

# Desastres e segurança química: neutralização, monitoramento e rastreabilidade

Coordenadora: **Profª Drª Elisa S. Orth**

Linha: Respostas a desastres

Entidade parceira: Superintendência da Polícia Federal na Paraíba

Representante da entidade: Drº Eduardo Aparecido Toledo

### Desastres e segurança química: neutralização, monitoramento e rastreabilidade



- 16 membros
  - 6 bolsistas produtividade (1B, 1D, 2)
- 5 Programas de Pós-Graduação (Química, Geologia, Engenharia e Ciência dos Materiais, Eng. Civil)
- 6 instituições participantes
- 4 instituições apoiando
- 3 países



- Curitiba
  - UFPR: 10
  - UTFPR: 1
- Campinas – UNICAMP: 1
- João Pessoa: PF: 2
- França -Rouen: 1
- Chile – Santiago: 1



# SEMINÁRIO DE IMPLEMENTAÇÃO

## Equipe

Edital 16/2021 – Procad Segurança Pública e Ciências Forenses

Representante do Ministério da Justiça e Segurança Pública na Comissão Interministerial para a aplicação dos dispositivos da Convenção Internacional sobre Armas Químicas



Superintendência da PF na Paraíba

Representante da Entidade Parceira

Coordenadora do projeto



Eduardo Aparecido Toledo



Felipe Gonçalves Murga



Elisa S. Orth



Aldo Zarbin



Caroline D'Oca

Coordenadora Centro de Ciências Forenses – UFPR

## QUÍMICA



Luiz Marcolino-Junior



Márcio Bergamini



Rilton Freitas



## GEOLOGIA

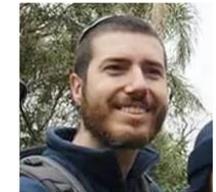
Vice-coordenadora Centro de Ciências Forenses – UFPR



Anelize Rumbelsperger



Camila Athayde



Carlos Guedes



Leonardo Cury



**QUÍMICA**

**Renan Borsoi Campos**



**UNICAMP**



**ENG. CIVIL**

**André Argollo**

Coordenador  
Centro de Estudos  
e Pesquisas em  
Desastre UNICAMP



**QUÍMICA**

**Julien Legros**



**QUÍMICA**

**Paulina Pavez**

**ALUNOS > 30**

**QUÍMICA**



**Yane Santos**  
Pós-doc  
(PROCAD)



**Patricia Soares**  
Doutoranda  
(PROCAD)

**GEOLOGIA**



**Jéssica Barcellos**  
Mestranda  
(PROCAD)

**Apoio**

1. Centro de Ciências Forenses – UFPR
2. Organização para Proibição de Armas Químicas
3. Corpo de Bombeiros Militar do Distrito Federal
4. Polícia Científica do Paraná



### Objetivo geral

Respostas a desastres químicos de neutralização, monitoramento e rastreabilidade no contexto de agrotóxicos e armas químicas



### Problemas

1. Desastres acidentais e sinistros em indústrias:
2. Agrotóxicos-uso irregular, apreensões ilegais, manuseio de estoques indesejados:
3. Intoxicação e incidências de suicídio:
4. Sinistro de terrorismo:



### Soluções

1. Neutralização/  
Mitigação

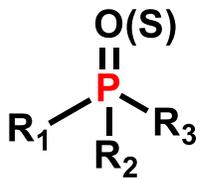
TÓXICO → ATÓXICO

2. Monitoramento

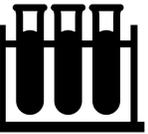
3. Rastreabilidade



## Neutralização/ Mitigação



Objetivo	Status
Síntese de padrões e simulantes de armas químicas	Andamento
Obter neutralizantes e avaliar potencial (rápido, neutraliza, menos tóxico?)	Andamento
Análise amostras comerciais (banco de dados)	Andamento
Obter agentes profiláticos	Andamento
Obter géis/pomadas/ aerossóis detoxificantes	Andamento
Kit/ Protocolos de resposta a desastre real (agrotóxico/arma química)	Futuro
Banco de dados de alerta (precursores, etc)	Futuro
Aplicar em estoques indesejados (escalonar)	Futuro
Aplicar em amostras reais de armas químicas	Futuro



## Monitoramento e Rastreabilidade

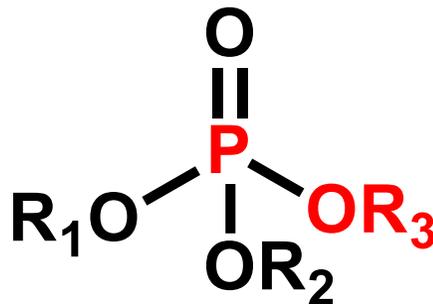


Objetivo	Status
Obter sensores (eletroquímicos, colorimétricos, SERS, etc) e avaliar potencial	Andamento
Melhorar tempo de resposta/ sensibilidade/portabilidade/ simplicidade	Andamento
Aplicar sensores em amostras reais (sinistros, criminalísticas, apreensões..)	Futuro
Estudar a rastreabilidade de agrotóxicos e simulantes de armas químicas	Andamento
Validar processos de monitoramento/ rastreabilidade	Futuro
Realizar rastreabilidade de amostras reais (sinistros, criminalísticas, apreensões..)	Futuro
Complementar protocolos de resposta a desastre real (agrotóxico/arma química)	Futuro

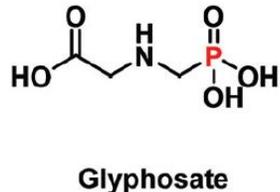
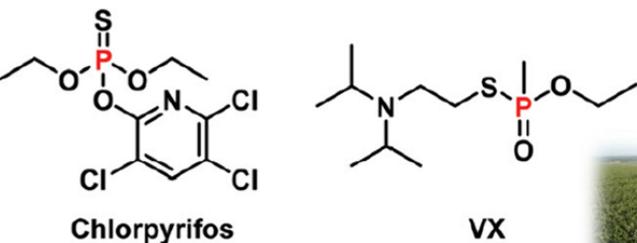


## Catalisadores para neutralização e monitoramento

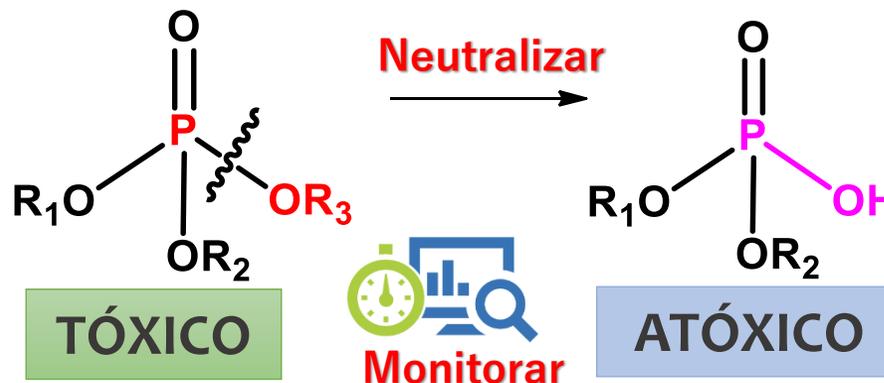
### Organofosforados



LIGAÇÃO P-O  
ESTÁVEL



Catalisar  
neutralizar



Neutraliza?  
Rápido?  
Produtos menos tóxicos?

