

SÍNTESE DE PIRAZÓIS VIA MICROONDAS: NOVOS REVELADORES DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES

NATHALIA PEREIRA KOLTZ DE LIMA¹; BRUNO NUNES DA ROSA²; CAROLINE NICOLODI²; JEANIFER TEIXEIRA CAMACHO²; MARIANA PEREIRA AGUIAR²; CLAUDIO MARTIN PEREIRA DE PEREIRA³

¹ Universidade Federal de Pelotas – nathalialima2102@gmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – brunondrosa@gmail.com; caroline_nicolodi@hotmail.com; jeanifertm@gmail.com; aguiarmariana05@gmail.com

³ Universidade Federal de Pelotas – claudiochemistry@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Pirazóis e seus derivados são heterocíclicos interessantes, pois apresentam uma ampla gama de propriedades farmacológicas e biológicas, incluindo antioxidantes, antitumor, antimicrobianos, analgésicos e anti-inflamatórios (PANDHURNEKAR et al, 2013). Tais atividades são proporcionadas devido à presença das ligações N-N no anel pirazol (PIZZUTI, et al., 2014).

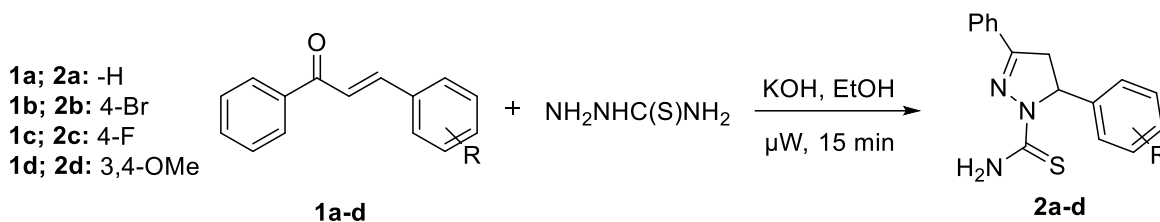
Nesse sentido, a síntese desses compostos pode ser aperfeiçoada utilizando radiação micro-ondas, a qual torna mais eficiente o processo reacional. Eficiência essa atribuída à capacidade de transformar energia eletromagnética em calor, desta maneira, a reação é acelerada. (RYBAKOV et al, 2013). O princípio de funcionamento do microondas é baseado na geração de ondas eletromagnéticas irradiadas no interior do aparelho. Quando os íons recebem essa radiação, há um alinhamento do campo elétrico e à medida que esse campo oscila, os dipolos realinham-se alternadamente, causando o atrito entre as moléculas de modo a perder energia em forma de calor. (KAPPE et al, 2008).

Contextualizando, impressões digitais latentes (IDL) são consideradas uma das principais evidências físicas para identificação humana (GARG; KUMARI; KAUR, 2011), podendo ser empregada para identificar um indivíduo que esteve presente em uma cena de crime. Em geral são encontradas de três formas, impressões visíveis, modeladas e latente, esta última requerendo uma forma de revelação (ALGARRA et al., 2019). Novas técnicas têm sido desenvolvidas para detectar IDL, porém a técnica mais utilizada atualmente entre os peritos é a técnica do pó (CHEMELLO, 2006). A constituição de um pigmento e uma resina se encontram em diversas fórmulas de pós para revelação de IDL, visando contraste e adesão do pó na impressão digital (GARG; KUMARI; KAUR; 2011), porém os pós comumente utilizados podem prejudicar a saúde de quem o manuseia, devido seus químicos tóxicos, como o pó de carbonato de chumbo que contém 80% da substância em sua composição, apresentando toxicidade aguda quando inalado e via oral e no caso de exposição repedida afeta órgãos-alvo específicos (CHAMELLO, 2006). Segundo a literatura, ensaios de citotoxicidade já foram realizados em derivados de pirazol em linhagens de célula humana de carcinoma de células escamosas e células orais normais humanas, resultando baixa citotoxicidade (OZGUN et al., 2019).

Com isso, o objetivo do presente trabalho é realizar a síntese de pirazóis assistida por microondas, e aplicação desses compostos como reveladores de impressões digitais latentes.

