíduos de arma de fogo, devido a baixa concentração do analito na amostra.

Figura 16: Sobreposição dos Espectros Calculados do EC+Aq e EC+Aq+Pb.



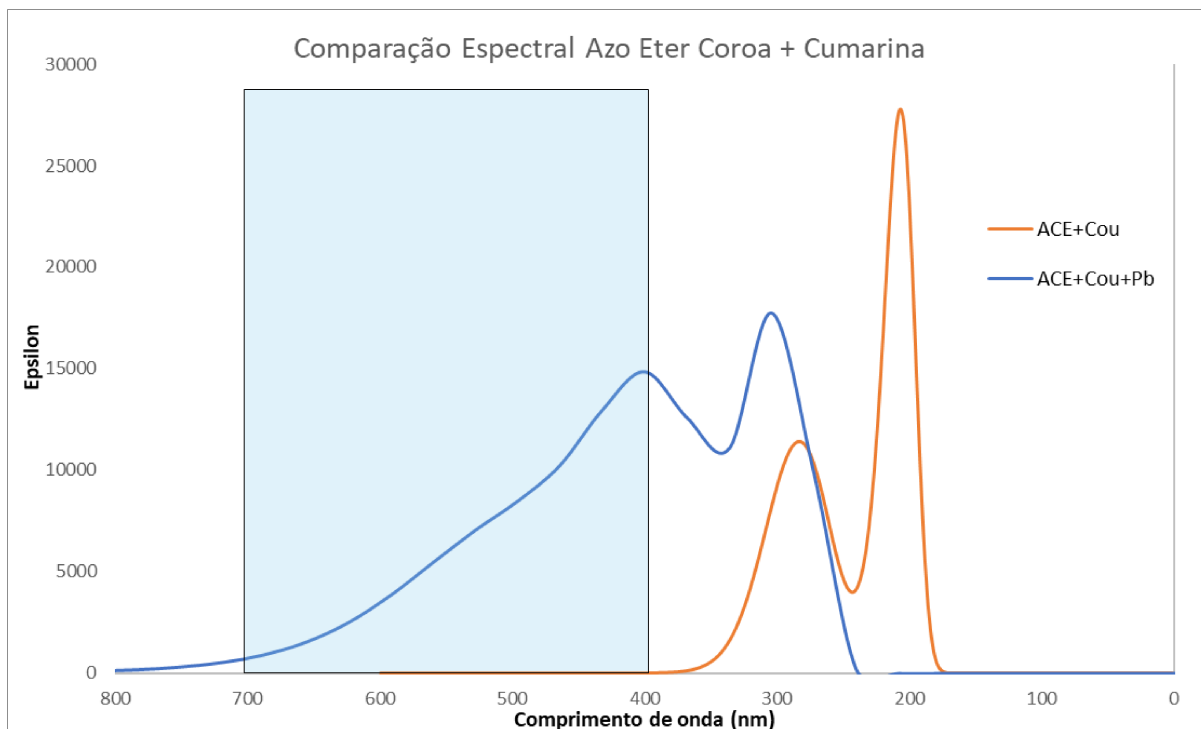
Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados obtidos nesta primeira categoria de compostos indicam que o sítio seletivo desempenha um papel mais crucial do que o grupo cromóforo na construção de sensores químicos. Mesmo que o sítio seletivo ofereça uma excelente estabilidade ao sistema, a ausência de modificações eletrônicas significativas entre o metal e o ligante impede que ocorram deslocamentos espectrais eficazes para a construção de um sensor colorimétrico eficiente.

4.2.2 DERIVADOS DO AZO ÉTER COROA (ACE)

Os resultados anteriores indicaram uma baixa interação eletrônica entre o ligante e o metal. Para contornar esse problema, um átomo de oxigênio foi substituído por um de nitrogênio, na esperança de que um par de elétrons isolados no átomo de N2 fosse o suficiente para interagir com o metal e dessa forma produzir deslocamentos espectrais significativos. A figura 17 mostra os resultados da interação entre o ACE e a Cumarina.

