

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

GABRIELA FLEITH OTUKI

QUÍMICA FORENSE APLICADA EM ACIDENTES DE TRÂNSITO

Poços de Caldas/MG

2019

GABRIELA FLEITH OTUKI

QUÍMICA FORENSE APLICADA EM ACIDENTES DE TRÂNSITO

Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL), Campus Poços de Caldas, como parte dos requisitos para obtenção de título de mestre em Engenharia Química no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas, Campos Poços de Caldas, MG.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Tatiana Cristina MacLeod Furtado

Poços de Caldas/MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

O91q Otuki, Gabriela Fleith.
Química forense aplicada em acidentes de trânsito / Gabriela Fleith
Otuki. – Poços de Caldas/MG, 2019.
65 f. –

Orientador(a): Tatiana Cristina Mac Leod Furtado.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade
Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2019.
Bibliografia.

1. Química legal. 2. Acidentes de trânsito. 3. Polímeros. 4. Prova
pericial. 5. Pneus. I. Furtado, Tatiana Cristina Mac Leod. II. Título.

CDD – 614.12

Ficha Catalográfica elaborada por Thais Aparecida de Lima
Bibliotecária-Docamentalista CRB6/3032

GABRIELA FLEITH OTUKI

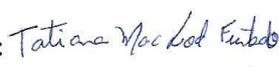
QUÍMICA FORENSE APLICADA EM ACIDENTES DE TRÂNSITO

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia Química, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração: Engenharia Química.

Aprovada em: 14 de fevereiro de 2019.

Prof(a.) Dr(a). Tatiana Cristina Mac Leod Furtado

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG Assinatura: 

Prof Dr. Deleon Nascimento

Instituição: Polícia Científica do Estado de São Paulo Assinatura: 

Prof(a.) Dr(a). Tania Regina Giraldi

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG Assinatura: 

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me concedido sabedoria.

Aos meus pais, pelo constante incentivo, apoio incondicional e confiança em todas as minhas escolhas.

A minha filha, Clara Mie Otuki, que me faz valer a pena lutar.

À Prof^a. Tatiana Cristina de Oliveira Mac Leod, orientadora, pela dedicação, conhecimentos transmitidos e confiança depositada na realização deste trabalho.

Aos meus amigos conquistados na UNIFAL, Karine Cappuccio de Castro e Thiago de Melo Augusto, pelo apoio e ajuda em todos os momentos.

Aos professores do PPGEQ e PPGCEM, por sempre estarem à disposição.

Ao laboratório de Ciências e Engenharia de Materiais, no Campus Poços de Caldas, da Universidade Federal de Alfenas.

Por fim, agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho e torceram por mim nessa caminhada.

“Sempre alimentei o grande desejo de diferenciar o verdadeiro do falso, para ver com clareza minhas ações e caminhar com segurança nesta vida.”

(DESCARTES, 1619)

RESUMO

O presente trabalho teve, como objetivo geral, realizar estudos químicos analíticos em amostras e vestígios de pneumáticos, com o escopo de auxiliar as perícias criminais relacionadas com acidente de trânsito. No capítulo I, amostras de pneumáticos, nas marcas, A, B e C, foram caracterizadas por TG-DTG em atmosfera inerte. O pneumático B também foi caracterizado por TG-DTG em atmosfera oxidante. A termogravimetria, utilizando a atmosfera inerte, foi eficaz para determinar a porcentagem em massa da decomposição térmica das borrachas NR e SBR-BR dos pneumáticos A, B e C, podendo diferenciá-los. E, a utilização da atmosfera oxidante, na amostra do pneumático B, determinou a porcentagem em massa da decomposição das borrachas NR, SBR-BR e negro de fumo. No segundo capítulo, amostras de vestígios de pneumáticos, oriundos de frenagens reais, realizadas nas velocidades de 60, 80 e 90 km/h, foram coletadas e caracterizadas por FTIR e TG-DTG. Por meio das análises de FTIR, pôde-se constatar um diferencial na intensidade nas bandas próximas de 1.076 cm^{-1} e 2.450 cm^{-1} , relacionadas, respectivamente, com ligações cruzadas C-S-C e S-H. A amostra relacionada com maior velocidade apresentou maior intensidade em ambas as bandas e, a amostra relacionada com menor velocidade apresentou menor intensidade em ambas as bandas também. A análise termogravimétrica mostrou que o resíduo de massa da amostra de 60 km/h foi de 17 %, da amostra de 80 km/h, de 39 % e, da amostra de 90 km/h, de 45 %. Desta forma, foi possível diferenciar amostras de vestígios com velocidades diferentes. O resultado é, possivelmente, relacionado com número de ligações cruzadas em cada amostra, sendo, assim, compatível com o resultado do FTIR.

Palavras-chave: Acidente de trânsito. Borracha butadieno. Borracha estireno-butadieno. Borracha Natural. Negro de fumo. Perícia criminal. Pneumáticos.

ABSTRACT

The main objective of this study was to carry out analytical chemical studies on samples and traces of tires, with the purpose of assisting criminal investigations related to traffic accidents. In Chapter I, tire samples, in the marks A, B and C, were characterized by TG-DTG under inert atmosphere. Tire B was also characterized by TG-DTG in an oxidizing atmosphere. The thermogravimetry, using the inert atmosphere, was effective in determining the mass percentage of the thermal decomposition of the NR and SBR-BR rubbers of the tires A, B and C, being able to differentiate them. E, the use of the oxidizing atmosphere in the tire B sample determined the mass percentage of the decomposition of the NR, SBR-BR and carbon black rubbers. In the second chapter, samples of traces of tires, from real braking, performed at speeds of 60, 80 and 90 km/h, were collected and characterized by FTIR and TG-DTG. By means of the FTIR analysis, a differential in the intensity in the bands close to $1,076\text{ cm}^{-1}$ and $2,450\text{ cm}^{-1}$, related, respectively, with C-S-C and S-H cross-links could be observed. The sample with higher velocity presented higher intensity in both bands, and the sample related to lower velocity presented lower intensity in both bands as well. The thermogravimetric analysis showed that the mass residue of the 60 km/h sample was 17%, the sample of 80 km/h, 39% and the sample of 90 km/h, 45%. In this way, it was possible to differentiate samples of traces with different speeds. The result is possibly related to the number of cross-links in each sample and thus compatible with the FTIR result.

Keywords: Traffic accident. Butadiene rubber. Styrene-butadiene rubber. Carbon Black. Natural rubber. Forensics of criminal. Pneumatics.

FIGURAS

Figura 1 – Estatísticas nacionais: números de óbitos em acidentes de trânsito do ano de 2004 à 2017.	15
Figura 2 – Força de atrito em relação ao sentido de movimentação do carro.	22
Figura 3 – Variação do coeficiente de atrito em função da velocidade.	24
Figura 4 – Cinco etapas do processo de frenagem.	25
Figura 5 – Estrutura dos pneumáticos.	30
Figura 6 – Estrutura química da borracha natural.	31
Figura 7 – Constituição do SBR.	32
Figura 8 – Reação química da borracha vulcanizada.	35
Figura 9 – TG e DTG da amostra do pneumático a.	39
Figura 10 – TG e DTG da amostra do pneumático b.	39
Figura 11 – TG e DTG da amostra do pneumático c.	40
Figura 12 – TG e DTG da amostra do pneumático b em atmosfera oxidante.	42
Figura 13 – TG comparativo das amostras do pneumático da marca b em atmosfera inerte e oxidante.	43
Figura 14 – Imagem da pista utilizada para os testes de frenagens.	46
Figura 15 – Imagem do veículo utilizado nos testes de frenagens.	47
Figura 16 – Imagem do pneumático do veículo.	47
Figura 17 – Imagem do vestígio coletado.	49
Figura 18 – Imagem do acondicionamento dos vestígios.	50
Figura 19 – Espectros FTIR das amostras de vestígios coletadas com as marcas de frenagem a 60, 80 e 90 km/h.	52
Figura 20 – TG e DTG da amostra na velocidade de 60 km/h.	55
Figura 21 – TG e DTG da amostra na velocidade de 80 km/h.	55
Figura 22 – TG e DTG da amostra na velocidade de 90 km/h.	56
Figura 23 – TG comparativo das amostras de vestígios coletadas com as marcas de frenagem a 60, 80 e 90 km/h.	57

TABELAS

Tabela 1 – Elastômeros de maior importância industrial.	32
Tabela 2 – Energia de ligações cruzadas.	36
Tabela 3 – Dados termogravimétricos das amostras dos pneumáticos a, b e c.	40
Tabela 4 – Dados termogravimétricos da amostra do pneumático b em atmosfera oxidante. .	42
Tabela 5 – Dados da composição do pneumático b em atmosfera inerte e oxidante.	43
Tabela 6 – Cálculos teóricos da distância percorrida e o tempo nas frenagens.....	48
Tabela 7 – Comparação das distâncias percorridas e os tempos das frenagens.	51
Tabela 8 – Dados termogravimétricos das amostras 1, 2 e 3.	56

SIGLAS E ABREVIATURAS

ABS – Anti-lock Braking System- Sistema de freio antibloqueio.

AT – Acidente de transito

BR – Borracha butadieno.

CONTRAN – Conselho Nacional de Trânsito.

DTG – Termogravimetria da derivada.

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier.

NF – Negro de fumo.

NR – Borracha natural.

OMS - Organização Mundial da Saúde

ONU - Organização das Nações Unidas

PRF – Polícia Rodoviária Federal.

QF – Química Forense

SBR – Borracha de estireno butadieno.

TG – Termogravimetria.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	OBJETIVO.....	14
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	JUSTIFICATIVA	15
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
4.1	CRIMINALÍSTICA	17
4.2	ACIDENTES DE TRÂNSITO	18
4.2.1	Velocidades dos automóveis.....	19
4.2.2	Metodologias atuais para cálculos de velocidades	20
4.2.3	Coefficiente de atrito (k)	22
4.2.4	Marcas de frenagem	24
4.2.5	Sistema antitravamento das rodas (ABS).....	25
4.3	QUÍMICA FORENSE	26
4.3.1	Técnicas analíticas comumente utilizadas no estudo de vestígios	27
4.3.2	Composição dos pneumáticos	28
4.3.3	Borrachas.....	30
4.3.4	Borracha Natural (NR)	31
4.3.5	Borracha de estireno butadieno (SBR).....	32
4.3.6	Borracha de Butadieno (BR)	33
4.3.7	Negro de fumo (NF)	33
4.3.8	Enxofre.....	34
4.3.9	Borrachas vulcanizadas.....	34
4.3.10	Ligação cruzada	35
5	CAPÍTULO I - CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES MARCAS DE PNEUMÁTICOS PARA AUXILIAR AS PERÍCIAS DE TRÂNSITO	37

5.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	37
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS	38
5.2.1	Materiais	38
5.2.2	Metodologia experimental.....	38
5.2.2.1	Análise termogravimétrica (TG-DTG).....	38
5.3	RESULTADO E DISCUSSÃO	38
5.3.1	Análise termogravimétrica (TG-DTG)	38
5.4	CONCLUSÃO CAPÍTULO I	44
6	CAPÍTULO II - METODOLOGIA PARA COLETAR E CARACTERIZAR VESTÍGIOS DE PNEUMÁTICOS ORIUNDOS DE FRENAGENS.....	45
6.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	45
6.2	MATERIAIS E MÉTODOS	46
6.2.1	Materiais	46
6.2.2	Metodologia experimental.....	48
6.2.2.1	Teste de frenagem	48
6.2.2.2	Coleta dos vestígios de pneumáticos	49
6.2.2.3	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho	50
6.2.2.4	Análise térmica.....	50
6.3	RESULTADO E DISCUSSÃO	51
6.3.1	Teste de frenagem	51
6.3.2	Coleta dos vestígios	52
6.3.3	FTIR.....	52
6.3.4	Análise térmica.....	54
6.4	CONCLUSÃO CAPÍTULO II.....	59
7	CONCLUSÃO GERAL	60
	REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

O alto índice de mortos e feridos em Acidentes de Trânsito (AT) em vias públicas em todo o mundo aponta para um quadro complexo da sociedade atual, suscitando questões sobre o papel do Estado e dos cidadãos na segurança do trânsito, e o impacto a economia e na saúde pública. O Brasil aparece em quinto lugar entre os países recordistas em mortes no trânsito, atrás da Índia, China, EUA e Rússia. Segundo o Contran, no ano de 2017, foram registrados 37.306 óbitos e 204 mil pessoas ficaram feridas relacionados com AT, sendo que as principais causas dos acidentes estão relacionados à conduta acima do limite máximo de velocidade e do avanço do sinal vermelho. De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), os acidentes de trânsito constituem a 9ª causa de mortes em todo mundo. Uma questão indicada pela Organização Mundial da Saúde (OMS) diz respeito à velocidade do veículo no momento do acidente, sendo que, uma em cada três mortes por acidentes de trânsito em todo mundo é ocasionada por velocidade excessiva ou inapropriada.