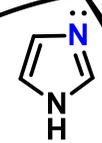
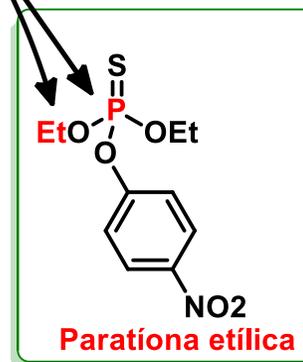
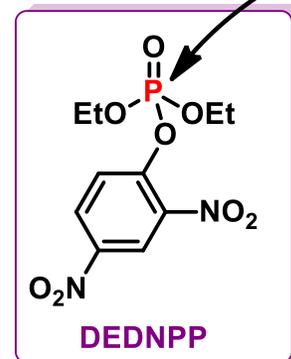
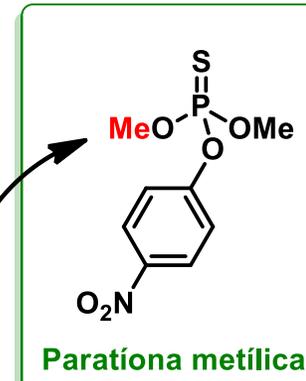
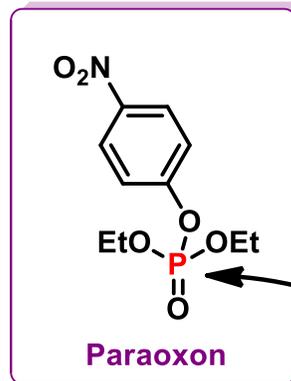
### Neutralização: versátil ou promíscuo?

Ataque ao P

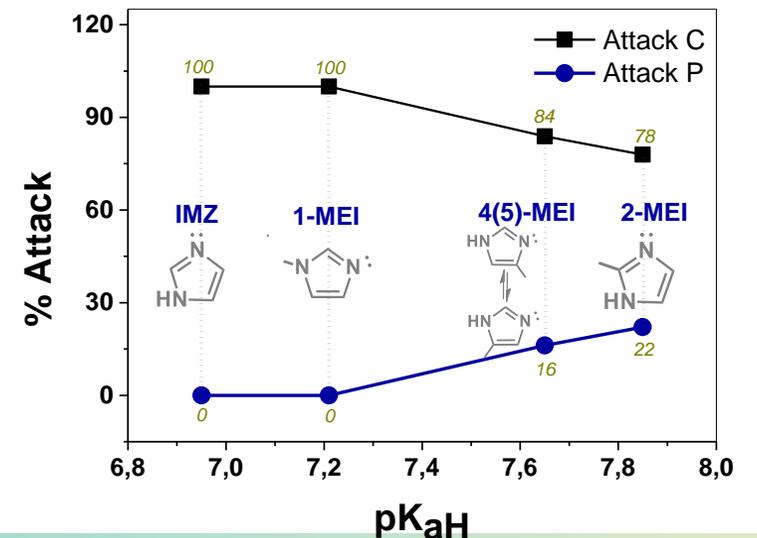
Ataque ao P e C

- Seletivo
- Produtos menos tóxicos

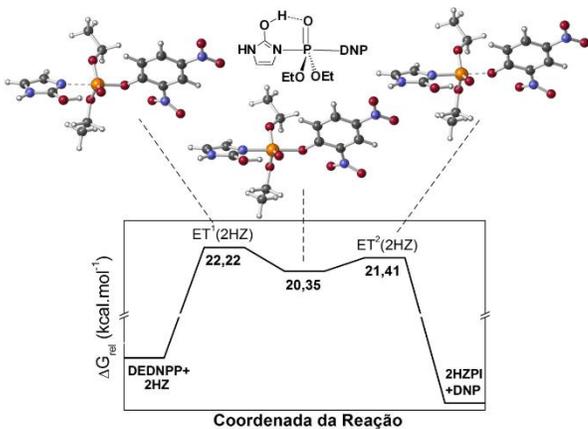
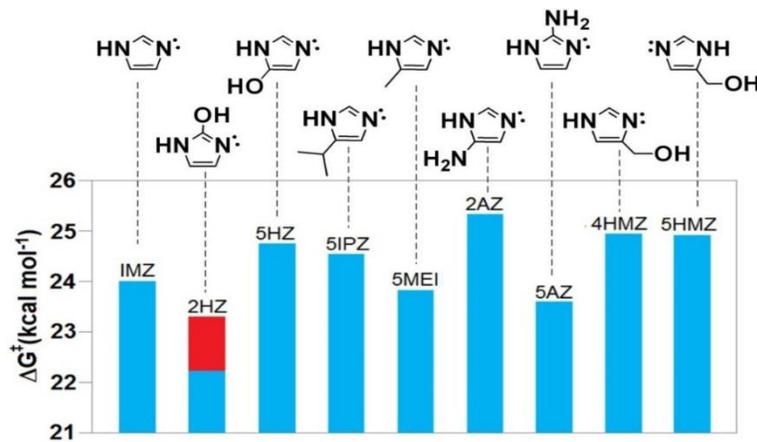
- Não-seletivo
- Produtos mais tóxicos;
- Reações paralelas/subprodutos



Mecanismo de neutralização não é universal

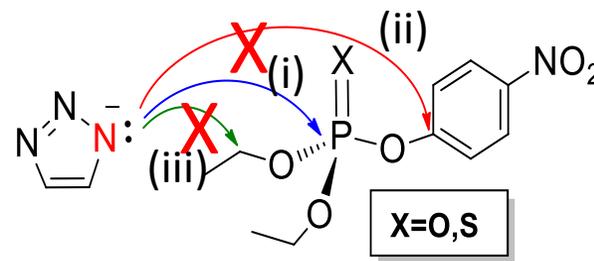
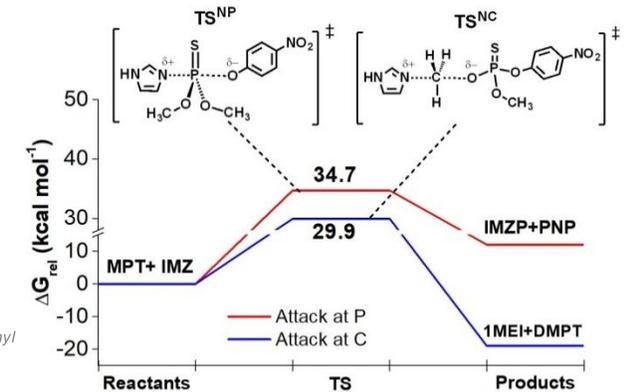
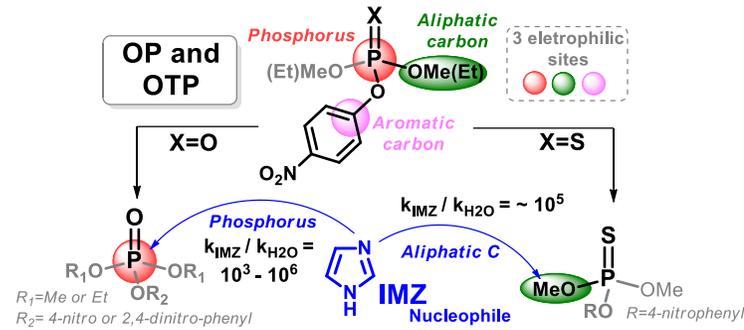


## Design de novos neutralizantes

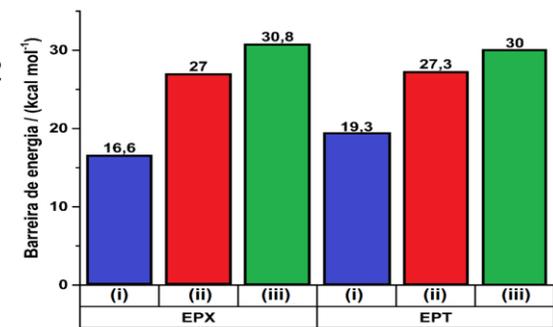


## Cálculos computacionais

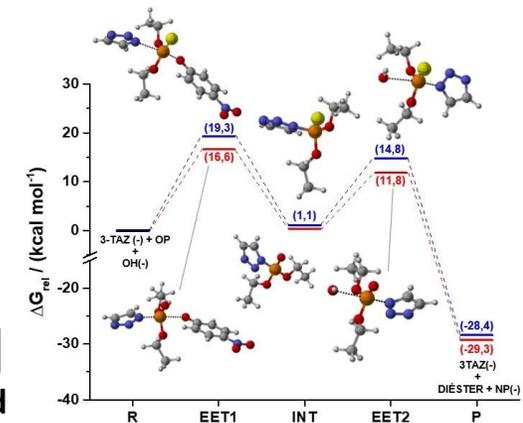
### Neutralização mais eficaz: produtos menos tóxicos