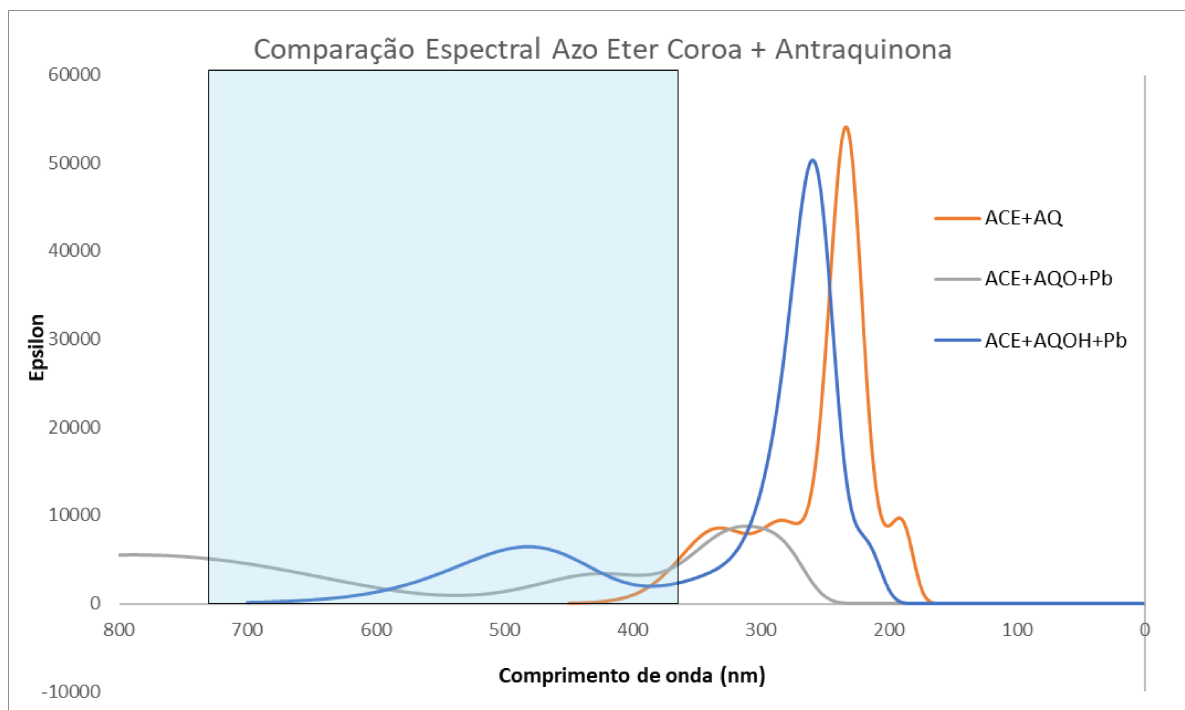
Figura 17: Sobreposição dos Espectros Calculados do ACE+Cou e ACE+Cou+Pb



Fonte: Elaborado pelo autor

O primeiro resultado desta nova categoria é muito animador. A combinação do sítio seletivo do Azo Éter Coroa com a cumarina, que inicialmente não apresentava excitações no espectro visível, mostrou-se promissora após a adição do metal. Observou-se que as bandas espectrais foram deslocadas na direção desejada, com o espectro do complexo apresentando uma banda de alta intensidade por volta de 400 nm e transições significativas ao longo de todo o espectro visível. Neste caso, a cor absorvida é violeta, e aplicando a teoria da cor complementar, espera-se que o sensor químico funcione de tal forma que, inicialmente, o ligante seja incolor e, ao reagir com o metal, passe a apresentar uma coloração amarelo-esverdeada. No entanto, devido às outras absorções presentes no espectro, é difícil prever teoricamente a cor final do produto com precisão.