O AT pode ter repercussão criminal nos casos em que resulta morte ou lesão corporal, nestas circunstâncias, encontram-se os peritos criminais, que atuam como auxiliares da Justiça nos levantamentos de locais de AT, com o objetivo principal de determinar a dinâmica e estudar a causa dos AT, gerando ao final um laudo pericial, que chegará ao fórum e então será avaliado pelo juiz dentro de processo criminal. Um dos quesitos solicitados para compor o laudo pericial é a determinação da velocidade do veículo envolvido no AT, sendo esta, considerada a variável central para elucidar a dinâmica do evento e atribuir a causa. A física é muito utilizada nessas perícias, que são baseadas nos Princípios da Mecânica Newtoniana para Corpos Rígidos e, mais atualmente, na Mecânica dos Corpos Deformáveis, seja de forma analítica ou computacional (ALMEIDA et al., 2015).

Os vestígios entre os veículos são instrumentos indispensáveis nas ações decorrentes dos acidentes e, por essa razão, são utilizados como prova pericial. Os pneumáticos dos veículos fornecem vestígios que auxiliam nos exames periciais, por meio das marcas de frenagem, causadas pela interação dos pneus dos veículos e a superfície de contato. Igualmente, os fragmentos dos pneumáticos dos veículos são exemplos de vestígios coletados e objetos de estudos neste ramo.

Os pneumáticos são constituídos de borracha vulcanizada, ou seja, um composto que, em seu processo de manufatura, passa por etapa de vulcanização. Esta etapa é responsável por proporcionar as características termofixas e elásticas na borracha moldada, pela produção de ligações cruzadas entre as macromoléculas do polímero que tornam sua estrutura insolúvel

(ROOJ et al., 2011) e, justamente por este motivo, suscetível à degradação térmica quando submetidos a processos de frenagens.

Diversos são os ramos de atuação da perícia criminal e as perícias relacionadas com AT são consideradas as mais complexas para serem elucidadas, em que um dos principais fatores desta complexidade esta na relação da determinação de muitas variáveis do local do fato e a carência de metodologias técnicas e científicas, no qual a física compõe 90% da metodologia utilizada nestas perícias (ALMEIDA et al., 2015). Outras disciplinas da criminalística poderiam ser usadas em locais de AT, dando como exemplo a química, que raramente é utilizada, mas em muitas outras áreas da perícia, ela tem sido particularmente marcante, sendo conhecida como química forense (QF). Áreas como análise de drogas de abuso, ou fraudes de medicamentos, bebidas e combustíveis, são exemplos paradigmáticos desta afirmação. A química estuda a matéria, em suas diversas formas e processos de transformações, para identificar sua natureza e propriedades, além de qualificá-la quanto à aplicabilidade, por isso, a química forense é, atualmente, uma ferramenta imprescindível no contexto da atividade pericial forense, como elemento auxiliar da justiça. Nas múltiplas provas periciais que a QF proporciona, assentam diariamente muitas decisões judiciais (BRUNI; VELHO; OLIVEIRA, 2012).

Devido à importância de buscar desenvolver outros métodos para auxiliar as perícias relacionadas com AT, a QF pode ser utilizada como ferramenta para ajudar na elucidação destas. O presente trabalho tem como objetivo principal a inserção da QF como meio de auxiliar as perícias de AT. No Capítulo I, a estimativa da identificação pneumática que versa a rastreabilidade de um vestígio pneumático de um AT, e no Capítulo II, analisar, caracterizar e diferenciar amostras pelas técnicas de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG), os vestígios de pneumáticos oriundos de frenagens de emergências, utilizando automóveis do tipo passeio providos de freio ABS, nas velocidades de 60, 80 e 90 km/h em pista com superfície de revestimento asfáltico seco.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar estudos químicos analíticos em amostras e vestígios de pneumáticos, visando auxiliar as perícias relacionadas com acidente de trânsito.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar o comportamento térmico de três marcas de pneus utilizando TG e DTG em atmosfera inerte e oxidativa.
- Analisar o comportamento térmico e vibracional de vestígios pneumáticos, oriundos de processos de frenagens, utilizando a TG-DTG e FTIR.

3 JUSTIFICATIVA

De acordo com dados da Organização Mundial da Saúde (OMS), todos os anos aproximadamente 1,3 milhões de pessoas morrem vítimas da imprudência ao volante. Dos sobreviventes, cerca de 50 milhões vivem com sequelas. Além disso, o trânsito é a nona maior causa de mortes do planeta. O AT é o principal responsável por mortes na faixa de 15 a 29 anos de idade; o segundo, na faixa de 5 a 14 anos; e o terceiro, na faixa de 30 a 44 anos. O que representa um custo de US\$ 518 bilhões por ano ou um percentual entre 1% e 3% do PIB (Produto Interno Bruto) de cada país. A OMS estima que 1,9 milhão de pessoas devem morrer no trânsito em 2020 (passando para a quinta maior causa de mortalidade) e 2,4 milhões, em 2030.

Segundo a Polícia Rodoviária Federal (PRF), entre as principais causas dos acidentes com mortes ocorridos entre 2016 e 2017 estão a falta de atenção, velocidade incompatível, ingestão de álcool, desobediência à sinalização, ultrapassagens indevidas e sono, sendo que a velocidade incompatível com a via de circulação representa 41 % destas mortes. A Figura 1 mostra um gráfico da estatística nacional do número de óbitos, no Brasil, registrados pelo Ministério da Saúde do ano de 2004 a 2017.

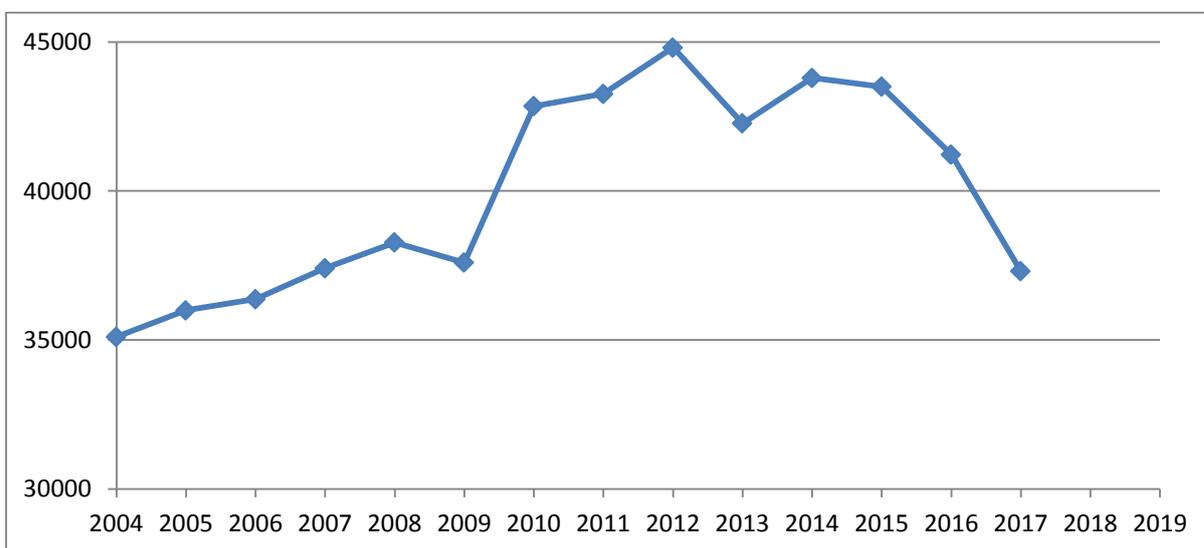


Figura 1 – Estatísticas Nacionais: Números de óbitos em acidentes de trânsito do ano de 2004 à 2017.

Fonte: Adaptado de MINISTÉRIO DA SAÚDE (2018).

Nos levantamentos periciais, a velocidade que o veículo estava no momento da colisão, choque, atropelamento e etc., é um fator preponderante nas análises e discussões sobre a causa, auxiliando na demonstração da dinâmica dos AT. Atualmente, para determinar estas velocidades, são utilizados basicamente somente métodos físicos (ALMEIDA et al., 2015). Estes métodos físicos utilizam variáveis subjetivas, dando como exemplos, a escolha do valor nominal do coeficiente de atrito e a distância de uma marca de frenagem. Esta subjetividade é contra a disciplina base da perícia, a criminalística, que segue princípios, determinações e resultados objetivos.

Buscando desenvolver outros métodos para auxiliar nas determinações das velocidades nos acidentes, a QF pode ser utilizada. Atualmente, o aumento da tecnologia e o desenvolvimento das técnicas analíticas têm sido primordiais para elucidar e solucionar crimes, oferecendo resultados cada vez mais objetivos.

Portanto, este trabalho agrega contribuição, uma vez que a utilização das ferramentas oferecidas pela química é fundamental para auxiliar as perícias relacionadas com acidente de trânsito, pois técnicas analíticas aplicadas na caracterização dos vestígios de pneumáticos poderão contribuir para a solução dos fatores nos locais de acidente de trânsito, bem como agilizar as etapas periciais e eliminar as dúvidas associadas aos métodos físicos.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 CRIMINALÍSTICA

O conceito de criminalística é definido como disciplina autônoma, integrada pelos diferentes ramos do conhecimento técnico-científico, auxiliar e informativa das atividades policiais e judiciárias de investigação criminal, tendo por objeto o estudo dos vestígios materiais extrínsecos à pessoa física já que o Instituto Médico Legal trabalha com os vestígios intrínsecos ao corpo humano, no que tiver de útil à elucidação e à prova das infrações penais e, ainda, à identificação dos autores respectivos (GARCIA, 2000).

Nas entrelinhas desta conceituação, mais do que uma simples definição, infere-se que a moderna criminalística, necessariamente, está imbuída do fator da dinâmica, com a análise dos vestígios materiais e respectivas as interligações, além dos fatos geradores, a origem e a interpretação dos vestígios. Ainda, analisam-se os meios e modos como foram perpetrados os delitos, não se restringindo, estática narrativa, sem vida, da forma como se apresentam os vestígios, isto é, ao simples visum et repertum (GARCIA, 2000).

Assim, a criminalística envolve um procedimento investigatório que utiliza métodos científicos para analisar e interpretar evidências materiais, a fim de elucidar a prática de um crime e sua autoria, possibilitando à Justiça a aplicação da Lei Penal (GARCIA, 2000). Vinculam-se à criminalística alguns princípios que alicerçam os trabalhos periciais, dentre eles, destacam-se os princípios da intercomunicabilidade, da universalidade, da descrição, da documentação e da identidade (NEGRINI, 2006).

Pelo princípio da intercomunicabilidade, tem-se como certo que, havendo contato entre dois objetos, ambos deixam e recebem vestígios. Da mesma forma que, se uma pessoa comparece à determinado local, ela ali deixa alguma coisa, ao mesmo tempo em que leva algo consigo. Isso tudo, quer de forma macroscópica, quer de forma microscópica. Este princípio remete-se à observação do perito criminal (NEGRINI, 2006). Este princípio relata a definição de Edmond Locard, o pioneiro das ciências forenses, no qual todo contato deixa uma marca. Ao nível molecular e microscópico todo contato físico produz consequências químicas e isso faz sentido em vestígios remanescentes em cenas de crime.

