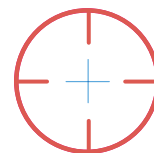


TECNOLOGIA



Detetive molecular



Nova técnica brasileira
identifica adultrações
em documentos
e dinheiro falso

MARCOS PIVETTA

Nos últimos seis meses, o perito criminal Adriano Otavio Maldaner, chefe do laboratório de química forense da Polícia Federal em Brasília, se lembra de ter recorrido pelo menos uma dezena de vezes a uma sofisticada técnica de espectrometria de massas criada na Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) para tirar dúvidas cruciais sobre a autenticidade do conteúdo de manuscritos redigidos com tinta esferográfica que faziam parte de processos judiciais. Nesse tipo de situação, os dizeres de uma carteira de trabalho ou de um testamento podem ser questionados se houver provas científicas de que a escrita sofreu alguma forma de adultração. Anos depois de um documento original ter sido produzido, uma mão desonesta pode ter espiçado um número três até que ganhasse os contornos de um oito ou acrescido algumas linhas que mudam o seu sentido. As falsificações grosseiras são fáceis de ser desmascaradas, mas as falcaturas de profissionais são um desafio até para os olhos mais treinados dos peritos. Nos casos mais complexos, Maldaner lançou mão então da Easi-MS (Easy Ambient Sonic-Spray Ionization Mass Spectrometry), técnica que, sem destruir a amostra em análise, pode,

por exemplo, revelar quase instantaneamente se mais de um tipo de caneta foi usado na redação de um documento e se todos os escritos datam da mesma época ou há partes adicionadas posteriormente. “Já houve casos em que fiz um laudo, baseado em dados obtidos com o emprego da técnica, e o juiz me chamou para explicar como funcionava a espectrometria de massas”, conta Maldaner.

Com a Easi, desenvolvida em 2006 pelo professor Marcos N. Eberlin, fundador e coordenador do Laboratório ThoMSON de Espectrometria de Massas do Instituto de Química da Unicamp, é possível enxergar um padrão de envelhecimento da assinatura química deixada pela tinta de uma caneta. Com o passar do tempo, os corantes empregados nas esferográficas comerciais vão perdendo seus grupos metila (CH_3) numa constância similar à de um relógio químico e, assim, revelam a data aproximada em que as linhas de um documento foram tracejadas. “Não dá para precisar exatamente a idade do traço, mas podemos fazer distinções seguras entre tintas jovens e velhas”, diz Eberlin, cujos trabalhos são financiados em grande parte por um projeto temático da FAPESP. Pode parecer pouco, mas um laudo científico capaz de atestar que a



Espectrômetro de massas analisa nota: simples e rápido

escrita de um documento é, por exemplo, da década de 1980, e não do ano 2000, torna-se uma peça determinante em disputas judiciais.

A Easi fornece ainda outro tipo de dado sobre tintas de canetas. Cada marca de caneta comercial produz uma assinatura química ligeiramente diferente. O método flagra essas diferenças. “Com a Easi, conseguimos examinar camadas sobrepostas de tinta sem danificar o papel e dizer se elas vieram de canetas distintas”, afirma Priscilla Lalli, aluna de doutorado que participou do estudo. As análises com a técnica de espectrometria de massas foram feitas com documentos reais, de várias idades, fornecidos pela Polícia Federal, e tam-

bém com papéis submetidos a processos que simulam o envelhecimento.

Na essência, um espectrômetro de massas, cujos primórdios remontam a mais de século de pesquisas, pode ser comparado a uma balança capaz de pesar moléculas desde que elas estejam na forma de íons, de partículas carregadas eletricamente. Como os íons de duas moléculas de composições distintas nunca exibem o mesmo peso molecular, ou o mesmo perfil de isótopos, o método serve para diferenciá-las. A Easi faz parte de uma nova geração de técnicas que ampliaram o já enorme campo de ação da espectrometria de massas, hoje capaz de identificar e quantificar com eficiência cada tipo de molécula presente em gases, líquidos e sólidos e discriminar quais átomos formam essas moléculas e como eles estão arrançados.

A singularidade da técnica de espectrometria de massas reside na forma como as partículas eletricamente carregadas são geradas a partir de moléculas neutras. Essa etapa, denominada ionização, é crucial. Afinal, na imensa maioria dos casos as moléculas dos compostos estudados estão com suas cargas neutralizadas. Para obter íons, as técnicas mais tradicionais aplicam campos elétricos, elevam a temperatura ou fazem incidir radiações, como um laser, sobre o material em questão. As partículas eletricamente carregadas se desprendem da amostra e são então capturadas pelo espectrômetro. “A Easi

é muito mais simples e suave do que as técnicas convencionais e só usa ar sob alta pressão para obter íons”, compara Eberlin, que desde o ano passado é presidente da Sociedade Internacional de Espectrometria de Massas (IMSS, na sigla em inglês). “Tudo de que precisamos para gerá-los é apenas um minicompressor.”

Amostra do mundo real - Os pesquisadores da Unicamp garantem que a técnica brasileira apresenta ainda duas grandes vantagens: pode ser usada à pressão atmosférica (não necessita de vácuo) e em diferentes condições ambientais (dentro do laboratório ou *in loco*) e as amostras analisadas não precisam passar por nenhum tipo de tratamento ou preparação prévia. Basta pegar o material a ser examinado tal qual está no mundo real e colocá-lo ao alcance do aerossol ionizante do espectrômetro. “O melhor tratamento da amostra é não fazer nenhum tratamento”, diz Eberlin. Como se vê, o acrônimo Easi foi intencionalmente escolhido para denominar o método por soar como a palavra inglesa *easy*, “fácil”, dando assim a entender que o uso da técnica brasileira realmente oferece poucas dificuldades.