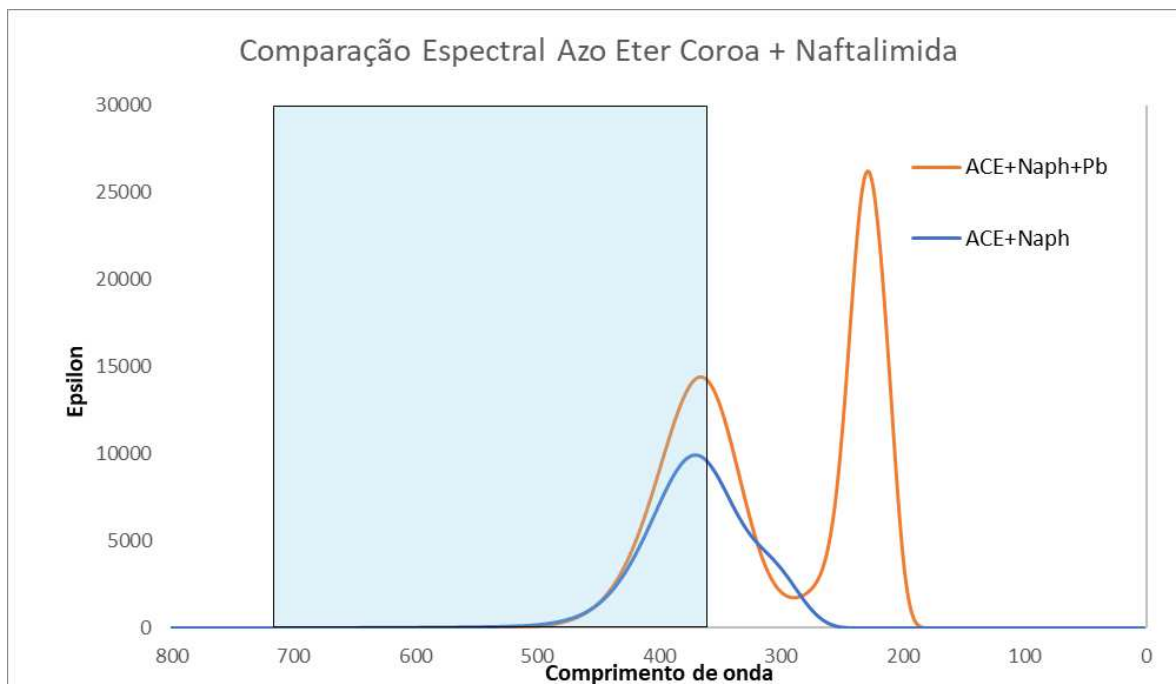
Figura 18: Sobreposição dos Espectros Calculados do ACE+AQ, ACE+AQO+Pb e ACE+AQOH+Pb.



Fonte: Elaborado pelo autor

Seguindo dentro da categoria dos ACE, dois compostos derivados da antraquinona foram projetados. Tanto o composto com a hidroxila, quanto o derivado com a carbonila, apresentaram deslocamentos com a adição do metal, contudo, a banda é de baixa intensidade, principalmente quando comparada à principal banda de absorção que tem intensidade $\epsilon = 55000$. Inicialmente, o derivado contendo a hidroxila apresenta um perfil interessante para atuar como um sensor químico, nesse caso, inicialmente o reagente seria incolor e ao complexar com o metal, forneceria uma coloração alaranjada. Contudo, a sensibilidade do método seria um possível ponto negativo que precisaria ser investigado experimentalmente.

Figura 19: Sobreposição dos Espectros Calculados do ACE+Naph e ACE+Naph+Pb.