O princípio da universalidade implica no fato de que toda e qualquer técnica proposta que aponte uma conclusão deva ser, antes de aceita como meio de prova, testada e aprovada pela comunidade científica envolvida no assunto. Ou seja, a perícia realizada é fundamentada por método científico, para que sirva como meio probatório pela Justiça (NEGRINI, 2006).

O princípio da descrição refere-se ao resultado da perícia, o qual deve ser constante com relação ao tempo e exposto em linguagem ética e juridicamente perfeita, denominada Laudo (NEGRINI, 2006).

O princípio da documentação estabelece que toda amostra deve ser documentada, desde sua descoberta no local de crime, até sua análise e descrição final, de forma a se estabelecer um histórico completo e fiel de sua origem. Este princípio está baseado na Cadeia de Custódia da prova material, a qual visa proteger a fidelidade da prova material, indispensável para a validade do Laudo Pericial como elemento probatório (NEGRINI, 2006).

Finalmente, o princípio da identidade estabelece que dois objetos podem ser indistinguíveis, mas nunca idênticos. Neste caso, o despeite das microdiferenças de pneumáticos de mesma marca de fabricação, pode-se utilizar a idéia padrão de confronto e rastreabilidade de pneumático envolvido em um AT. Por exemplo: a insvestiugação levanta um veículo suspeito de se eclodir do local, e a perícia demonstra ser o veículo ou não relacionado com a frenagem.

Portanto, criminalística é uma ciência que objetiva a individualização e a identificação dos vestígios materiais relacionados aos delitos em geral, valendo-se das suas próprias regras, metodologias e do conhecimento das demais ciências, a fim de saber o que ocorreu, a maneira como se desenvolveram os fatos e quem cometeu o crime (GARCIA, 2000).

Na criminalística a área que se encarrega da análise, classificação e identificação dos elementos ou substâncias encontradas nos locais de ocorrência de um delito ou que podem estar relacionadas a este é a disciplina QF. A QF esta relacionada ao princípio da identidade da criminalística, na qual tem como objetivo principal individualizar um vestígio para poder rastreá-lo e assim identifica-lo, tornando um vestígio em prova pericial. A perícia em AT necessita desta individualização, rastreabilidade e identificação de um vestígio, sendo que o principal vestígio em AT esta relacionado com os pneumáticos, na qual a QF oferece técnicas de caracterizações para identificar substâncias destes vestígios.

4.2 ACIDENTES DE TRÂNSITO

A perícia criminal tem papel central no Sistema Judiciário Brasileiro, viabilizando provas materiais essenciais à elucidação de crimes contra a vida e patrimônio (ARAGÃO, 1999). No caso de acidentes automobilísticos, se fazem alguns esclarecimentos com supedâneo em dispositivos próprios. O artigo 169 do CPP, via de regra prevê que, para efeito de exame de local onde houver sido praticada a infração, a autoridade providenciará

imediatamente para que não se altere o estado de coisas até a chegada dos peritos, que poderá instruir seus laudos com fotografias, desenhos ou esquemas elucidativos.

Trata-se de desdobramento natural do artigo 6º, inciso I, do CPP (a autoridade policial deve dirigir-se ao local do crime, providenciando para que não sejam alterados o estado e conservação das coisas até a chegada dos peritos criminais). Se o dispositivo não for cumprido, pode a perícia transformar-se em meio de desvirtuamento da verdade real, caso alguém tenha propositalmente alterado o local, induzindo em erro os expertos (ESPINDULA, 2006).

Tanto é importante o exame do local do delito, que o Código de Trânsito Brasileiro – Lei 9503/97- prevê como figura criminosa a conduta de quem inova, artificialmente, em caso de acidente automobilístico com vítima, o estado de lugar, de coisa ou de pessoa, para o fim de induzir em erro o agente policial, o perito, ou o juiz (artigo 312). A importância da perícia criminal, assim também as dificuldades encontradas pelo perito justificam o desenvolvimento e a busca por mecanismos que viabilizem a perícia forense em diversas áreas (ARAGÃO, 2011).

A perícia criminal no trânsito é uma área de grande importância na perícia forense. A perícia em acidentes de trânsito tem por finalidade reconstituir o acidente, bem como atribuir sua causa. Este ramo da perícia tem se destacado pelo aumento de acidentes de trânsito nos últimos anos, senão inaceitável, de acidentes automobilísticos que ceifam vidas, e dilaceram patrimônios pessoais e públicos (ALMEIDA et al., 2015).

Na esteira desses acontecimentos se encontram os peritos criminais, agentes públicos, que atuam como auxiliares da justiça, nos levantamentos de locais de acidentes de trânsito, com o objetivo precípuo de determinar a dinâmica e estudar a causa determinante dos acidentes de trânsito, gerando, ao final, um laudo pericial, que chegará ao Juízo e, então, será avaliado pelo juiz dentro de processos criminal ou civil (ALMEIDA et al., 2015).

4.2.1 Velocidades dos automóveis

A cada ano cresce consideravelmente o número de acidentes de trânsito com vítimas, o que implica no aumento de levantamentos periciais (CAMARGO, 2012). O excesso de velocidade representa 30% dos acidentes e mortes no trânsito nos países desenvolvidos e 50% dos acidentes e das mortes nos países em desenvolvimento (CAMARGO, 2012).

A velocidade de um veículo é fator preponderante nas análises e discussões sobre a causa de acidentes de trânsito e auxilia na demonstração da dinâmica do evento. Assim, o

problema central na perícia forense de acidentes de trânsito consiste em determinar as velocidades de veículos envolvidos nos eventos de AT. Neste âmbito, conceitos de física básica e análise dos elementos encontrados no local dos fatos são indispensáveis ao perito criminal.

4.2.2 Metodologias atuais para cálculos de velocidades

As escolhas dos procedimentos técnicos e da metodologia adotada para o registro dos elementos presentes no local do evento devem estar relacionadas diretamente com os fundamentos científicos que serão utilizados para o processamento posterior dos dados levantados (NEGRINI, 2006).

Os princípios físicos mais comuns utilizados para o processamento dos dados levantados em locais de acidentes de trânsito, para cálculo de velocidade de veículos são, predominantemente, baseados nos Princípios da Mecânica Newtoniana para Corpos Rígidos e, mais atualmente, na Mecânica dos Corpos Deformáveis, seja de forma analítica ou computacional (ALMEIDA et al., 2015) As técnicas mais utilizadas no meio forense para estes cálculos são: cálculo da velocidade baseado nas marcas de frenagem, análise do ponteiro do velocímetro e vídeo-imagem, este último, sendo considerado como uma nova tecnologia e sem fundamentação científica (ALMEIDA et al., 2015).

Em acidentes de trânsito é relativamente comum, após eventos de colisão envolvendo veículos automotores, inclusive motocicletas, encontrar o ponteiro do velocímetro travado e registrando uma determinada velocidade diferente de zero. Então, de forma precipitada e sem argumentos técnicos, a primeira ideia que surge é aquela velocidade registrada e perpetuada, como sendo a velocidade que o veículo possuía no momento da colisão (TORESAN, 2006).

Em busca de opiniões de especialistas internacionais e de referências bibliográficas a respeito do assunto, pode-se constatar que a convicção formada pelos peritos e estudiosos é que o registro permanente do ponteiro do velocímetro, após uma colisão envolvendo veículos automotores, deve ser desconsiderado, por não haver comprovação científica da proporcionalidade existente entre a velocidade real e a registrada pelo velocímetro do veículo (TORESAN, 2006).

O princípio fundamental deste cálculo é o estudo dos movimentos clássicos da cinemática que, por meio de vídeo-análise, utiliza a base de tempo do equipamento que vai filmar o evento (câmera de vídeo, celular, webcam). E, durante a análise do vídeo, informa ao programa qual o fator de escala entre o espaço físico real e a relação de espaço do vídeo

expressa em pixel (cada pixel é formado por um conjunto de três pontos coloridos que compõem a imagem) na imagem em si, em um quadro de referência escolhido entre a sucessão de quadros que compõem o vídeo (TORESAN, 2006).

O cálculo da velocidade de frenagem tem como base a distância das marcas de frenagem, resultantes da fase de roda travada. Logo, a determinação da velocidade de frenagem abstrai-se da etapa inicial da frenagem, isto é, desconsidera a fase de rotação desacelerada das rodas, correspondendo unicamente à fase de travamento das rodas e, assim, especifica uma velocidade menor do que a velocidade real do veículo, no prelúdio da frenagem (CÉCERE et al., 2012).

Nesta técnica, precisa-se conhecer o comprimento das marcas de frenagem (d) e, usando um coeficiente de atrito médio (k) aproximado para a pista, o exame pericial pode determinar a quantidade de energia cinética transformada em trabalho durante o processo de desaceleração.

O resultado é a obtenção da tradicional fórmula para cálculo de velocidade (v), também conhecida como equação de Torricelli:

$$V_f^2 = V_i^2 - 2 \times a \times d \quad (1)$$

Onde “ a ” é a desaceleração do veículo no processo de frenagem, “ V_f e V_i ” são as velocidades, após e antes do processo de desaceleração e “ d ” é a distância medida de desaceleração (marcas de frenagem).

A desaceleração (a) é calculada como:

$$a = f \times g \quad (2)$$

Onde “ f ” é o fator de arraste e “ g ” é a aceleração devido ao campo gravitacional.

O fator de arraste é função do coeficiente de atrito (k) entre o pneu do veículo e da inclinação (G) da pista onde o processo de desaceleração por frenagem ocorre, ou seja:

$$f = k \pm G \quad (3)$$

4.2.3 Coeficiente de atrito (k)

O coeficiente de atrito é uma importante variável no cálculo da velocidade dos veículos. É uma grandeza adimensional, ou seja, não possui unidade de medida. O valor numérico do coeficiente de atrito é uma medida de resistência de movimentação de um corpo sobre o outro. Quanto maior o valor numérico do coeficiente de atrito, maior será a resistência ao movimento entre as duas superfícies. O coeficiente de atrito decorre da força de atrito, que age sempre na direção oposta a esse movimento (RESNICK; HALLIDAY; KARNE, 2003).

O atrito pode ser estático ou cinético. Mesmo quando os corpos estão parados, podem estar atuando sobre eles forças de atrito que produzem a sua estabilidade, porém, essas forças de atrito estáticas podem ser vencidas. Quando o objeto já se encontra em movimento e nele atua força de atrito, essa força é denominada força de atrito cinética. No caso das frenagens, o coeficiente de atrito considerado é o cinético (ALMEIDA et al., 2015).

Considere o veículo da Figura 2 deslocando-se para a direita em processo de frenagem. A força de atrito que atua no veículo tem a mesma direção horizontal de movimentação do veículo, no entanto, seu sentido é oposto à sua movimentação (ALMEIDA et al., 2015).

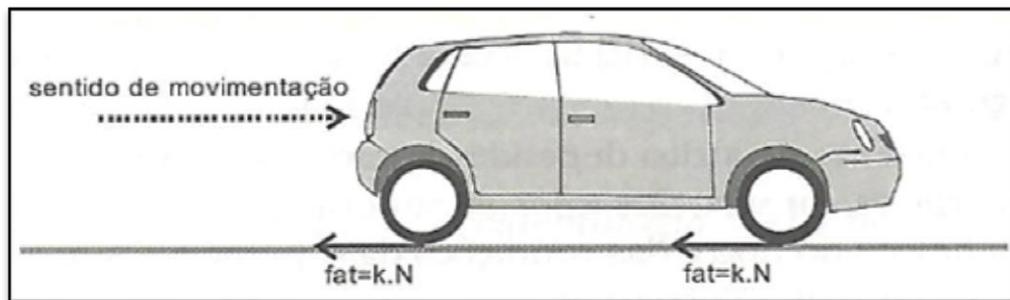


Figura 2 – Força de atrito em relação ao sentido de movimentação do carro.

Fonte: Almeida; Lino (2015, p. 135).