2. METODOLOGIA

Para a síntese dos pirazóis, em um balão de 50 mL foram adicionadas as chalconas **1a-d** pré-sintetizadas (2,0 mmol) e tiosemicarbazida (2,0 mmol), como solvente foi utilizado o etanol (10 mL). A mistura racional foi feita em um microondas CEM, modelo Discover System, com potência de 100 W, 250 psi a 50 °C durante 15 minutos. Os precipitados obtidos foram filtrados e lavados com etanol frio para formar o 1-tiocarbamoil-4,5-di-hidro-1H-pirazóis **2a-d** puros (**Esquema 1**). As reações foram monitoradas no equipamento de cromatografia a gás Shimadzu QP 2010.



Esquema 1. Síntese do 1-tiocarbamoil-4,5-dihidro-1H-pirazóis.

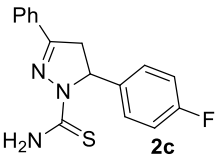
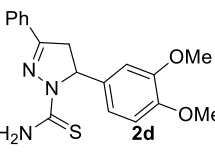
Para a revelação das impressões digitais latentes, as mãos foram lavadas previamente com sabão neutro e depositadas em uma superfície de vidro após 30 minutos, para obter a impressão digital natural. Para as sebáceas, friccionou-se as os dedos sobre o rosto nas partes oleosas e em sequência as digitais foram depositadas na superfície. Ambas foram reveladas 24 horas após a deposição (tempo de envelhecimento) com os pirazóis (**2a-d**), utilizando-se pincéis específicos para esta finalidade. Para fins de comparação, também foi utilizado como padrão o revelador comercial branco adquirido pela Sirchie®. Após isso, as impressões digitais reveladas foram fotografadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram sintetizados diversos pirazóis utilizando como reagente de partida chalconas substituídas pré-sintetizadas e tiossemicarbazida. Como solvente foi utilizado o etanol, onde os compostos apresentaram bons rendimentos (**Tabela 1**).

Tabela 1. Pirazóis sintetizados

Produto	Reação micro-ondas		
	PF exp. (°C)	Rendimento (%)	PF lit. (°C)
2a	200-203	76	200-202
2b	195-197	78	195-197

 2c	235-237	77	235-237
 2d	159-160	85	159-160

A partir da análise em cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) obteve-se o cromatograma e espectro de massas dos compostos **2a-d** sintetizados. A título de representação, o espectro de massas composto **2a** está representado na **Figura 1**, onde é possível observar íon molecular de 281 m/z, referente a massa exata da molécula. Além disso, as demais fragmentações estão conforme literatura, confirmando a estrutura.

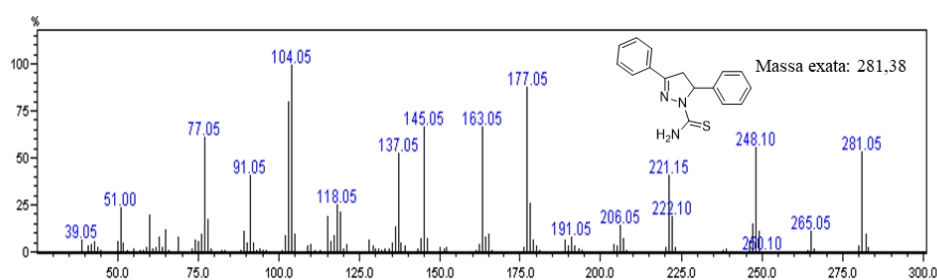


Figura 1. Espectro de massas do composto **2a**.

Para revelação das impressões digitais, dentre os quatro pirazóis testados **2a-d**, o que se mostrou mais promissor comparado ao padrão branco, na superfície de vidro e tempo de envelhecimento de 24h foi o composto **2c** apresentando alta qualidade de imagem da impressão digital, podendo esta ser utilizada em caso de identificação. A **Figura 2** demonstra um ensaio de secção onde a mesma impressão digital é revelada metade com o composto **2c** e metade com o padrão branco demonstrando alta semelhança. Também está ilustrada a microscopia eletrônica de varredura de uma impressão digital revelada com o composto **2c**, onde é possível observar a aderência da molécula apenas na impressão digital, diferenciando da superfície.