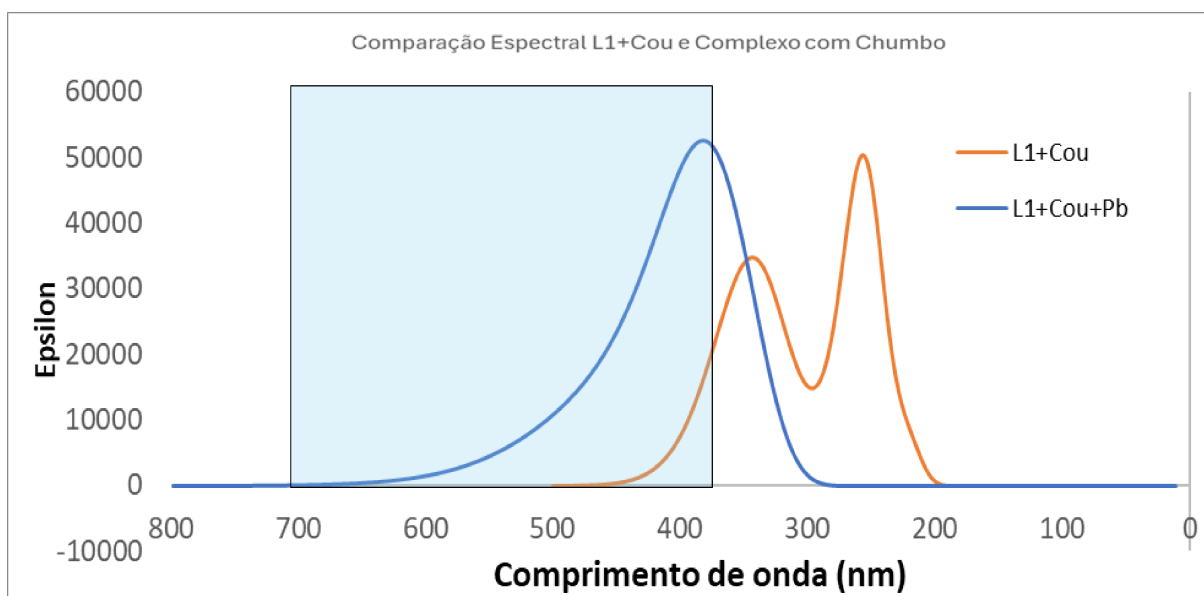
Fonte: Elaborado pelo autor

Finalizando essa categoria, o resultado do sistema ACE+Naph não seguiu o nível dos demais. A adição do metal ao sistema promove um aumento de intensidade da banda por volta de 350 nm, além do aparecimento de uma nova banda situada em 230 nm. Contudo, as bandas na região do visível se sobrepõem, dessa forma não resultaria numa mudança de coloração. A justificativa para isso é que a transição responsável pela banda de maior intensidade no visível é uma transferência de carga local na estrutura da Naftalimida. Dessa forma, a presença do chumbo não provoca variação na energia da transição. Apesar de insuficiente para atuar como um sensor químico nesse momento, o sistema é interessante devido a um aumento no valor de epsilon e mudanças na estrutura do grupo cromóforo devem ser investigadas visando seja extinguir a banda no visível com a adição do metal ou, em um segundo caso, deslocar a banda de 230 nm em direção à faixa da luz visível.

4.2.3 DERIVADOS SULFURADOS (SULF)

Os derivados sulfurados apresentaram grande estabilidade termodinâmica, contudo, os dados espectroscópicos são determinantes para a aplicabilidade dos compostos como sensores colorimétricos para chumbo. Os resultados a seguir discutem a análise espectral desses compostos.