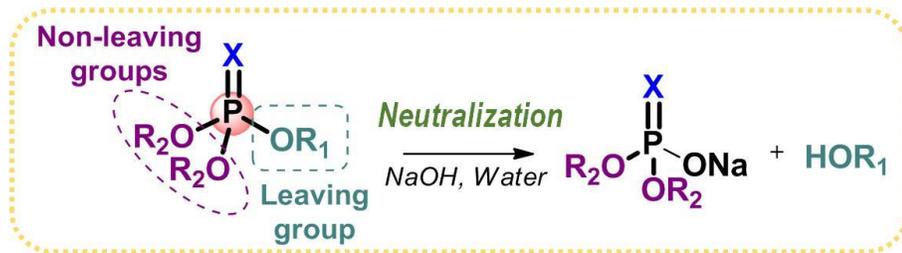
Rota mais favorável: via P (i)



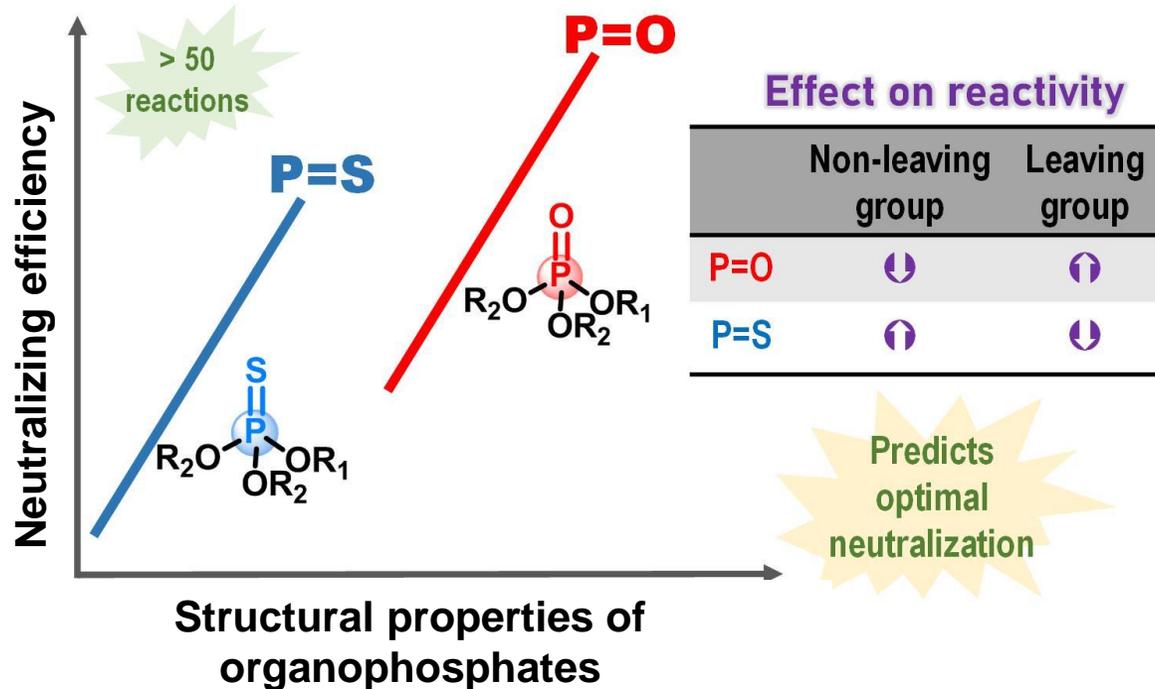
M06-2X/6-31+G(d,p), smd



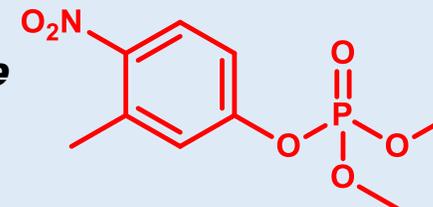
## Neutralização : rumo à otimização?



Prevê neutralização otimizada



Prova de conceito



Neutralização do fenitrothion-oxon

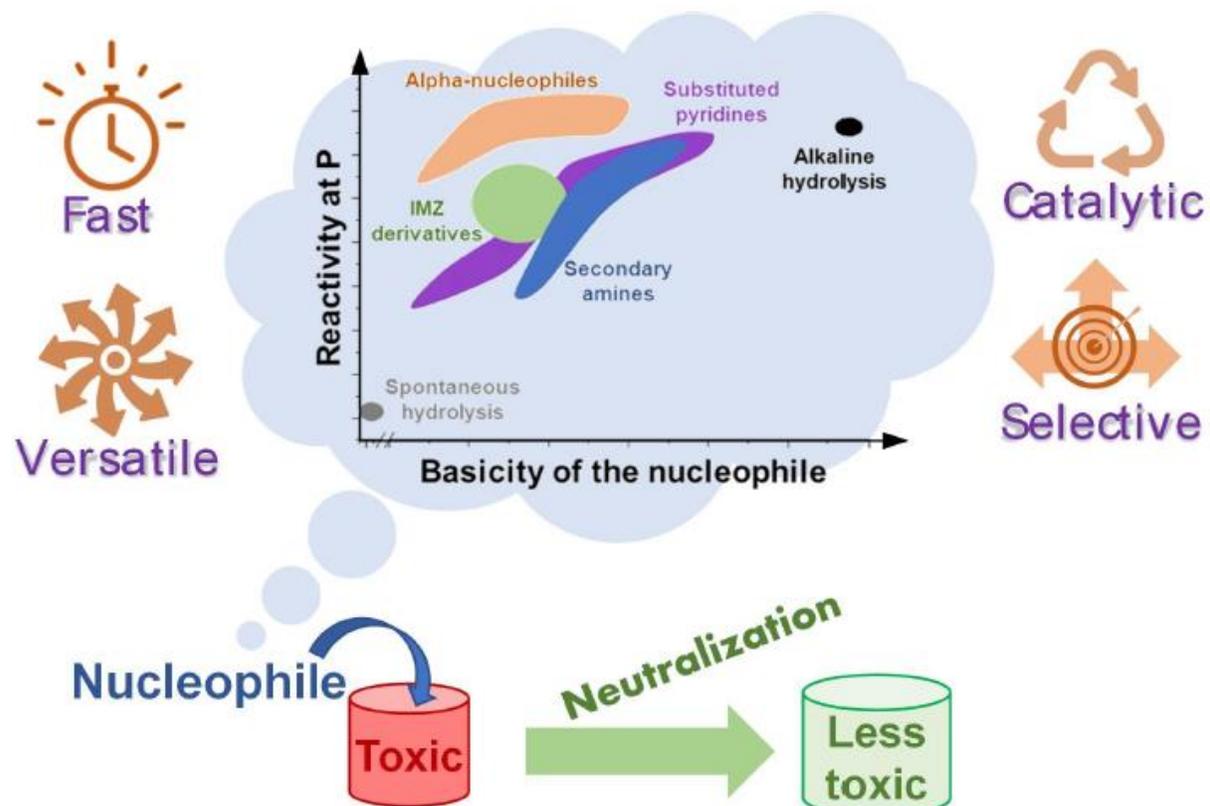
Previsto: 4 min (0.86 L mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)

Experimental: 2.5 min (1.43 L mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)