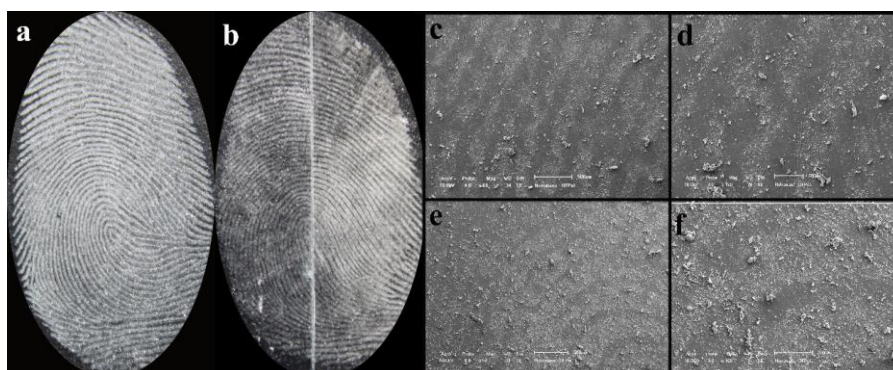


Figura 2. Impressões digitais reveladas utilizando (a) pirazol **2c** e (b) pó branco padrão; Imagem de MEV com dimensão (c; e) 500 µm e (d; f) 200 µm.

4. CONCLUSÕES

Em conclusão, uma nova metodologia de síntese foi desenvolvido para os 1-tiocarbamoil-3,5-diaril-4,5-di-hidro-1H-pirazóis, feita por irradiação de microondas. Tal metodologia tem vantagens sobre os métodos convencionais, como tempo de reação, não necessitar de purificação com coluna ou recristalização evitando resíduos elevados de solvente. Este processo representa um processo econômico e de acordo com os princípios de química verde, visto que os solventes utilizados não causam impactos ao meio ambiente. Estes compostos representam uma nova classe de reveladores de impressões digitais latentes. Os pirazóis demonstraram imagens de alta qualidade, proporcionando revelação das impressões digitais, as quais poderiam ser utilizadas na identificação humana contribuindo para as ciências forenses.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALGARRA, M., BARTOLIĆ, D., RADOTĆ, K., MUTAVDŽIĆ, D., PINO-GONZALEZ, S., CASTELLON, E. R., MARTINEZ, J. M. L., GONZALES, J. J. G., SILVA, J. C. G. E., JIMENEZ, J. J. P-doped carbon nano-powders for fingerprint imaging. **Talanta**, v. 194, p. 150-157, 2019.

CHEMELLO, E. Ciência Forense: Impressões Digitais. *Química Virtual*, p. 1–11, 2006.

GARG, R. K., KUMARI, H., KAUR, R. A new technique for visualization of latent fingerprints on various surfaces using powder from turmeric: A rhizomatous herbaceous plant (*Curcuma longa*). **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, v. 1, n. 1, p. 53 – 57, 2011.

KAPPE, C. O.; Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. **Chemical Society Reviews**, v.37, p.1127–1139, 2008.

OZGUN, D. O., GUL, H. I., YAMALI, C. SAKAMI, H., GULCIN, I., SUKUROGLU, M., SUPURAN, C. T. Synthesis and bioactivities of pyrazoline benzensulfonamides as carbonic anhydrase and acetylcholinesterase inhibitors with low cytotoxicity. **Bioorganic Chemistry**, v.84, p. 511–517, 2019.

PANDHURNEKAR, Chandrashekhar P.; MESHRAM, Ekta M.; CHOPDE, Himani N.; BATRA, Rameshkumar J.; Synthesis, Characterization, and Biological Activity of 4-(2-Hydroxy-5-(aryl-diazenyl)phenyl)-6-(aryl)pyrimidin-2-ols Derivatives. **Organic Chemistry International**, 2013.

PIZZUTI L, PIOVESAN LA, FLORES AFC, QUINA FH, PEREIRA CMP. **Ultrason Sonochem**. 2009; 16: 728–731.

RYBAKOV, K. I.; OLEVSKY, E. A.; KRIKUN, E. V. **Microwave Sintering: Fundamentals and Modeling**. The American Ceramic Society, v.96, n.4, p.1003–1020, 2013.