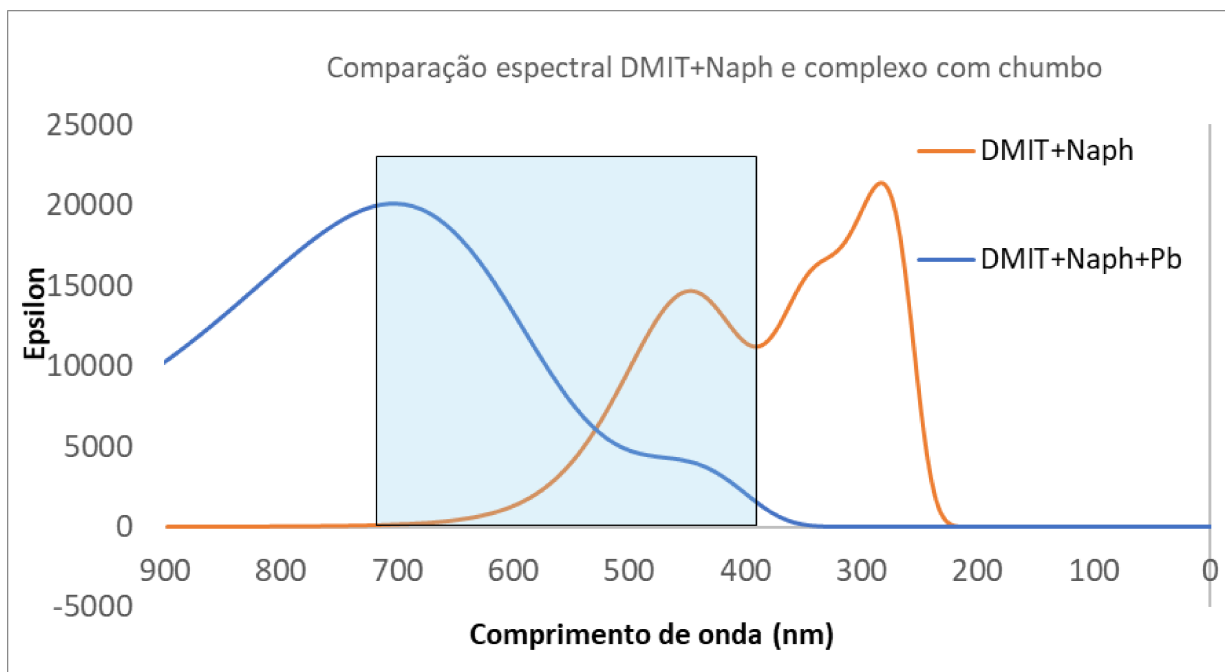
Figura 20: Sobreposição dos Espectros Calculados do L1+Cou e L1+Cou+Pb



Fonte: Elaborado pelo autor

Para o sistema composto por L1+Cou, os resultados foram positivos. A adição do metal promove o deslocamento do comprimento de onda máximo de absorção em direção ao visível, e apesar de haver uma pequena sobreposição da banda do ligante, o complexo apresenta um aumento de intensidade além de mais da metade da banda estar presente na região do espectro visível, dessa forma, é razoável esperar uma mudança de coloração resultante dessa reação.

Figura 21: Sobreposição dos Espectros Calculados do DMIT + Naph e DMIT+Naph+Pb



Fonte: Elaborado pelo autor

Finalizando, os resultados colorimétricos do sensor químico resultante da combinação do DMIT com a Naftalimida. O complexo que melhor apresentou estabilidade termodinâmica também apresentou excelentes resultados à luz do deslocamento de bandas. O comprimento de onda máximo de absorção do ligante se encontra em 457 nm, na presença do metal, o valor máximo de absorção é deslocado para 698 nm. Isso faz com que o funcionamento esperado para esse sensor químico seja de tal forma que na ausência do chumbo, a solução apresente coloração amarelo-esverdeada e na presença do metal, a coloração seja verde mosque. No quadro a seguir, um resumo de todos os sensores químicos discutidos nessa sessão.

Quadro 2: Resumo dos Sensores Químicos

	Termodinâmica	Colorimetria	Aplicação como sensor?	Motivo
EC+Cou	Sim	Não	Não	Não muda de cor
EC+AQ	Sim	Não	Não	Não muda de cor
EC+Bz	Sim	Não	Não	Não muda de cor
ACE+Cou	Não	Sim	Não	Síntese desfavorável
ACE+AQO	Não	Não	Não	Não muda de cor
ACE+AQOH	Não	Talvez	Não	Síntese desfavorável
ACE+Naph	Não	Não	Não	Não muda de cor
L1+Cou	Sim	Sim	Sim	Estável, muda de cor
DMIT+Naph	Sim	Sim	Sim	Estável, muda de cor

Fonte: Elaborado pelo autor

5 CONCLUSÃO

Com base nos dados desse trabalho, verificou-se que o protocolo no nível de teoria B3LYP/6-311+g(2d,p) é adequado para otimização de estruturas do éter coroa e de possíveis análogos. Verificando as distâncias de ligação e alguns ângulos entre átomos específicos, obteve-se erros máximos de 6,33% para as distâncias e de 3,52% para os ângulos.