Os estudos científicos feitos com a Easi têm obtido grande reconhecimento no meio científico. Apenas neste ano a

O PROJETO

Desenvolvimento e estudo de materiais funcionais e estruturais dentro da perspectiva da complexidade - nº 2003/09931-5

MODALIDADE

Projeto Temático

COORDENADOR

Marcos N. Eberlin - IQ-Unicamp

INVESTIMENTO

R\$ 450.974,73 e US\$ 130.176,40 (FAPESP)



Duas revistas que deram destaque de capa para estudos com a técnica

equipe de Eberlin escreveu 11 artigos sobre diferentes aplicações da técnica. Quatro desses trabalhos foram parar na capa de revistas científicas internacionais: dois na *Analyst*, da inglesa Royal Society of Chemistry; um na *Analytical Chemistry*, da American Chemical Society; e outro no *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (um artigo de revisão na edição de setembro). A primeira capa na *Analyst*, de abril, foi justamente sobre o estudo com tintas e adulterações em documentos. A segunda, em outubro, também tratou de fraudes, mais uma vez em parceria com o pessoal da Polícia Federal: a Easi foi eficaz em diferenciar notas falsas e verdadeiras de real, euro e dólar. No caso das cédulas forjadas, era possível até mesmo saber em que tipo de impressora, se a jato de tinta ou a laser, a fraude foi cometida. Para dificultar a ação dos criminosos, os cientistas sugerem colocar marcações, feitas com tinta invisível, perceptível apenas por espectrômetros de massas, nas notas originais.

Embora os trabalhos na detecção de fraudes e ilegalidades despertem muito interesse (há ainda estudos sobre adulterações de remédios, alimentos e drogas ilícitas, como cocaína e *ecstasy*), os pesquisadores da Unicamp também têm mostrado que a técnica é igualmente útil para uma segunda finalidade: controlar a qualidade de produtos químicos. O uso do método para, por exemplo, analisar os constituintes de diferentes tipos de petróleo – assunto que, aliás, foi o tema da capa da *Analytical Chemistry* de 15 de maio – é um deles. “Podemos ainda monito-



EDUARDO CESAR

Marcos Eberlin: o criador da Easi-MS



Marca criada com tinta invisível e detalhe de cédula falsa de real

rar a degradação dos óleos minerais e vegetais com a Easi”, afirma a química Rosana Alberici, pesquisadora do laboratório ThoMSon. Os cientistas acreditam que o emprego da Easi pode ser uma forma rápida e barata de estudar a composição de biodiesel obtido de diferentes fontes e também do etanol. Com esse intuito, parcerias com a Petrobras e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro) foram estabelecidas.

A técnica foi também testada para caracterizar quimicamente produtos da Amazônia. O estudo, ainda em fase inicial, agora está voltado para a caracterização do óleo obtido da castanha. “A ideia é ver como varia a composição do óleo feito com castanha oriunda de diferentes localidades da Amazônia Legal”, afirma a engenheira bioquímica Mariko Funasaki, do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (Inpa), que iniciou neste ano um trabalho de cooperação com os colegas da Unicamp. Evitar fraudes na comercialização do óleo – sempre há quem misture componentes menos nobres ao produto – é outro objetivo da parceria.

O scotch que não é uísque - Além de fornecer dados para estudos e parcerias científicas, os espectrômetros de massas do laboratório ThoMSon prestam serviços a órgãos de controle e fiscalização. Algumas histórias são interessantes, às vezes até engraçadas. Em 2007, um colaborador do Inmetro no Rio de Janeiro estranhou as características de um suposto uísque escocês servido durante uma festa dada por ocasião dos Jogos Pan-Americanos e não teve dúvidas: arrumou uma garrafa do pretenso *scotch* e a mandou para Campinas. Era falso.



LABORATORIO THOMSON

“Muito uísque não passa de cachaça com caramelo”, diz Eberlin. Hoje, de tão desbotada, a própria cor do uísque de araque, guardado como um troféu numa estante do laboratório, denuncia a trambicagem. Mas há três anos era necessária uma análise mais complexa e demorada, com o espectrômetro de massas, para assegurar a fraude.

Outro caso pitoresco fez os pesquisadores darem de novo uma de detetives moleculares seis meses atrás. A polícia civil de Americana, município paulista distante cerca de 40 quilômetros de Campinas, apareceu na Unicamp com amostras de perfumes de uma grande e conhecida empresa nacional. A desconfiança era de que se tratava de carga roubada. Um caminhão cheio com a mercadoria suspeita fora apreendido. Só que tudo parecia autêntico: a embalagem, o frasco e até o aroma do perfume. Com a Easi, os pesquisadores do laboratório confrontaram as assinaturas químicas do perfume confiscado com os constituintes da fragrância original. Veredito: realmente tudo era autêntico – menos o essencial, o perfume em si.

Quando os espectrômetros de massas se tornarem portáteis e custarem uns poucos milhares de reais, essa ferramenta analítica se tornará mais acessível. “Isso está prestes a ocorrer”, afirma Eberlin. “Quando esse dia chegar, técnicas simples e baratas como a Easi fornecerão resultados em tempo real de qualquer lugar e serão verdadeiras caça-fraudes.” ■

Artigos científicos

1. EBERLIN, L.S. *et al.* Instantaneous chemical profiles of banknotes by ambient mass spectrometry. *Analyst*. v. 135 (10), p. 2.533-39. out. 2010.
2. LALLI, P.M. *et al.* Fingerprinting and aging of ink by easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry. *Analyst*. v. 135 (4), p. 745-50. abr. 2010.