Quando um veículo está em processo de frenagem, a força de atrito é também a força resultante. Dessa forma, é possível demonstrar por que o coeficiente de atrito é adimensional.

$$F_{atr} = k \cdot N \quad (4)$$

$$m \cdot a = k \cdot m \cdot g \quad (5)$$

$$a = k \cdot g \quad (6)$$

$$k = a/g \quad (7)$$

Onde “Fat” é o fator de atrito resultante, “g” é a aceleração devido ao campo gravitacional, “N” é a força normal, “m” a massa do veículo e “a” é a desaceleração do veículo no processo de frenagem.

Na ocasião de uma freada, a energia cinética do veículo é transformada em calor pelo atrito entre os pneus e a pista. Quanto maior for a compressão exercida sobre os pneus, maior será o nível de interação, e isto afetará diretamente o valor nominal do coeficiente de atrito.

Segundo Resnick, Halliday e Krane (2003), o coeficiente de atrito depende de muitas variáveis, como a natureza dos materiais, o acabamento da superfície, os filmes superficiais, a temperatura e a contaminação.

Ao contrário do que acontece com as substâncias duras, o coeficiente de atrito varia com a pressão, a velocidade, a temperatura, e a área de contato (ARAGÃO, 2011). Aragão (2011) afirma, ainda, que o coeficiente de atrito diminui com o aumento da velocidade. Em alguns pavimentos secos, pode variar de 0,8 a 65 km/h a 0,7 a 95 km/h. Isto pode ocorrer devido à capacidade de dispersão de calor, pelos pneus, atingirem o valor máximo em determinada velocidade.

No VIII Seminário Nacional de Crimes de Trânsito, em agosto de 2012, o Perito Criminal Engenheiro Mecânico Wilson X. de Camargo Filho, do Instituto de Criminalística da Polícia Civil do Distrito Federal, demonstrou que o coeficiente de atrito cinético pode ser considerado constante para velocidades de frenagem até 40 km/h, o que não ocorre nos processos de frenagem veicular, cujas velocidades de frenagem podem chegar a mais de 150 km/h (ALMEIDA et al., 2015).

Em testes de frenagem realizados pelo perito da Seção de Delitos de Trânsito, com alguns tipos de veículos, com velocidades variando de 40 km/h a 80 km/h, pode-se verificar a variação do coeficiente de atrito em função da velocidade, conforme o gráfico apresentado na Figura 3.

Estes testes, apresentados pelo Instituto de Criminalística da Polícia Civil do Distrito Federal, demonstraram que, no asfalto seco, o coeficiente de atrito diminuía com o aumento da velocidade. A justificativa do Perito Wilson é que, com o aumento da velocidade de frenagem, a fusão da borracha aumenta devido ao aumento da temperatura, assim, diminuindo o contato da superfície asfalto e as rugosidades do pneumático, resultando em um coeficiente de atrito menor.

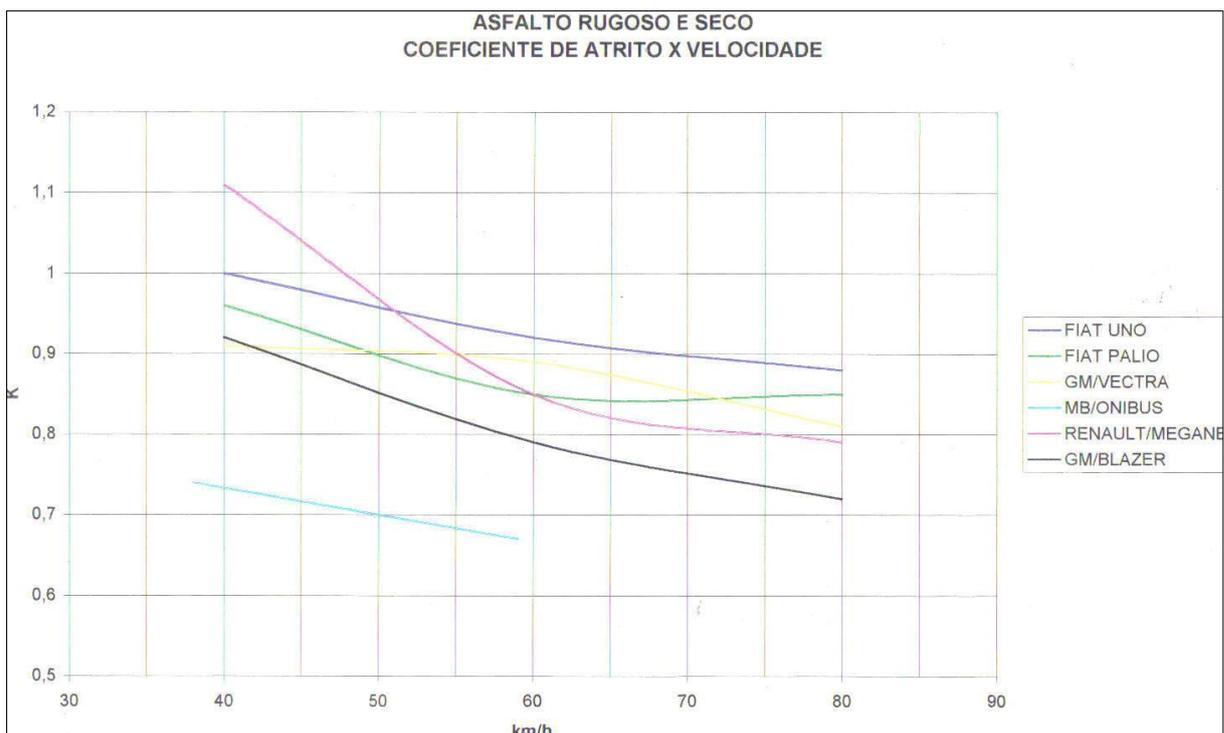


Figura 3 – Variação do coeficiente de atrito em função da velocidade.

Fonte: Camargo; Wilson (2012, p.6).

4.2.4 Marcas de frenagem

Consiste em marca pneumática impressa na superfície asfáltica, caracterizada pelo desprendimento de material dos pneumáticos devido ao aquecimento quando há aplicação dos freios no processo de parada dos veículos (ALMEIDA et al., 2015). As marcas de frenagem, quando terminam sob os pneumáticos de um dos veículos envolvidos em um acidente, por óbvio, foram produzidas pelo próprio veículo. No entanto, tal não acontece na prática com frequência e quase sempre o que ocorre é uma confusão generalizada de vestígios, cuja ordem, a rigor, será dada pelo perito do local.

No exemplo tomado, deve o perito averiguar se determinada marca de frenagem foi produzida por este ou aquele veículo, comparando-as com a banda dos pneumáticos pela largura, pelo número de sulcos e pela distância entre os pneumáticos em cada eixo (MARANHÃO, 2007).

O processo de frenagem divide-se em 5 etapas: percepção, reação, travamento, espelhamento e frenagem, conforme mostrado na Figura 4, sendo que somente o espelhamento e a frenagem em si constituem vestígios encontrados no local de pistas asfálticos e de concreto (ALMEIDA et al., 2015). Ainda segundo o autor, os veículos do tipo

automóvel de passeio popular, dotados de pneus com banda de rodagem 165 ou 175 e raio 13 ou 14, só produziram marcas de frenagem com velocidades mínimas de 54 km/h.

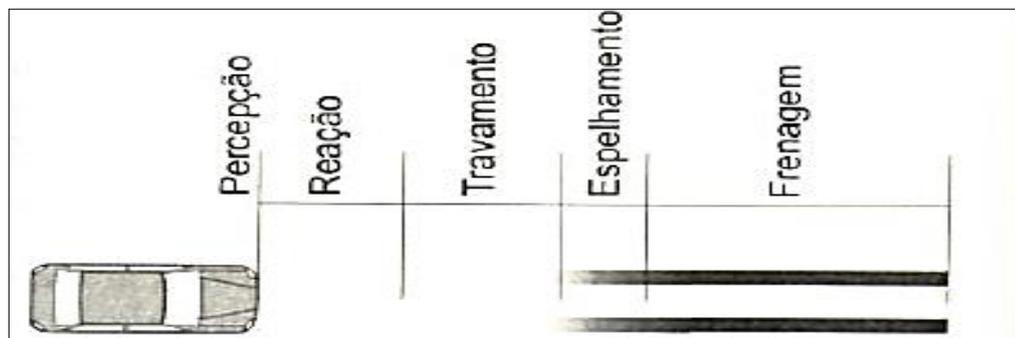


Figura 4 – Cinco Etapas Do Processo De Frenagem.

Fonte: Almeida; Lino (2015, p. 90).

As marcas de frenagem produzidas pela desaceleração de emergência auxiliam no cálculo das velocidades de frenagem, pois, conhecendo o comprimento das marcas de frenagem e usando um coeficiente de atrito médio aproximado, pode-se estimar a velocidade de frenagem de um automóvel (MARANHÃO, 2007).

Os sistemas de segurança para os ocupantes dos veículos automotores têm avançado de forma extraordinária. Entre os recursos surgidos, pode-se destacar o sistema antitravamento das rodas (ABS).

4.2.5 Sistema antitravamento das rodas (ABS).

A Resolução nº 312, de três de abril de 2009, emitida pelo Conselho Nacional de Trânsito (CONTRAN), considera a necessidade de aperfeiçoar e atualizar os requisitos de segurança para os veículos automotores nacionais e importados e, além disso, a necessidade de garantir a segurança dos condutores e passageiros dos veículos.

Esta Resolução estabelece a instalação do sistema antitravamento das rodas – ABS que melhora a estabilidade e a dirigibilidade do veículo durante o processo de frenagem. Trata-se de um sistema adicional ao sistema de freio existente, permitindo ao condutor manter o controle do veículo durante o processo de frenagem, principalmente em pista escorregadia, com possibilidade de evitar acidentes causados pelo travamento das rodas.

Sendo assim, no Brasil foi estabelecido, como obrigatório, a partir de 01 de janeiro de 2014, a utilização do ABS para os veículos novos produzidos, saídos de fábrica. As

características funcionais do ABS são diferentes do sistema convencional de frenagem. Como resultado, o processo de desaceleração e a morfologia das marcas de frenagem produzidas no pavimento também serão diferentes (WANG, 2005).

Tais diferenças têm gerado discussões entre os profissionais que trabalham com reconstrução de acidentes de trânsito, sobre como interpretar os vestígios produzidos por veículos que possuem o ABS e como efetuar o cálculo de velocidade destes.

(WRIGHT, 2005) realizou experimentos para ver que tipo de vestígios a frenagem por ABS deixaria em comparação com frenagens comuns, concluindo que os sistemas de freios ABS produzem marcas de frenagens tênues, perenes e de difícil localização, tornando complexa a utilização do comprimento das marcas de frenagem nas tradicionais fórmulas de cálculo de velocidade para veículos automotores (TORESAN et al., 2006).

4.3 QUÍMICA FORENSE

A Química estuda a matéria, em suas diversas formas e processos e transformações, para identificar em sua natureza e propriedade, além de qualifica-la quanto à aplicabilidade. O estudo da química sofreu várias subdivisões elaboradas meramente com propósitos didáticos, na qual aparecem a química inorgânica, química orgânica, química analítica e a físico-química, sendo que todas estas são utilizadas para auxiliar as perícias criminais, mas a Química Analítica é mais utilizada na área forense. Químicos utilizam teorias e práticas no exercício da QA e suas ferramentas são os materiais e equipamentos desenvolvidos com a finalidade de aperfeiçoar resultados em relação à exatidão e rapidez na identificação. A QA auxilia várias áreas da Criminalística, fornecendo ferramentas que se prestam à solução parcial ou integral do problema apresentado. Entende-se que a Química não deve ser interpretada unicamente enfatizando o conhecimento dos instrumentos, metodologias e bagagem cognitiva, mas sim, fundamentalmente, na capacidade que possui de interagir com outras áreas de estudos forenses, tais como Arqueologia, Física, Biologia e Bioquímica, Toxicologia, Balística, Engenharia Forense, Sexologia Forense, Medicina Legal, Odontologia Legal, Antropologia Forense, Crimes contra a Pessoa, Crimes contra o Patrimônio, Documentos copia, etc., auxiliando nas soluções dos casos de interesse público.