De acordo com a análise dos dados apresentados no resumo dos sensores químicos, que resume as características termodinâmicas, colorimétricas e a aplicabilidade como sensores químicos dos diferentes complexos estudados, é possível extrair conclusões significativas sobre a eficácia desses sistemas. Primeiramente, os complexos EC+Cou, EC+AQ e EC+Bz demonstraram estabilidade termodinâmica, porém não apresentaram mudanças perceptíveis na coloração, tornando-os inadequados como sensores colorimétricos para detecção de chumbo. Esses resultados indicam que, embora quimicamente estáveis, a interação entre o ligante e o metal não provoca deslocamentos espectrais significativos na região visível do espectro. Por outro lado, os complexos ACE+Cou, ACE+AQO e ACE+AQOH apresentaram resultados interessantes do ponto de vista colorimétrico, mas a baixa estabilidade dos complexos põe em xeque a sua aplicação química. No caso do ACE+Naph, o composto além de não ser termodinamicamente favorável, não apresenta também um deslocamento de bandas ideal. Ainda assim, o sistema apresenta características que o torna interessante para estudos futuros. Por fim, os complexos L1+Cou e DMIT+Naph mostraram-se promissores tanto em termos de estabilidade termodinâmica quanto na capacidade de alterar a coloração em resposta à presença de chumbo. Esses sistemas são estáveis e apresentam mudanças perceptíveis na coloração, indicando que podem ser eficazes como sensores colorimétricos para detectar e quantificar a presença de chumbo em soluções.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Anuário Brasileiro de Segurança Pública. Disponível em:

<https://forumseguranca.org.br/anuario-brasileiro-seguranca-publica/>. Acesso em: 29 out. 2023.

BĂNICĂ, F. *Chemical Sensors and Biosensors*. 15 ago. 2012.

BLAKEY, L. S. et al. Fate and Behavior of Gunshot Residue-A Review. **Journal of Forensic Sciences**, v. 63, n. 1, p. 9–19, 23 maio 2017.

BROŽEK-MUCHA, Z. Trends in analysis of gunshot residue for forensic purposes. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 409, n. 25, p. 5803–5811, 28 jun. 2017.

COHEN, N. C. et al. Molecular modeling software and methods for medicinal chemistry. v. 33, n. 3, p. 883–894, 1 mar. 1990.

CRAMER, C. J. **Essentials of computational chemistry**. 2nd. ed. Chichester: Wiley, 2004.

DALBY, O.; BUTLER, D.; BIRKETT, J. W. Analysis of Gunshot Residue and Associated Materials-A Review. **Journal of Forensic Sciences**, v. 55, n. 4, p. 924–943, 8 abr. 2010.

DITRICH, H. Distribution of gunshot residues – The influence of weapon type. **Forensic Science International**, v. 220, n. 1, p. 85–90, 10 jul. 2012.

DONGARE, P. R.; GORE, A. H. Recent Advances in Colorimetric and Fluorescent Chemosensors for Ionic Species: Design, Principle and Optical Signalling Mechanism. **ChemistrySelect**, v. 6, n. 23, p. 5657–5669, 16 jun. 2021.

DUARTE, A. et al. Elemental quantification of large gunshot residues. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 348, p. 170–173, abr. 2015.

EL SAYED, S. **21 - Chromo-fluorogenic chemosensors for sensing applications**. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978032388431000020X>. Acesso em: 29 out. 2023.

ENGEL, E.; DREIZLER, R. M. **Density Functional Theory**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2011.