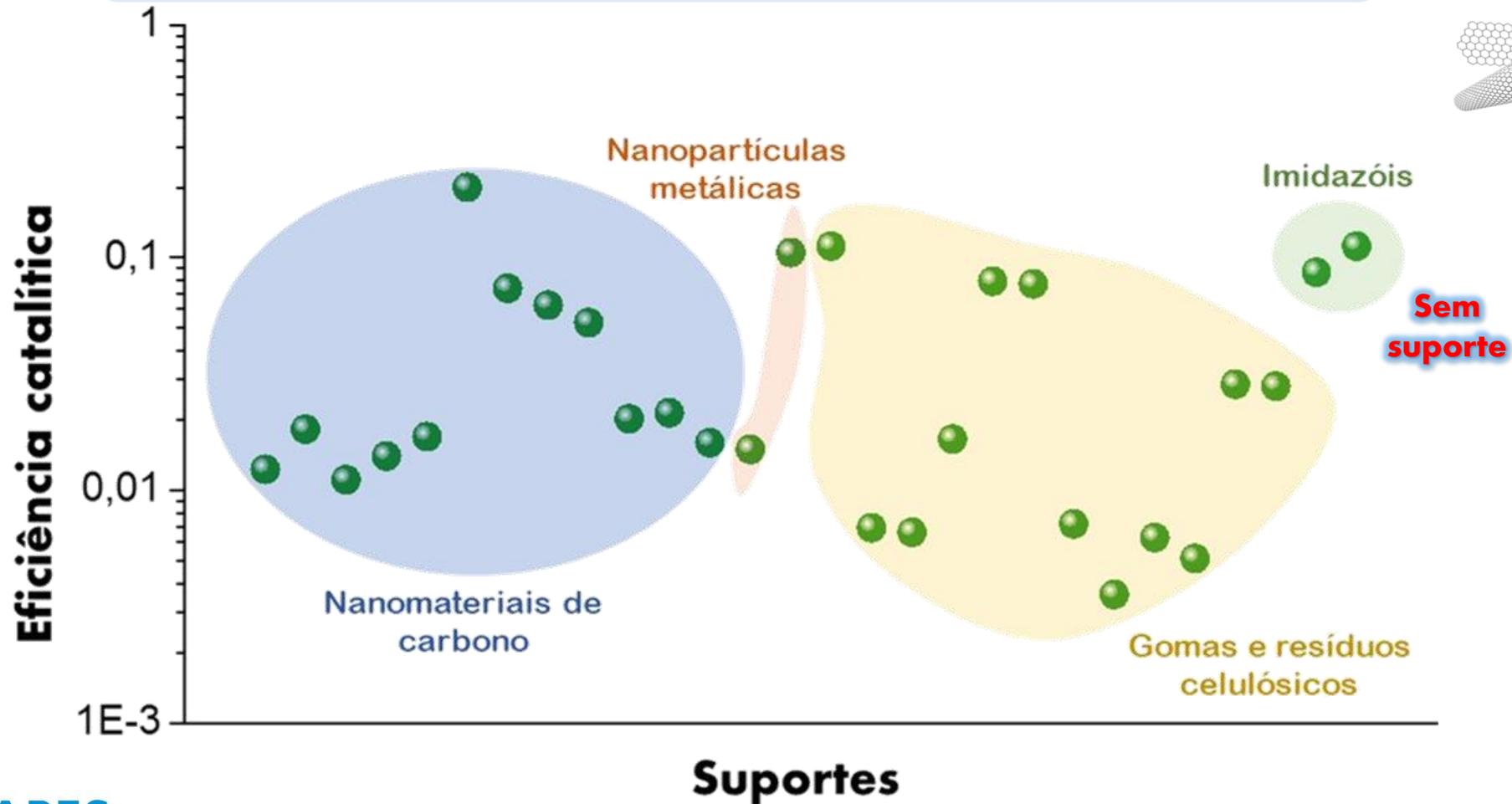
## Nucleophilic Neutralization of Organophosphates: Lack of Selectivity or Plenty of Versatility?

Valmir B. Silva,<sup>[a]</sup> Renan B. Campos,<sup>[b]</sup> Paulina Pavez,<sup>[c]</sup> Michelle Medeiros,<sup>[d]</sup> and  
Elisa S. Orth<sup>\*[a]</sup>

Chem. Rec. 2021, 21, 1–29

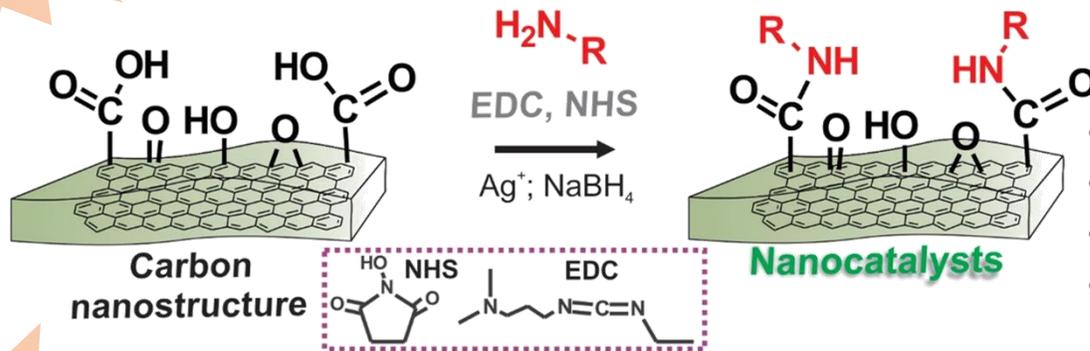


## Catálise ou funcionalização “on demand”

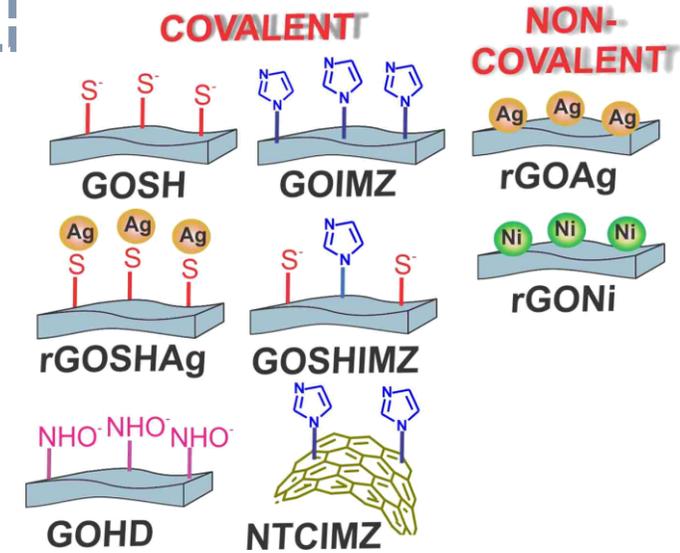


## NANODESIGN: FUNCIONALIZAÇÃO

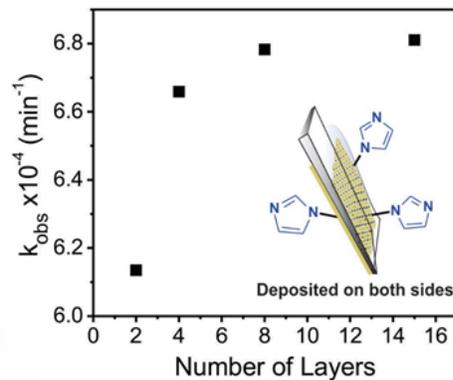
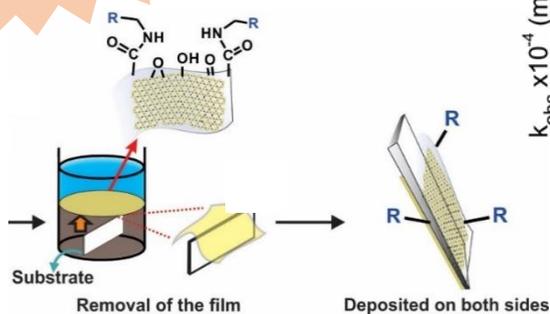
> 15 nanocatalisadores