Um aspecto importante da Química aplicada à área Forense é o fato de ela ser um ramo do conhecimento químico voltado para o futuro quando adota técnicas e procedimentos avançados, e ao mesmo tempo preocupada com o passado, elaborando procedimentos que auxiliam na reconstrução dos fatos e na resolução de delitos ocorridos na sociedade. A QF foi

assim designada por que se utiliza de conjuntos de métodos e técnicas químicas, selecionadas para análises dos materiais encontrados nos locais de averiguação da ocorrência de um delito ou que possam estar relacionados a ele. Com o aumento da tecnologia e o desenvolvimento das técnicas analíticas, a química tem sido utilizada para elucidar controvérsias legais. Muitos são os casos em que seus conhecimentos são indispensáveis para solucionar crimes, uma vez que são aplicados aos mais diversos tipos de vestígios (BRANCO, 2012). A utilização de técnicas de análises instrumentais, aplicadas à identificação ou constatação da presença de substâncias, tem contribuído de forma valiosa para a promoção da justiça. Pelo uso de modernos equipamentos, os peritos desta área conseguem analisar e detectar ínfimas quantidades de materiais, mesmo quando presentes em misturas (BRUNI; VELHO; OLIVEIRA, 2012).

Na área da Balística a química forense é comumente utilizada a prática de identificação do atirador por meio dos resíduos deixados pelo disparo, o teste do rodizonato de sódio é o método presuntivo mais utilizado. Este teste é muito utilizado para constatar a presença de chumbo proveniente do disparo de armas de fogo

Nas perícias relacionadas com acidentes de trânsito, atualmente, os métodos químicos são utilizados para auxiliar em metodologias de toxicologia forense (alcoolemia), análise de vidros, tintas e tudo o mais que possa esclarecer a dinâmica dos acidentes (BRUNI; VELHO; OLIVEIRA, 2012).

4.3.1 Técnicas analíticas comumente utilizadas no estudo de vestígios

As modernas técnicas utilizadas mostram eficácia, baseadas em princípios da ciência moderna associados aos equipamentos de última geração tecnológica. Nesse novo universo tecnológico, estão à disposição técnicas analíticas não destrutivas e as técnicas analíticas microdestrutivas, estas assim chamadas porque necessitam de quantidade ínfimas de material para a realização da análise e obtenção dos resultados, sem causar danos, podendo citar as técnicas: Cromatografia Gasosa, Espectrometria de Massa, Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de Raio X, Fluorescência de Raio X, Espectroscopia Vibracional e Análise Termogravimétrica.

A Espectroscopia Vibracional é o estudo da interação eletromagnética com a matéria com o principal objetivo de determinar sua estrutura. A principal técnica de espectroscopia vibracional é a espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), na qual a radiação, ao incidir sobre a matéria, dá origem a absorção de energia, que caracteriza os

movimentos vibracionais dos núcleos. A interação de radiação eletromagnética com o movimento vibracional das moléculas origina o espectro de absorção no (FTIR). O estudo das vibrações moleculares fornece informações sobre a estrutura eletrônica, o arranjo atômico de uma molécula e a força de ligação entre os átomos, permitindo identificar uma substância (FARIA, 2005). A técnica de FTIR é uma das técnicas analíticas bastante utilizadas nas áreas forenses, na área arqueológica e em estudo de conservação de obras de arte. Esta técnica apresenta ótimos resultados para amostras orgânicas, dando como exemplo análises de fibras naturais e sintéticas, e compostos poliméricos.

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica de análise instrumental que mede a variação de massa da amostra em relação à temperatura e/ou tempo, enquanto é submetida a uma programação controlada (SPEYER, 1994). Esta técnica é empregada no estudo de borrachas vulcanizadas para avaliar parâmetros como temperatura inicial e final da decomposição e comportamento de decomposição nesse intervalo, além de analisar características estruturais e outras propriedades físicas e químicas do material vulcanizado. RIGA (1998) expõe dois casos forenses relacionados a misturas de alcanos, mostrando como a Análise Térmica pode ser uma ferramenta para área de trabalho científico-forense, possibilitando determinar composição e até geração de dados que permitam determinar a origem do material. As técnicas termoanalíticas consomem pequena quantidade de amostra e resultam em grandes informações técnicas, que podem correlacionar um material apreendido a materiais provenientes de um local específico, como por exemplo uma cena de crime (DYSZEL, 1993). Os vestígios dos pneumáticos oriundos dos AT podem ser analisados através da técnica da Análise Térmica e por FTIR, pois são técnicas que apresentam ótimos resultados de caracterizações em compostos poliméricos, nos quais podem gerar a rastreabilidade e a individualização destes vestígios pneumáticos, além de serem técnicas microdestrutivas.

4.3.2 Composição dos pneumáticos

Os pneumáticos são as únicas partes do carro que têm contato direto com o pavimento. Além de transformarem a força do motor em tração, afetam diretamente a estabilidade, o conforto, a frenagem e a segurança do seu veículo (ARAGÃO, 2011). Os pneumáticos dos veículos fornecem vestígios e auxiliam os laudos periciais. As marcas de frenagem causadas pela interação dos pneus e a superfície de contato, bem como fragmentos dos pneumáticos,

são exemplos de vestígios coletados e objetos de estudos em uma perícia na área de acidente de trânsito (ARAGÃO, 2011).

Os principais componentes que formam o pneu são:

- **Carcaça:** parte resistente do pneu, que deve resistir à pressão, peso e choques. Compõe-se de lonas de poliéster, nylon ou aço. A carcaça retém o ar sob pressão que suporta o peso total do veículo. Os pneus radiais possuem, ainda, as cintas que complementam sua resistência;
- **Talões:** constituem-se internamente de arames de aço de grande resistência, tendo por finalidade manter o pneu fixado ao aro da roda, além de transmitir a potência do motor ou a travagem do condutor para a zona de contato com o solo;
- **Parede lateral:** são as laterais da carcaça. São revestidos por uma mistura de borracha com alto grau de flexibilidade e alta resistência à fadiga.
- **Cintas (lonas):** compreendem o feixe de cintas (lonas estabilizadoras) que são dimensionadas para suportar cargas em movimento. Sua função é garantir a área de contato necessária entre o pneu e o solo;
- **Banda de rodagem:** é a parte do pneu que fica em contato direto com o solo. Seus desenhos possuem partes cheias, chamadas de biscoitos, ou blocos e partes vazias, conhecidas como sulcos, e devem oferecer aderência, tração, estabilidade e segurança ao veículo;
- **Ombro:** É o apoio do pneu nas curvas e manobras;
- **Nervura central:** proporciona um contato "circunferencial" do pneu com o solo;
- **Blocos:** Também chamados de biscoito, proporcionam tração e frenagem;
- **Sulcos:** São responsáveis pela drenagem (expulsão) da água e lama;
- **Drenos:** São sulcos auxiliares que levam a água para fora da área de contato do pneu com o solo, aumentando a aderência em piso molhado;
- **Covas:** Pequenas ranhuras que auxiliam na dispersão do calor do pneu.

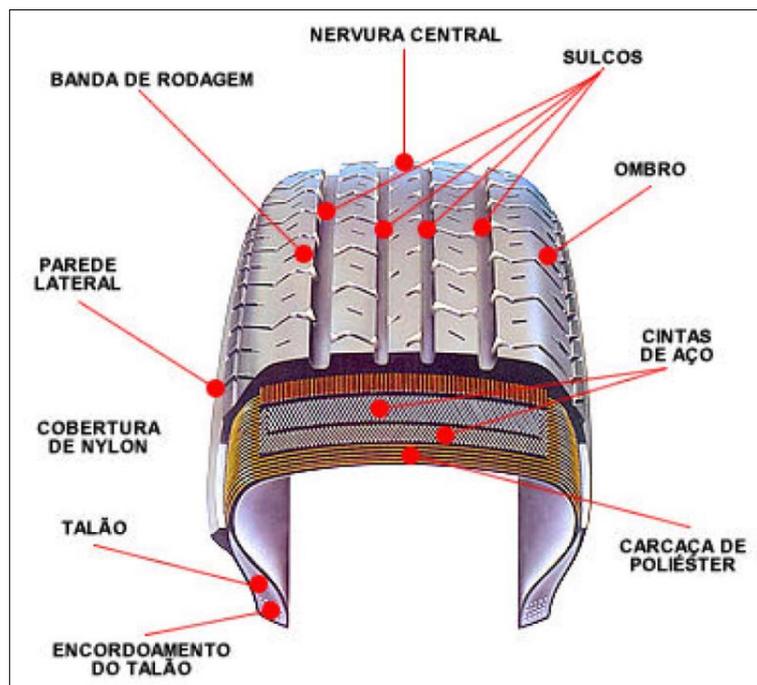


Figura 5 – Estrutura dos pneumáticos.

Fonte: Guia de pneus do núcleo de física CEAP-SP.

Segundo Andritta (2002), a borracha é a principal matéria prima dos pneumáticos, representando cerca de, aproximadamente, 40% do seu peso, sendo, em média, 26% de borrachas sintéticas (SBR e BR) e 14% de borracha natural (NR). Além da borracha, como matérias-primas dos pneumáticos, há o negro de carbono ou negro de fumo, fibras orgânicas - nylon e poliéster, arames de aço, derivados do petróleo e outros produtos químicos.

4.3.3 Borrachas

Borrachas ou elastômeros são polímeros, de alto peso molecular, que podem ser denominados como a classe dos polímeros que exibe comportamento puramente elástico de deformação sob tensão (WHITE, 2001). Tal propriedade pode ser definida de duas maneiras: pela propriedades mecânicas que o material deve ter e pelas propriedades estruturais que possui para exibir essa propriedade. Atualmente, são utilizadas na forma de compostos, ou seja, uma mistura ínfima de componentes tais como: elastômeros, cargas, pigmentos, plastificantes, catalisadores, agentes de proteção e outros, na qual a listagem da dosagem dos componentes é denominada formulação (LOVISON; BRITO; PACHECO, 2003).

4.3.4 Borracha Natural (NR)

O mais importante dos polímeros naturais é obtido da seringueira (*Hevea brasiliensis*, da família *Euphorbiaceae*). Dela se extrai a NR, um produto isoprenóide – cis-poliisopreno – com múltiplas aplicações tecnológicas (MARINHO, 2005). A fórmula estrutural da borracha natural, $n(C_{10}H_8)$ foi determinada por Bouchardat, em 1985.

Os compostos isoprenóides participam de caminhos metabólicos em plantas. Todas as espécies vegetais sintetizam poliprenóis, conforme a Figura 6, que são compostos isoprenóides oligoméricos de peso molecular entre 400 e 1000, que tomam parte na síntese das glicoproteínas em organismos vivos (CHOI et al., 2000). Cada seringueira produz cerca de 30 gramas de látex todos os dias, que é um líquido branco de aspecto leitoso, que pode ser extraído do caule, por meio de uma incisão ou ranhuras. O látex da seringueira contém cerca de 35% de poli-isopreno (MARINHO, 2005).

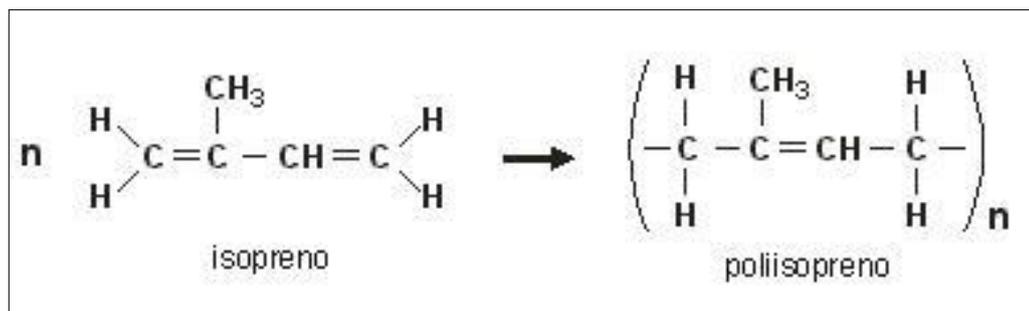


Figura 6 – Estrutura química da borracha natural.

Fonte: Choi (2000, p. 628).