FEENEY, W. et al. Trends in composition, collection, persistence, and analysis of IGSR and OGSR: A review. **Forensic Chemistry**, v. 19, p. 100250, jun. 2020.

FORESMAN, J. B.; FRISCH, A. **Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods**. 2nd. ed. [s.l.: s.n.].

FORMICA, M. et al. New fluorescent chemosensors for metal ions in solution. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, n. 1-2, p. 170–192, jan. 2012.

FREITAS, G. B. L. et al. Aplicação Forense do Iodeto de Potássio: Um Novo Método Colorimétrico para Identificação de Resíduos de Disparos de Armas de Fogo. **Brazilian Journal of Forensic Sciences, Medical Law and Bioethics**, v. 7, n. 1, p. 101–112, 2017.

GANDY, L. et al. A novel protocol for the combined detection of organic, inorganic gunshot residue. **Forensic Chemistry**, v. 8, p. 1–10, maio 2018.

GAWLEY, R. E. et al. Visible fluorescence chemosensor for saxitoxin. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 72, n. 6, p. 2187–2191, 16 mar. 2007.

ГЛУШКО, B. H. et al. Production of Macrocyclic Polyether Benzo-15-Crown-5 and its Functional Derivatives. **Oriental journal of chemistry**, v. 33, n. 04, p. 1689–1697, 25 ago. 2017.

GOMES, E. M. et al. Two highly photoluminescent Eu³⁺ β-diketonates complexes with ε-caprolactam as ancillary ligands: From synthesis to the first example as gunshot residue markers. **Optical Materials**, v. 137, p. 113527–113527, 1 mar. 2023.

GOUDSMITS, E.; SHARPLES, G. P.; BIRKETT, J. W. Recent trends in organic gunshot residue analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 74, p. 46–57, dez. 2015.

HARSHEY, A. et al. Focusing the intervention of paper-based microfluidic devices for the forensic investigative purposes. **Microfluidics and Nanofluidics**, v. 27, n. 10, 25 ago. 2023.

HEARD, B. J. Firearms: History. **Wiley Encyclopedia of Forensic Science**, 15 set. 2011.

IFTIKHAR, R. et al. Small organic molecules as fluorescent sensors for the detection of highly toxic heavy metal cations in portable water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 1, p. 109030, fev. 2023.

JACKSON, D. T.; NELSON, P. N.; IRVIN NOEL BOOYSEN. Lead ion selective electrodes from dibenzo-18-crown-6 derivatives: An exploratory study. **Journal of Molecular Structure**, v. 1227, p. 129575–129575, 1 mar. 2021.

JALUDDIN, S. N. et al. Preliminary Evaluation of Gunshot Residue (GSR) Using 3-Aminophenol as a Substitute in Modified Griess Test. **Indonesian Journal of Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 1550–1559, 6 dez. 2021.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2nd. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2016.

LIAN, J. et al. Recent Developments in Fluorescent Materials for Heavy Metal Ions Analysis From the Perspective of Forensic Chemistry. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, 10 nov. 2020.

LUCENA, M. A. M. et al. Investigation of the use of luminescent markers as gunshot residue indicators. **Forensic Science International**, v. 280, p. 95–102, 1 nov. 2017.

MICHAEL et al. The Crystal and Molecular Structure of Lead(II) Nitrate : 18-Crown-6. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 46, p. 396–399, 1 jan. 1992.

MIEHLICH, B. et al. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. **Chemical Physics Letters**, v. 157, n. 3, p. 200–206, maio 1989.

MITTAL, M.; SARDAR, S.; JANA, A. **Chapter 7 - Nanofabrication techniques for semiconductor chemical sensors**. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128207833000233>. Acesso em: 29 out. 2023.

NICOLI, F. et al. Direct synthetic routes to functionalised crown ethers. **Organic Chemistry Frontiers**, v. 8, n. 19, p. 5531–5549, 2021.

OSTASZEWSKI, R. The synthesis of anthracene crown ethers derived from benzo-crown ethers. **Tetrahedron**, v. 54, n. 24, p. 6897–6902, jun. 1998.