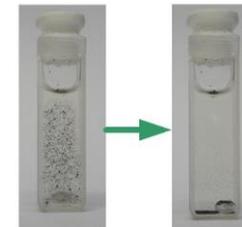
- Graphene oxide
- Crumbled graphene
- Carbon nanotube
- Metallic nanoparticles



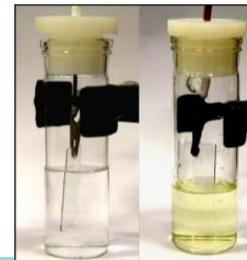
Pó e filme fino



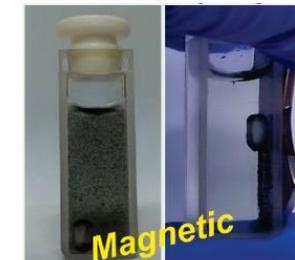
Pó



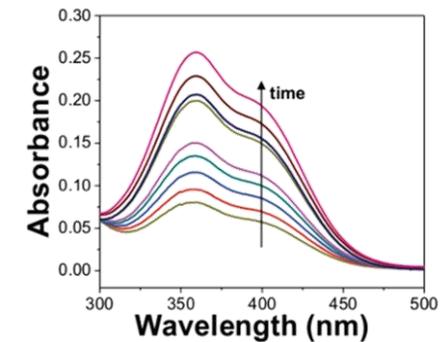
Filme fino



Magnético

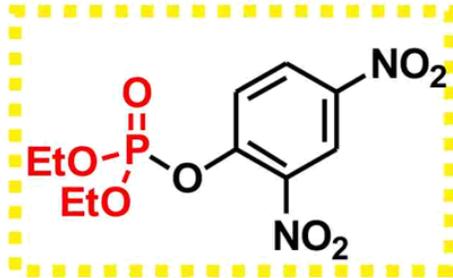


Rápido?