As características da NR devem estar de acordo com a norma NBR 11597, que prevê níveis adequados de cinzas, nitrogênio, extrato acetônico, sujidade, plasticidade Wallace, índice de retenção de plasticidade, índice de cor (Lovibond) e viscosidade Mooney (ABNT, 1997).

Outras substâncias químicas orgânicas e inorgânicas podem estar presentes na NR, como proteínas, lipídios, substâncias resinosas, carboidratos, umidade, material mineral, etc. (MAGALHÃES; FEITOSA, 1999).

4.3.5 Borracha de estireno butadieno (SBR)

A SBR é um polímero produzido a partir de dois monômeros: o estireno ($C_6H_5-CH=CH_2$) e o butadieno ($CH_2=CH-CH=CH_2$), sendo, assim, considerado um copolímero (Figura 7). O SBR apresenta aproximadamente 23% de estireno e 77% de butadieno (GRISON, 2010). Esta borracha foi desenvolvida para substituir a NR, mas acabou sendo complementar a ela em muitas aplicações, principalmente na indústria automobilística para produção de pneu (ANJOS, 2007). A maior parte do SBR, cerca de 85 a 90%, é polimerizado por emulsão, sendo os restantes 10 a 15% polimerizados em solução.

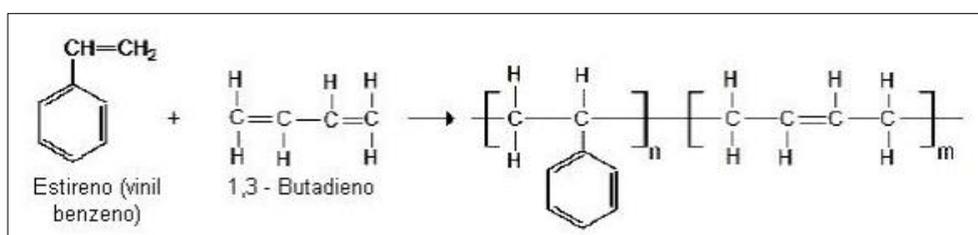


Figura 7 – Constituição do SBR.

Fonte: CTB (2014).

O elastômero de estireno-butadieno (SBR) é um polímero sintético muito similar à borracha natural, porém, apresenta maior homogeneidade, e, conseqüentemente, menor elasticidade. Essa é a borracha de maior consumo em todo o mundo, utilizada para a fabricação tanto de pneus como também de bandas de rodagem. Além disso, ele também é utilizado na confecção de solados, adesivos e demais artefatos (MARINHO, 2005). Os vulcanizados obtidos a partir da borracha de butadieno estireno (SBR) apresentam uma melhor resistência à abrasão do que a borracha natural (NR), assim como uma melhor resistência a altas temperaturas ($100\text{ }^\circ\text{C}$) e ao envelhecimento, mas uma menor flexibilidade e elasticidade a baixas temperaturas (até cerca de $-50\text{ }^\circ\text{C}$). No caso das temperaturas elevadas, os vulcanizados de SBR apresentam um endurecimento e não um amolecimento como acontece com os vulcanizados de borracha natural. A permeabilidade ao gás apresentada é elevada, mas menor do que a dos vulcanizados de borracha natural enquanto que a resistência química é semelhante à da borracha natural.

Embora não substitua completamente o produto natural, ela, em geral, é preferida por sua maior pureza, uniformidade, disponibilidade e baixo custo (AKCELRUD, 2007). Os elastômeros sintéticos mais importantes estão relacionados na Tabela 1.

Tabela 1 – Elastômeros de maior importância industrial.

Sigla	Nome
IR	Borracha de isopreno
BR	Borracha de butadieno
SBR	Borracha de estireno-butadieno
IIR	Borracha de isobutadieno-isopreno
EPR	Borracha de etileno-propileno
EPDM	Borracha de etileno-monômero diênico
CR	Borracha de cloropreno
NBR	Borracha de acrílonitrila
	Elastômeros fluorados
	Elastômeros acrílicos

Fonte: Adaptado de Marinho; Jean (2005, p. 194).

4.3.6 Borracha de Butadieno (BR)

O mecanismo de obtenção mais comum de BR é o de polimerização por emulsão via radical livre. Em geral, sua temperatura de trabalho é de -60 a 100°C, podendo apresentar alongamento de até 600% (FORTE, 2013). A BR complementa as características do SBR e da NR na produção de pneus, conferindo, em geral, uma maior resistência à abrasão e à degradação, e aumentando a tendência ao deslizamento/rolamento, inclusive em superfície úmida (ELASTOTEC, 2014).

4.3.7 Negro de fumo (NF)

O negro de fumo, também conhecida como fuligem, é uma das variedades mais puras de carvão apresentando-se na forma amorfa, constituindo uma dispersão coloidal de partículas muito finas. Os negros de fumo são fabricados através da queima de óleos especiais, em fornos especiais, que fazem uma queima controlada para se obter vários tipos de negro de fumo os quais são usados largamente na indústria de borracha, sendo um dos principais ingredientes das formulações. Pode-se escolher entre diversos tipos de acordo com as características que se espera do produto acabado, por exemplo, pneu tem que resistir ao atrito

enquanto as capas de fios tem que ser anti-condutiva e assim por diante, são muito importantes neste segmento.

O negro de fumo é largamente utilizado como agente reforçante em borrachas, mas também possui grande capacidade de pigmentação tendo também grande importância nessa atuação. Para utilização em polímeros, quanto menor o tamanho da partícula, maior o poder tintorial, porém maior a dificuldade de dispersão do pigmento. Condições de processabilidade nestes casos podem ser o diferencial para obtenção de uma melhor dispersão juntamente com utilização de outros materiais como auxiliares, sendo assim utilizados como aditivos.

4.3.8 Enxofre

De origem mineral, o enxofre é encontrado em jazidas e também é um subproduto da destilação do petróleo. Comercialmente, é encontrado como pó fino amarelo, que contém odor forte característico (RODRIGUES, 2010).

Os compostos da banda de rodagem dos pneumáticos são vulcanizados por enxofre. Quanto maior for a quantidade de enxofre utilizada na formulação, maior será o número de ligações cruzadas na borracha, e maior o valor de dureza deste composto (VIEIRA, 2013). A vulcanização da borracha é a adição de enxofre sob aquecimento e na presença de catalisadores. Durante esse processo, os átomos de enxofre quebram as ligações duplas e formam ligações unindo as moléculas da borracha, que são os poli-isoprenos.

4.3.9 Borrachas vulcanizadas

No caso das borrachas, o cruzamento entre cadeias ou reticulações chama-se vulcanização, e sua importância pode ser demonstrada pelo fato de que uma borracha não-vulcanizada, ao ser esticada a 600% de seu tamanho original, exibe uma deformação permanente de 200% depois de cessada a tensão, enquanto uma borracha vulcanizada, nas mesmas condições de ensaio, não apresenta nenhuma perda dimensional (MARINHO, 2005).

Este processo foi descoberto em 1839 por Charles Goodyear, dando origem aos pneumáticos, ao observar o produto obtido do aquecimento da borracha com pequena quantidade de enxofre. Largamente usado na indústria, é aplicável tanto à borracha natural quanto à borracha sintética, e a estrutura do material obtido é semelhante à de uma resina com ligações cruzadas, com a ressalva de que o cruzamento entre as moléculas é feito por ponte de dissulfeto, como apresentado na Figura 8 (AKCELRUD, 2007).

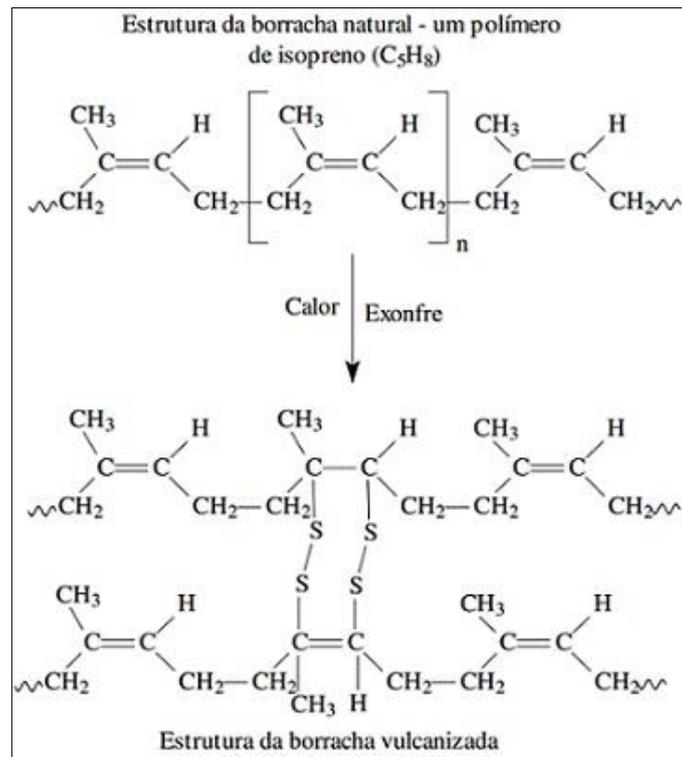


Figura 8 – Reação química da borracha vulcanizada.

Fonte: Marinho; Jean (2005, p. 196).

A vulcanização pode ser definida como tratamento químico que faz decrescer o fluxo entre as moléculas do elastômero, aumentando sua resistência à tensão e seu módulo de elasticidade, preservando sua extensibilidade. A tensão no material vulcanizado cresce muito mais que no não vulcanizado à medida que o material é distendido e exibe menos histerese, resposta elástica distinta no alongamento e na retração.

4.3.10 Ligação cruzada

As ligações cruzadas podem ser introduzidas durante a reação de polimerização, usando reagentes polifuncionais, ou durante tratamento posterior (CARVALHO et al., 2006). Nos pneumáticos, a vulcanização por enxofre produz uma variedade de comprimentos de ligações cruzadas, que são o número de átomos de enxofre contidos na ligação e são classificadas em:

- **Monossulfídicas:** apenas um átomo de enxofre liga as duas macromoléculas do polímero;
- **Dissulfídicas:** dois átomos de enxofre ligam as duas macromoléculas do polímero;

- **Polissulfídicas:** três ou mais átomos de enxofre ligam as duas macromoléculas do polímero.

Ligações cruzadas do tipo dissulfídica e polissulfídica não são muito estáveis a ataques térmicos, são dissociadas pelo aquecimento e são altamente susceptíveis a ataques nucleofílico, eletrofílico e por radicais livres (RODRIGUES et al., 2010).

Dependendo do tipo de elastômero, da temperatura e dos outros fatores, isso pode resultar em um decaimento do número de ligações cruzadas, este processo é chamado de desvulcanização ou de regeneração (DATTA, 2007). A desvulcanização pode ser, então, conceituada como o processo de rompimento das ligações cruzadas (poli, di e monossulfídicas), oriundas na etapa de vulcanização da borracha com enxofre. Portanto, o produto da desvulcanização é diferente do original e comumente denominado borracha regenerada (AKCELRUD, 2007).

A razão pela qual as cadeias mais longas, ou ligações polissulfídicas, são mais suscetíveis à degradação por ataque térmico é o fato da energia de ligação ser menor nessas ligações que nas ligações mais curtas, conforme pode ser visto na Tabela 2 (RODRIGUES et al., 2010).

Tabela 2 – Energia de ligações cruzadas.

Tipo de Ligação	Energia de ligação (KJ/mol)
Monossulfídica	280
Dissulfídica	262
Polissulfídica	< 262

Fonte: Adaptado de Rodrigues; Erick (2010, p. 25).

Estudos de envelhecimentos de compostos com borracha natural concluem que a porcentagem de ligações polissulfídicas tendem a diminuir com o aumento de envelhecimento térmico (RODRIGUES et al., 2010).

Aumentando-se a densidade das ligações cruzadas, tem-se o aumento de módulo de armazenamento, dureza, resiliência e resistência à abrasão. Por outro lado, alongamento à ruptura, geração de calor, relaxamento de tensão diminuem. Outras propriedades passam por um máximo a certa quantidade de ligações cruzadas e, então, começam a decrescer em seus valores, como resistência à fadiga, à laceração e a tensão de ruptura (RODRIGUES et al., 2010).