RAHMEN, MD. A. et al. Selective Binding of NH₄⁺ by Redox-Active Crown Ethers: Application to a NH₄⁺ Sensor. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 13, p. 3660–3665, 15 maio 2004.

REID, L. et al. Stubs Versus Swabs? A Comparison of Gunshot Residue Collection Techniques. **Journal of Forensic Sciences**, v. 55, n. 3, p. 753–756, maio 2010.

ROGERS, D. W. **Computational Chemistry Using the PC**. 3rd. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2003.

RUPA, S. A. et al. Synthesis of Novel Tritopic Hydrazone Ligands: Spectroscopy, Biological Activity, DFT, and Molecular Docking Studies. **Molecules**, v. 27, n. 5, p. 1656, 2 mar. 2022.

SEUNG HWAN JEON et al. A highly selective fluorescent sensor for Cu²⁺ based on naphthalimide containing aza-crown ether. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 43, n. 2, p. 270–276, 11 dez. 2021.

SHRIVASTAVA, P. et al. Handheld device for rapid detection of lead (Pb²⁺) in gunshot residue for forensic application. **Microchemical Journal**, v. 165, p. 106186, jun. 2021.

SHRIVASTAVA, P.; JAIN, V. K.; NAGPAL, S. Gunshot Residue Detection Technologies—a Review. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, v. 11, n. 1, 1 jun. 2021.

SUGUNA, S. et al. Functionalized graphene oxide materials for the fluorometric sensing of various analytes: a mini review. **Materials Advances**, v. 2, n. 19, p. 6197–6212, 2021.

SUN, T. et al. A simple highly sensitive and selective turn-on fluorescent chemosensor for the recognition of Pb²⁺. **Tetrahedron Letters**, v. 58, n. 3, p. 252–256, 18 jan. 2017.

TRAN, F. et al. Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional. **Physical Review B**, v. 75, n. 11, 30 mar. 2007.

TSUKANOV, A. V. et al. Organic chemosensors with crown-ether groups (review). **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, v. 44, n. 8, p. 899–923, ago. 2008.

TURILLAZZI, E. et al. Analytical and quantitative concentration of gunshot residues (Pb, Sb, Ba) to estimate entrance hole and shooting-distance using confocal laser microscopy and inductively coupled plasma atomic emission spectrometer analysis: An experimental study. **Forensic Science International**, v. 231, n. 1-3, p. 142–149, set. 2013.

VÁRADI, L. et al. Evaluation of novel Griess-reagent candidates for nitrite sensing in aqueous media identified via molecular fingerprint searching. **RSC Advances**, v. 9, n. 7, p. 3994–4000, 25 jan. 2019.

VRAC, M. **Teoria do Funcional da Densidade**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/16578/16578_3.PDF. Acesso em: 29 out. 2023.

WEBER, I. T. et al. High Photoluminescent Metal–Organic Frameworks as Optical Markers for the Identification of Gunshot Residues. **Analytical Chemistry**, v. 83, n. 12, p. 4720–4723, 23 maio 2011.

ZEICHNER, A. Is there a real danger of concealing gunshot residue (GSR) particles by skin debris using the tape-lift method for sampling GSR from hands? **Journal of Forensic Sciences**, v. 46, n. 6, p. 1447–1455, 1 nov. 2001.

ZEICHNER, A.; LEVIN, N. Collection Efficiency of Gunshot Residue (GSR) Particles from Hair and Hands Using Double-Side Adhesive Tape. **Journal of Forensic Sciences**, v. 38, n. 3, p. 13441J, 1 maio 1993.

APÊNDICE I – PRODUÇÃO

- 1- Participação do III Simpósio da Rede Mineira de Ciências Forenses
- 2- Atuação como membro consultivo da LACIFOR
- 3- Minicurso – Testes de Identificação de drogas inalantes – 1ª Semana de Ciências Farmacêuticas
- 4- Participação do comitê de organização do III Encontro de Ciências Forenses - ENCIFOR