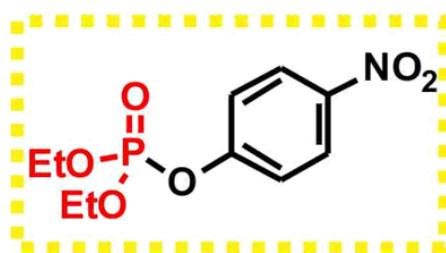


## TEMPO DAS REAÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO

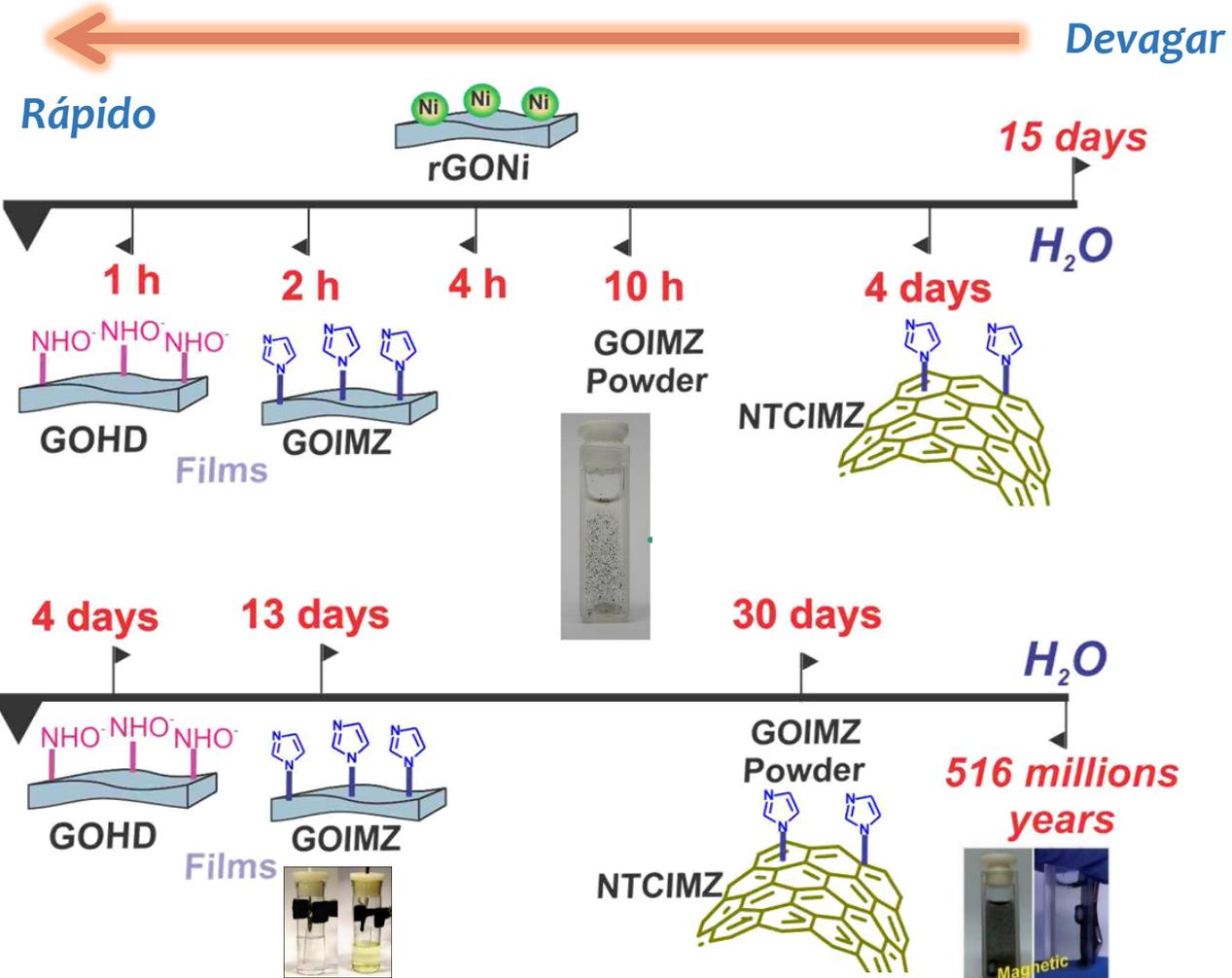
### DEDNPP



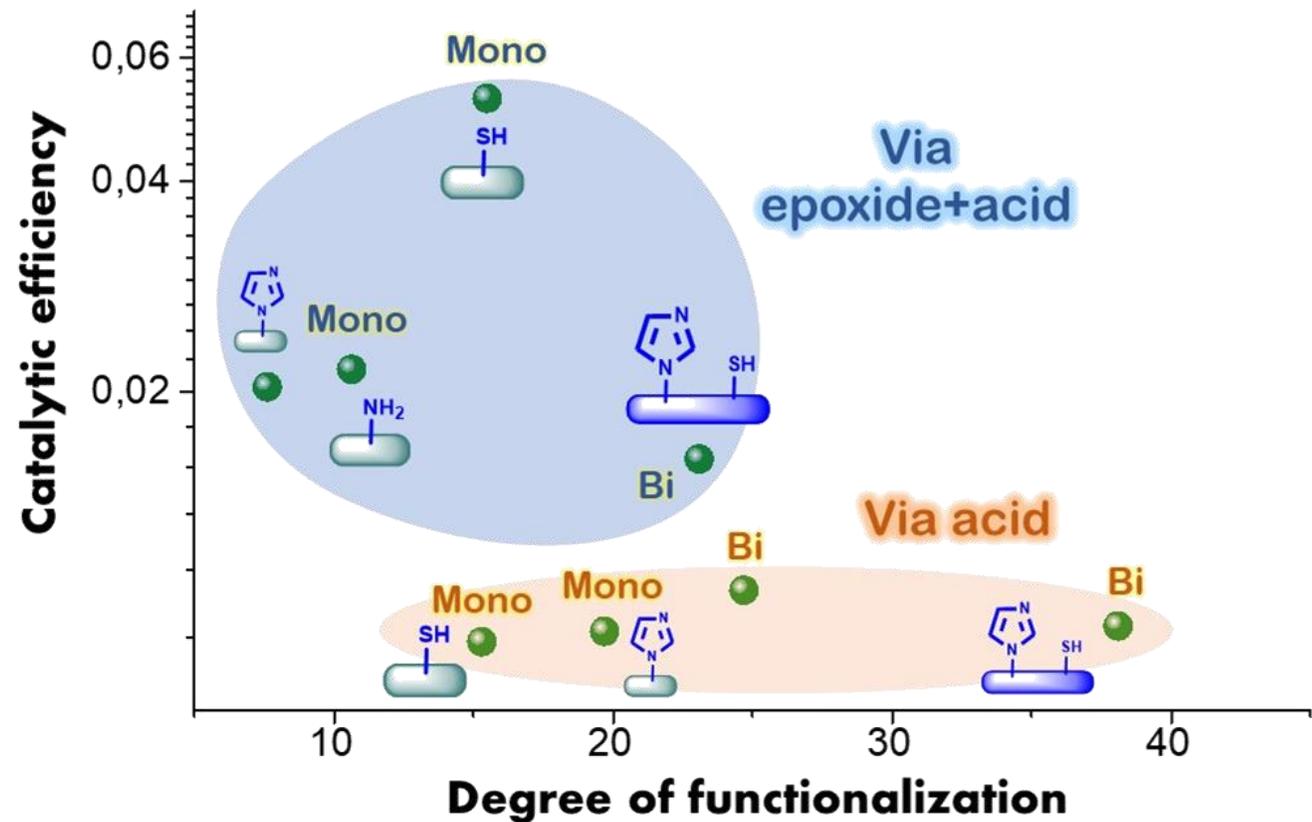
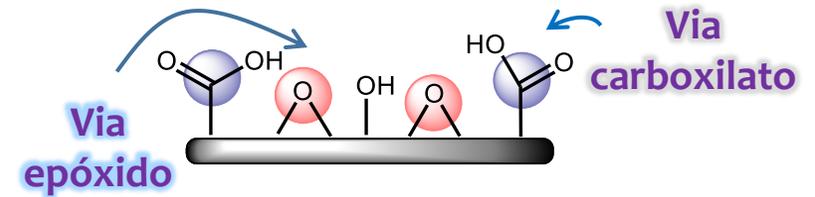
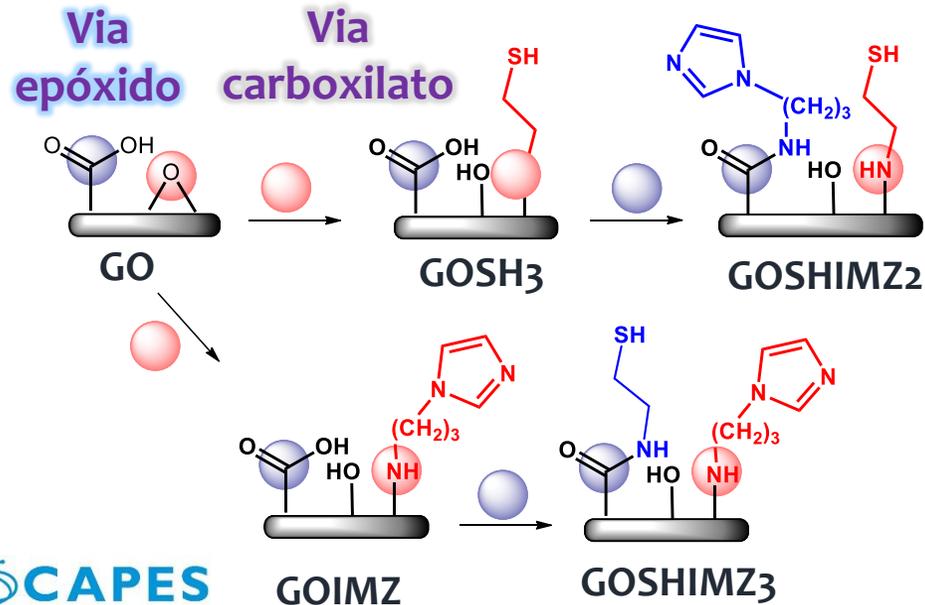
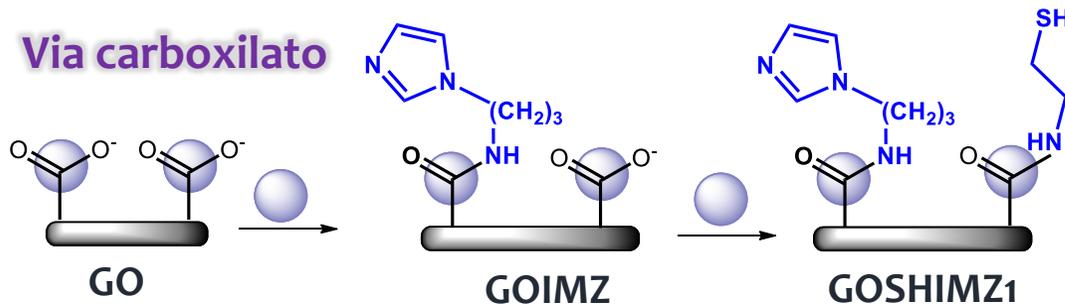
### Paraoxon



Pesticida real



**BIFUNCIONALIZAÇÃO SELETIVA**

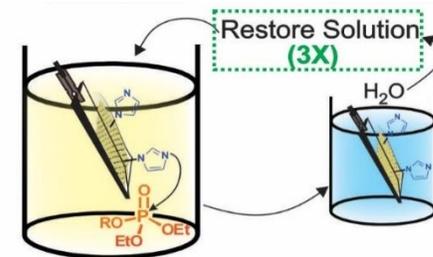


Filmes finos

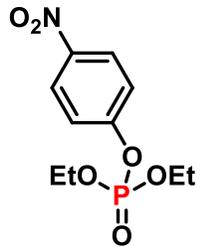
Ongoing Reaction

Mantém atividade após 3 ciclos

RECICLA

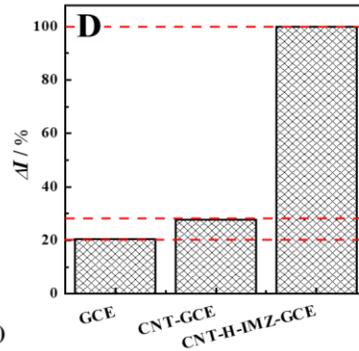
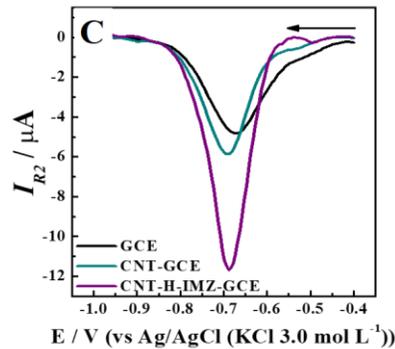


### SENSOR ELETROQUÍMICO PARA PESTICIDAS



Paraoxon

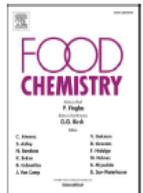
$10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$



Sample	Added/ $\mu\text{M}^{-1}$	Recovery/ $\mu\text{M}^{-1}$	Recovery/%	E/%
Organic orange juice	5.0	4.58	91.55	-8.4
100% orange juice	5.0	4.84	96.79	-3.2
Fresh orange juice	5.0	4.45	88.90	-11.0