5 CAPÍTULO I - CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES MARCAS DE PNEUMÁTICOS PARA AUXILIAR AS PERÍCIAS DE TRÂNSITO

5.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar amostras de três marcas (A, B e C) de pneumáticos por meio da análise térmica (TG-DTG) em atmosfera inerte;
- Analisar e avaliar se esta caracterização poderá determinar a formulação dos polímeros e diferenciá-los, para assim poder auxiliar a perícia de AT.
- Caracterizar uma amostra do pneumático da marca B por meio da análise térmica (TG-DTG) em atmosfera oxidativa.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Materiais

Os pneumáticos das marcas A, B e C foram cedidos por comércios da cidade de Poços de Caldas, estes eram usados, apresentavam boas condições para o uso quanto às suas respectivas bandas de rodagem. Foram tiradas amostras das bandas de rodagens dos três pneumáticos, com o auxílio de um estilete com lâmina de inox. As amostras foram trituradas com um ralador, nos quais foram obtidas amostras que apresentavam granulometria aproximada de 20 mesh, estas foram acondicionadas para realizar a TG-DTG.

5.2.2 Metodologia experimental

5.2.2.1 Análise termogravimétrica (TG-DTG).

Os ensaios foram realizados em um Calorímetro Diferencial de Varredura (NETZSCH - Modelo STA 449 F3Jupiter). Cerca de 20 mg das amostras dos pneumáticos A, B e C, com granulometria de 20 mesh, foram colocados em um cadinho de platina em atmosfera de Nitrogênio no intervalo de 30°C a 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Alfenas no Campus de Poços de Caldas.

Foi realizado um ensaio térmico em uma amostra do pneumático B, utilizando atmosfera oxidativa no mesmo Calorímetro Diferencial de Varredura e nas mesmas condições do ensaio anterior.

5.3 RESULTADO E DISCUSSÃO

5.3.1 Análise termogravimétrica (TG-DTG)

A técnica termogravimétrica na atmosfera inerte foi utilizada para fazer as caracterizações das amostras dos pneumáticos A, B e C, nas quais as curvas termogravimétricas registram a perda de massa das amostras em função da temperatura aplicada. Os termogramas de TG e DTG das amostras A, B e C, submetidos em atmosfera inerte, encontram-se nas figuras 9, 10 e 11, bem como a tabela 3 apresenta os dados termogravimétricos das amostras analisadas.

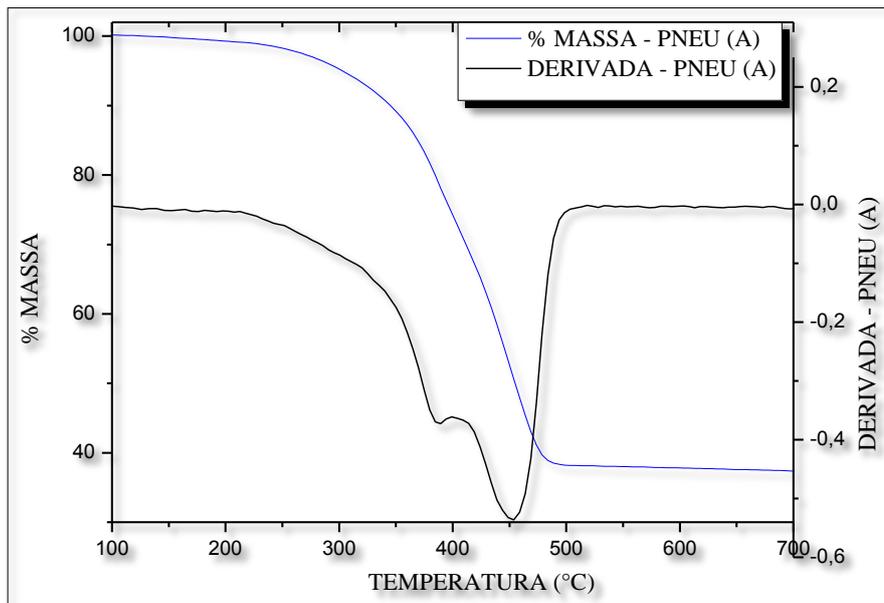


Figura 9 – TG e DTG da amostra do pneumático A.

Fonte: Da Autora.

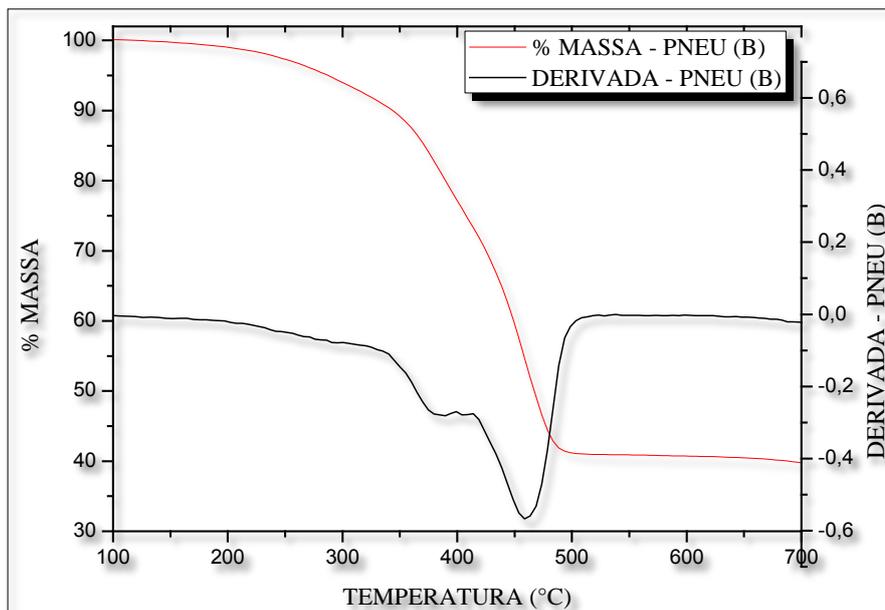


Figura 10 – TG e DTG da amostra do pneumático B.

Fonte: Da Autora.

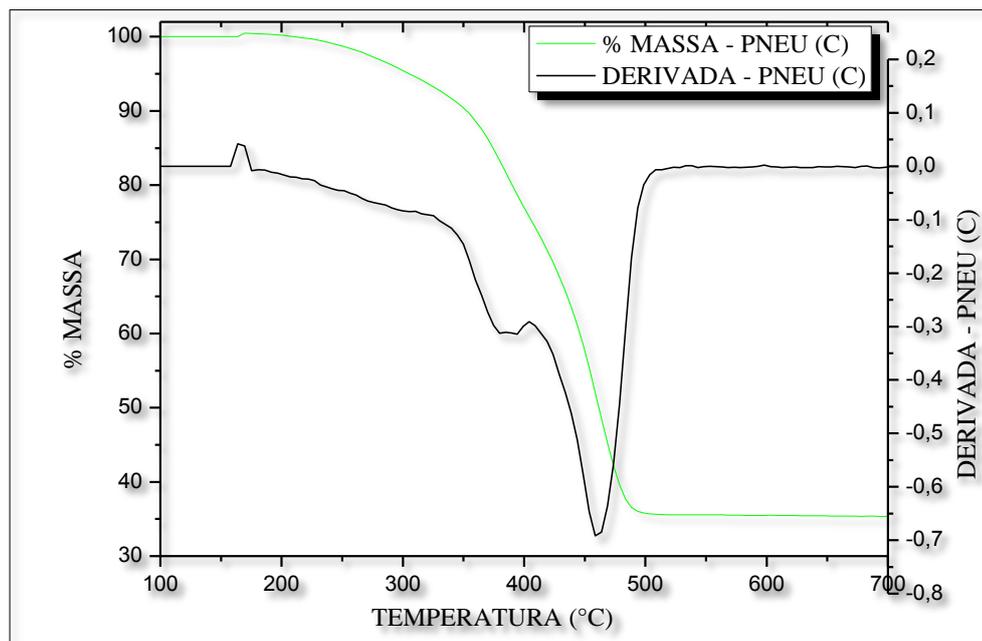


Figura 11 – TG e DTG da amostra do pneumático C.

Fonte: Da Autora.

Tabela 3 – Dados termogravimétricos das amostras dos pneumáticos A, B e C.

		Pneu A	Pneu B	Pneu C
	Estabilidade Térmica (°C)	200	200	200
Evento Térmico 1	Intervalo de Degradação (°C)	320-412	337-414	321-407
	Pico de Degradação (°C)	386	382	377
	Perda de Massa (%)	22	14	19
Evento Térmico 2	Intervalo de Degradação (°C)	412-515	414-517	407-517
	Pico de Degradação (°C)	454	460	459
	Perda de Massa (%)	30	35	39

Fonte: Da Autora.

Pela análise dos termogramas, foi possível observar que as amostras dos pneumáticos das marcas A, B e C apresentaram estabilidade térmica até a temperatura de 200 °C. Em todos os casos foi possível observar uma perda de massa inicial de 8%, que atribuiu-se à degradação de componentes voláteis de baixa massa molar das formulações dos compostos de borracha de

pneu, tais como óleos, plastificantes, antidegradantes, aceleradores, auxiliares de processo, ácido esteárico, entre outros (MARTINS; PESSOA; VIEIRA, 2013).

Após a temperatura limite de estabilidade térmica, observou-se dois eventos térmicos nas análises das três amostras. Com o auxílio da derivada primeira das curvas TG (DTG), nas três amostras, permitiu obter os intervalos de temperatura e o pico térmico dos dois eventos térmicos, conforme podem ser vistos na Tabela 3. O primeiro evento térmico é característico da degradação da NR e o segundo evento é característico da degradação do SBR e BR. Segundo HIRAYAMA (2009). A taxa de degradação máxima reportada (para razão de aquecimento de 10°C/min) está localizada na faixa de temperatura de, aproximadamente, 375°C para NR, 445°C para SBR e 465°C para BR.

Diante das determinações dos intervalos de degradações de cada evento térmico, através das curvas DTG e projetados nas curvas TG, as amostras dos pneumáticos das marcas A, B e C apresentaram, respectivamente, 22 % de NR e 30% de SBR e BR, 14 % de NR e 35 % de SBR e BR e 19 % de NR e 39 % SBR e BR, em suas composições. O negro de fumo mostrou-se bastante resistente à degradação durante o tratamento térmico em atmosfera inerte nas três amostras. Os pneumáticos das marcas A, B e C apresentaram diferenças em suas composições, mediante variação da quantidade de NR e SBR-BR.

A técnica termogravimétrica na atmosfera oxidante foi utilizada para também fazer a caracterização da amostra do pneumático B, visando degradar o negro de fumo, sendo que, em atmosfera inerte, não se obteve esta degradação. O termograma de TG e DTG da amostra B, submetido a tratamento térmico em atmosfera oxidante, encontra-se na figura 12, bem como a tabela 4 apresenta os dados termogravimétricos, na qual a curva termogravimétrica registra a perda de massa da amostra em função da temperatura aplicada.

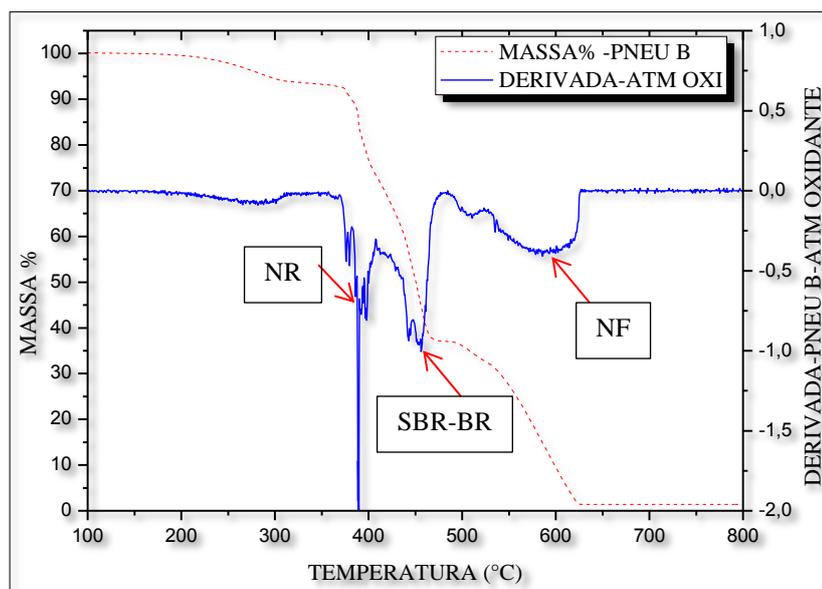


Figura 12 – TG e DTG da amostra do pneumático B em atmosfera oxidante.