Selective carbonaceous-based (nano)composite sensors for electrochemical determination of paraquat in food samples

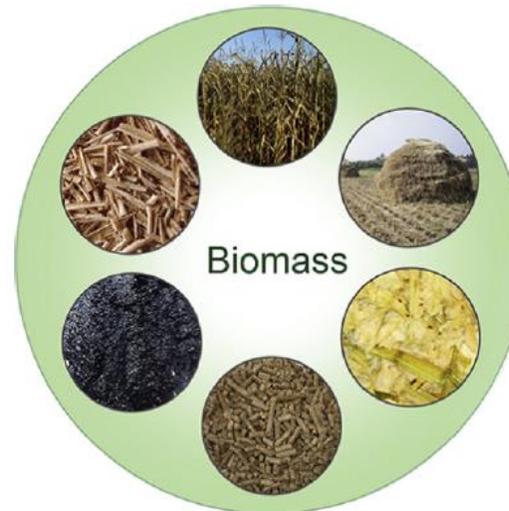
Mércia V.S. Sant'Anna<sup>a,b,1</sup>, Jonatas de Oliveira S. Silva<sup>a,b,2</sup>, Ava Gevaerd<sup>c,d,3</sup>, Lucas S. Lima<sup>a,b,4</sup>, Michael D.S. Monteiro<sup>a,b,5</sup>, Ingrid S.C. Carregosa<sup>a,e,6</sup>, Alberto Wisniewski Jr.<sup>a,e,7</sup>, Luiz H. Marcolino-Junior<sup>d,8</sup>, Márcio F. Bergamini<sup>d,9</sup>, Eliana Midori Sussuchi<sup>a,b,\*,10</sup>



Food Chemistry 373 (2022) 131521

Table 2  
Recovery values

Sample	Recovery/%
Coconut water	97.23 ± 5.89
	97.15 ± 2.52
	99.75 ± 3.80
Wastewater	99.62 ± 2.74
	97.03 ± 4.49
	96.63 ± 4.76
Honey	99.10 ± 3.74
	100.87 ± 3.62
	98.70 ± 5.19
Lettuce leaves	101.21 ± 1.80
	98.04 ± 2.06
	100.81 ± 3.58
Lemon	101.90 ± 0.32
	87.70 ± 2.07
	103.80 ± 3.94



**CATALISADOR SUSTENTÁVEL:  
LIXO E BIOPOLÍMEROS**

Lixo industrial



**Goma arábica**

Lixo agrícola



**Casca de arroz**

Lixo de pescado



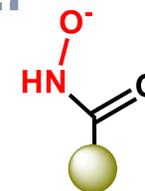
**Casca de camarão**



**Carboximetilcelulose**



Incremento  
S  
 $10^5 - 10^8$



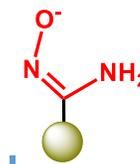
Hidroxamato



Homogêneo e heterogêneo

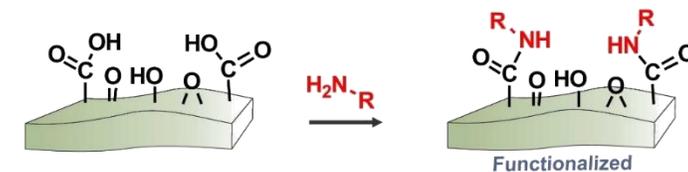


Imidazol



Amidoxima

> 15 catalisadores



## Green Chemistry

CRITICAL REVIEW



[View Article Online](#)

### Organophosphorus chemical security from a peaceful perspective: sustainable practices in its synthesis, decontamination and detection

Valmir B. Silva, <sup>a</sup> Yane H. Santos, <sup>a</sup> Renata Hellinger,<sup>a</sup> Sergui Mansour,<sup>b</sup> Antonin Delaune,<sup>b</sup> Julien Legros, <sup>b</sup> Sergey Zinoviev,<sup>†‡c</sup> Evandro S. Nogueira<sup>‡c</sup> and Elisa S. Orth \*<sup>a</sup>



#### Synthesis

- Starting materials
- Solvent-free
- Microwave
- Electrochemistry
- Ionic liquids
- Flow Systems



↑Yield



Mild media



Less toxic reactants

#### Organophosphorus compounds



#### Detection

- Electrochemistry
- Colorimetry
- Fluorescence
- Spectroscopy



Low detection limits



Portable



Integrated systems

#### Detoxification

- Enzymes
- Metal-organic framework
- Polyoxometalates
- Nanocatalysts
- Polymers
- Flow Systems
- Miscellaneous



Selective

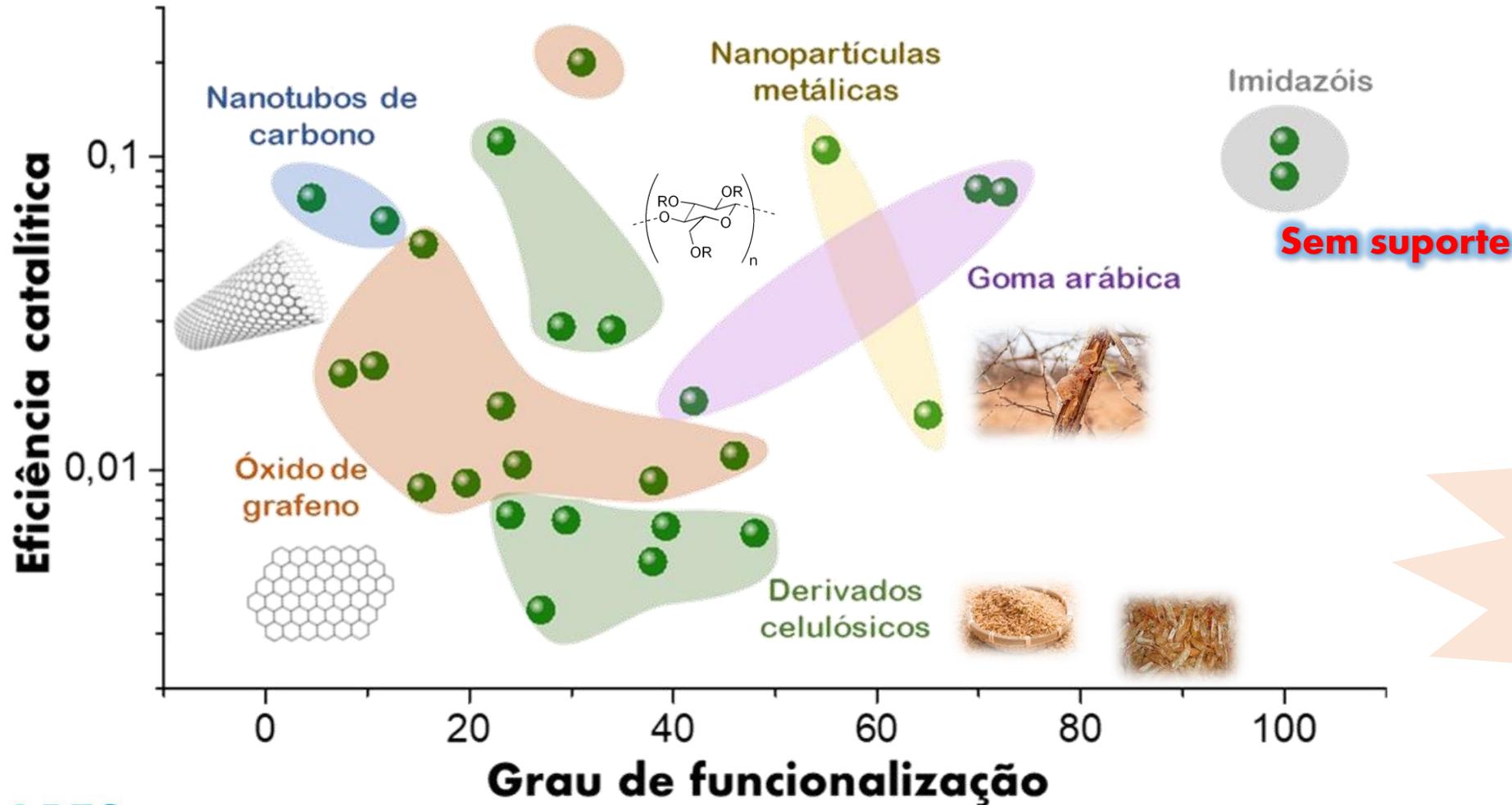


Catalytic



Fast

## Efeito de Suporte vs Cobertura (%)

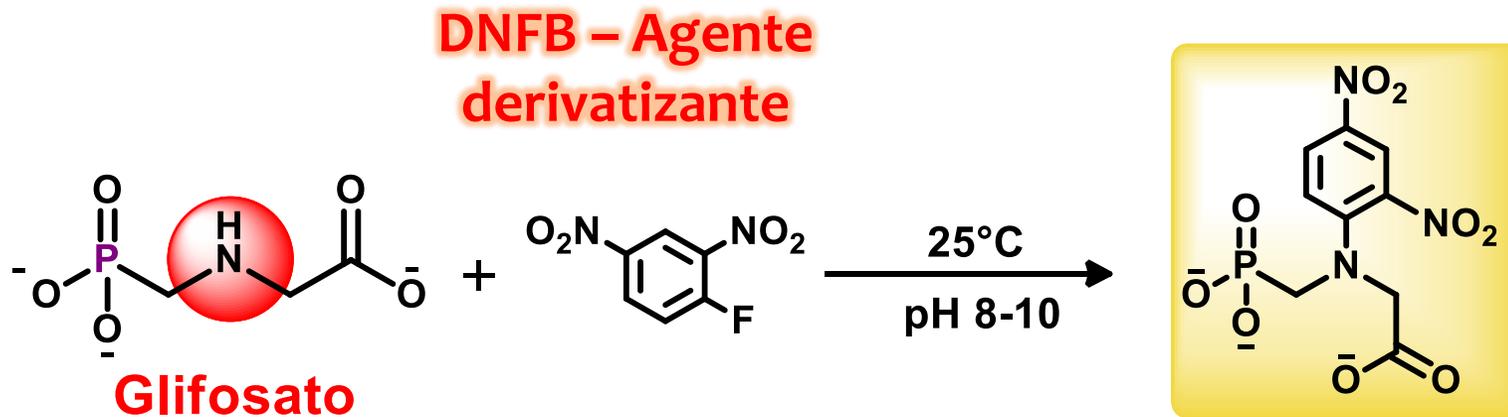


Maior % não define melhor catalisador

On demand:

- Suporte
- Cobertura

Detecção colorimétrica



Detecta em 10 min  
10 rep. < 10% erro

# Resultados Esperados

## SEMINÁRIO ACOMPANHAMENTO

Edital nº 16/2020 - PROCAD Segurança Pública e Ciências Forenses

> 40 artigos



### Alguns indicadores

Posições

*Elisa Orth: Conselho consultivo científico da OPCW – Haia- Holanda*



OPCW  
Organisation for  
the Prohibition of  
Chemical Weapons

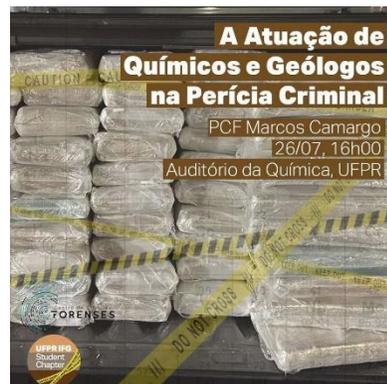
> 20 palestras



InterForensics

10 trabalhos

### Eventos/Palestras



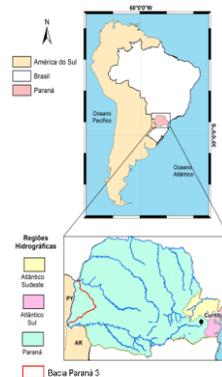
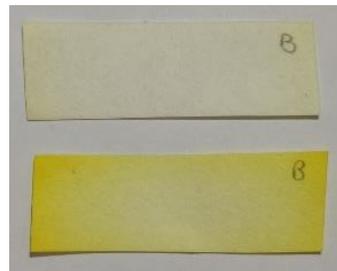
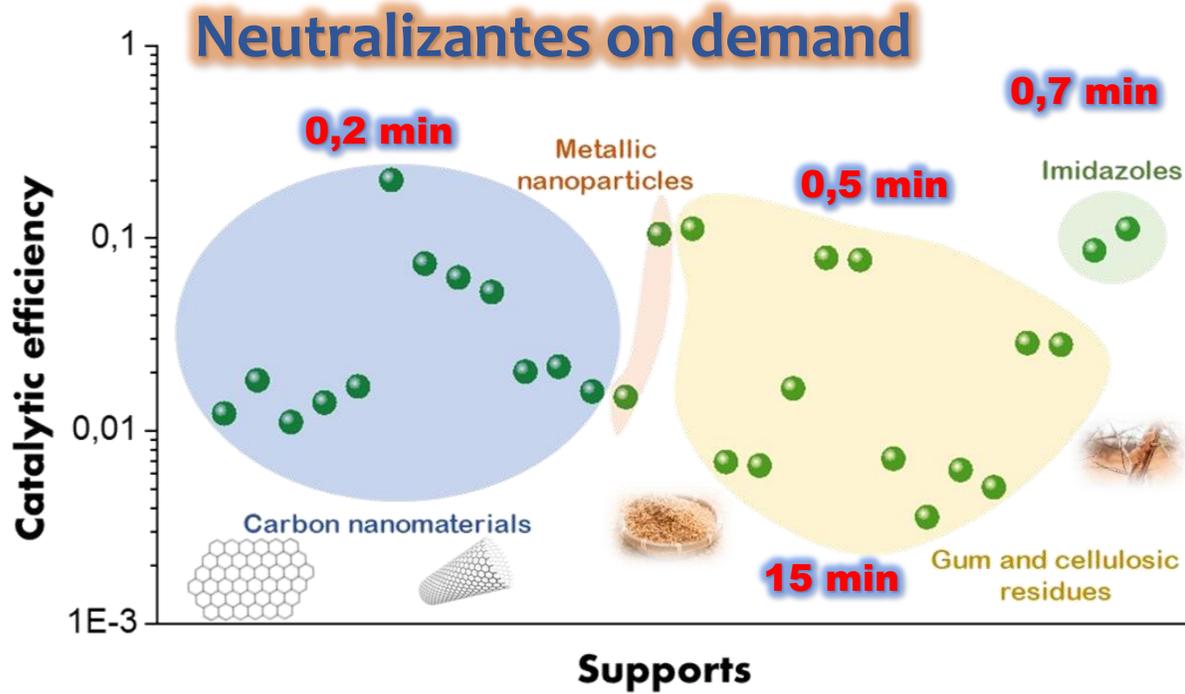
> 10 alunos formados



### Treinamentos

*Perícia em locais com Agentes QBRN e Produtos Perigosos - PF*





## PERSPECTIVAS PROCAD

Recursos humanos em segurança pública



Neutralizações eficazes



Medidas profiláticas e antídotos



Banco de dados com potencial tóxico



Monitorar/rastrear



Protocolos para emergências químicas



Agilizar investigações criminalísticas;  
Confirmar/rastrear irregularidades



# SEMINÁRIO ACOMPANHAMENTO

Edital nº 16/2020 - PROCAD Segurança Pública e Ciências Forenses

# Obrigada!

## Equipe do projeto