Fonte: Da Autora

Tabela 4 – Dados termogravimétricos da amostra do pneumático B em atmosfera oxidante.

Eventos Térmicos	Propriedades	Pneu (B)
1	Pico de degradação térmica (°C)	388
	Perda de massa (%)	15
2	Pico de degradação térmica (°C)	456
	Perda de massa (%)	34
3	Pico de degradação térmica (°C)	590
	Perda de massa (%)	25

Fonte: Da Autora.

Pela análise do termograma da figura 12, foi possível observar que a amostra do pneumático da marca B apresenta estabilidade térmica até a temperatura de 200 °C. Após a temperatura limite de estabilidade térmica, observaram-se três eventos térmicos, com o auxílio da derivada primeira da curva TG (DTG), na amostra B, permitiu obter os intervalos de temperatura e o pico térmico dos três eventos térmicos, conforme podem ser vistos na Tabela 4.

O primeiro evento térmico é característico da degradação da NR; o segundo evento degradação do SBR-BR e; o terceiro evento da degradação do negro de fumo. Diante da determinação dos intervalos de degradações de cada evento térmico, através da curva DTG e projetado na curva TG, a amostra do pneumático da marca B apresentou 15 % de NR, 34% de

SBR-BR e 25 % de negro de fumo. O negro de fumo foi degradado durante o tratamento térmico em atmosfera oxidante. Segundo Menezes (2005), relata que entre 600 e 800 °C, sob atmosfera oxidativa, observa-se a perda de massa de 25-30 % em amostras de borracha vulcanizada relacionada à reação de combustão do negro de fumo, que tem ignição a aproximadamente 540 °C.

Na figura 13, foram construídas as curvas termogravimétricas do pneumático B nas atmosferas inerte e oxidante e, na tabela 5, a determinação da composição do pneumático B nas atmosferas inerte e oxidante. Sendo possível comparar a TG em diferentes atmosferas.

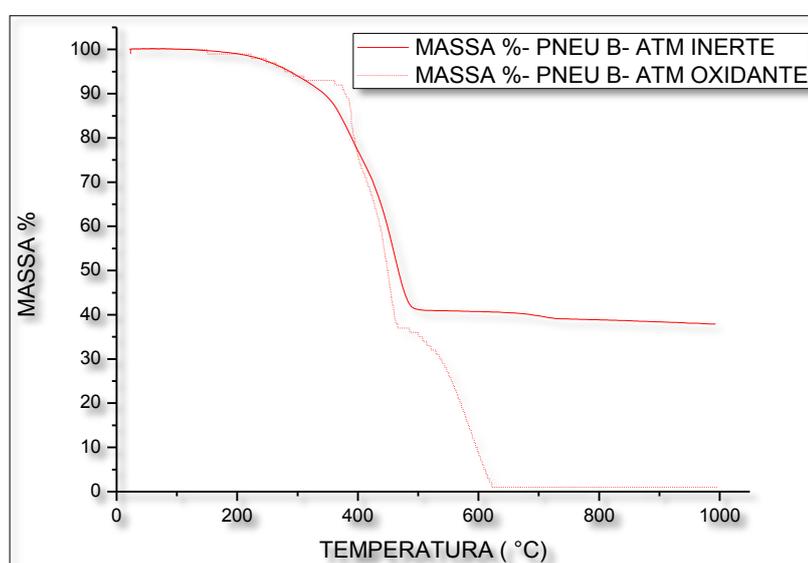


Figura 13 – TG comparativo das amostras do pneumático da marca B em atmosfera inerte e oxidante.

Fonte: Da Autora.

Tabela 5 – Dados da composição do pneumático B em atmosfera inerte e oxidante.

Pneu B	NR %	SBR-BR %	NF %
Atmosfera inerte	14	35	Sem degradação
Atmosfera oxidante	15	34	25

Fonte: Da Autora.

Este resultado mostrou que, em atmosfera oxidante, a amostra do pneumático B foi praticamente toda degradada, determinando a composição do NR, SBR-BR e do negro de fumo. Os picos de degradação do primeiro e segundo eventos térmicos e a estabilidade térmica inicial não tiveram alterações em relação a atmosfera inerte.

5.4 CONCLUSÃO CAPÍTULO I

Os resultados obtidos demonstraram que a técnica de análise térmica TG-DTG, utilizando a atmosfera inerte, foi eficaz para caracterizar as amostras das três marcas de pneus, nas quais pôde-se determinar a composição das borrachas NR e SBR-BR dos pneumáticos A, B e C, através de suas perdas de massa nos processos de degradações nos tratamentos térmicos. As três amostras dos pneus apresentaram diferenças nas composições das borrachas, sendo assim foi possível individualiza-las em relação a porcentagem de NR e SBR-BR que cada uma possui. Conclui-se que esta técnica pode promover a rastreabilidade de um pneumático encontrado em um local de AT, assim auxiliando uma perícia de AT.

A técnica termogravimétrica aplicada na amostra do pneumático B, utilizando a atmosfera oxidante, determinou a composição das borrachas NR, SBR-BR e do NF. Conclui-se, portanto, que a técnica termogravimétrica utilizando a atmosfera oxidativa, obteve uma melhor individualização de uma amostra de pneumático em relação a análise térmica em atmosfera inerte, e podendo promover também uma melhor rastreabilidade de um pneumático em um local de AT.

6 CAPÍTULO II - METODOLOGIA PARA COLETAR E CARACTERIZAR VESTÍGIOS DE PNEUMÁTICOS ORIUNDOS DE FRENAGENS.

6.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar testes de frenagens nas velocidades de 60, 80 e 90 km/h e produzir vestígios reais de pneumáticos;
- Coletar amostras de vestígios de pneumáticos;
- Caracterizar as amostras de vestígios de pneumáticos por meio da análise termogravimétrica (TG-DTG) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Analisar e avaliar se estas caracterizações poderão auxiliar nas estimativas das velocidades de veículos em locais de acidente de trânsito que deixam marcas pneumáticas impressas nas superfícies asfáltica secas, utilizando automóveis do tipo passeio providos de freio ABS.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1 Materiais

Os vestígios de pneumáticos oriundos de frenagens foram adquiridos por meio de frenagens reais. Uma equipe pertencente ao quadro de alunos da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG) - Campos Poços de Caldas auxiliou nos testes. O teste foi realizado em uma pista localizada na região posterior da UNIFAL-MG - Campus Poços de Caldas, com aproximadamente 8 metros de largura, dotada de sentido único, capeada em asfalto. A via encontrava-se seca e em bom estado de conservação, topograficamente, a mesma desenvolvia-se em linha reta e em nível, conforme a Figura 14. No momento da realização dos testes, a pista encontrava-se isolada.



Figura 14 – Imagem da pista utilizada para os testes de frenagens.

Fonte: Da Autora.

Ao longo do percurso pelo qual o veículo deveria frear, foram dispostos 2 cones de sessenta centímetros de altura, colocados nas margens da pista. E, entre os cones, existia uma faixa nas cores preta e amarela (Figura 14). Para registrar o teste, foi utilizada (01) uma câmera fotográfica de um celular, da marca Samsung, modelo Note 5, (01) uma trena de 50 metros, da marca Sparta, modelo caixa aberta, e (01) um cronômetro digital, da marca Kikos, modelo CR20.

Foi utilizado um veículo, do tipo automóvel-passeio, da marca Hyundai, modelo HB20-1.0M, cor branca e ano de fabricação 2014 (Figura 15 e 16). O veículo era dotado de freios ABS nas quatro rodas e os quatro pneumáticos eram de marca nacional, modelo 175/70-R14-84T (Figura 16). Os pneumáticos encontravam-se em boas condições para o uso quanto às suas respectivas bandas de rodagem.



Figura 15 – Imagem do veículo utilizado nos testes de frenagens.

Fonte: Da Autora



Figura 16 – Imagem do veículo utilizado nos testes de frenagens.

Fonte: Da Autora.

6.2.2 Metodologia experimental

6.2.2.1 Teste de frenagem

Foram realizados testes de frenagens nas velocidades de 60, 80 e 90 km/h em triplicata, nos quais o condutor do veículo adquiria a velocidade pré-estabelecida, mantendo a velocidade até chegar à posição inicial da frenagem, que estava demarcada com cones e faixa. Durante os testes de frenagens foram registrados os tempos do processo total de frenagem, tempo que o veículo percorreu da posição inicial da frenagem até seu ponto de imobilização, e esta distância percorrida foi medida com uma trena.

Antes de realizar os testes de frenagens, foram realizados cálculos teóricos para estimar, aproximadamente, quantos metros de distância o veículo iria percorrer do ponto inicial de frenagem até sua imobilização, e o tempo que levaria este processo de frenagem nas três velocidades estabelecidas, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 – Cálculos teóricos da distância percorrida e o tempo nas frenagens.

Velocidade (km/h)	60	80	90
Velocidade (m/s)	16,67	22,22	25
k	0,92	0,88	0,83
a (m/s²)	9,02	8,63	8,14
ΔS (m)	15,39	28,6	38,39
t (s)	1,85	2,58	3,1

Fonte: Da Autora.

Estes cálculos teóricos foram baseados na equação de Torricelli, conforme as equações 1 e 8.

$$V = V_0 - a \cdot t \quad (8)$$

Onde “V” é a velocidade final do veículo, neste caso, relacionado com o ponto de imobilização “V” seria igual zero, o “V₀” é a velocidade inicial, na qual se iniciou a frenagem. “ΔS” é a distância percorrida pelo veículo e “a” é a desaceleração do veículo no processo de frenagem, na qual pode ser calculado pela equação 6. Para os valores dos

coeficientes de atrito (K), para cada velocidade, foram utilizadas tabelas de aplicação dos (K) para cálculos de velocidades em AT (CAMARGO, 2012).

6.2.2.2 Coleta dos vestígios de pneumáticos

Após as frenagens realizadas e medições das distâncias e tempos percorridos, foram coletados as amostras dos vestígios de pneumáticos nas velocidades de 60, 80 e 90 km/h, localizados na pavimentação asfáltica atrás dos pneumáticos traseiros do veículo, local este, que pertencia à área de espelhamento e frenagem. Para as coletas, foram utilizados pincéis com cerdas de nylon e folhas de papel manteiga. E, a cada teste de frenagem, eram utilizados um pincel e uma folha diferentes, conforme a Figura 17. Após as coletas, amostras dos vestígios das frenagens nas velocidades de 60, 80 e 90 km/h foram acondicionadas em microtubos de plástico, com tampa (Eppendorf), conforme a Figura 18.



Figura 17 – Imagem do vestígio coletado.

Fonte: Da Autora.



Figura 18 – Imagem do acondicionamento dos vestígios.

Fonte: Da Autora.

6.2.2.3 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

As amostras coletadas foram submetidas à análise pelo equipamento Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 1000, em uma faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , sendo que, cada espectro obtido resulta do acúmulo de 32 varreduras na amostra. O método amostral empregado foi o de confecção de pastilha de KBr, conforme ASTM D 2702-05. As análises foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos.

6.2.2.4 Análise térmica

O ensaio foi realizado em um Calorímetro Diferencial de Varredura (NETZSCH - Modelo STA 449 F3Jupiter). Cerca de 20 mg das amostras dos vestígios de pneumáticos oriundos nas velocidades de 60, 80 e 90 km/h foram colocadas em um cadinho de platina em atmosfera de Nitrogênio no intervalo de 30°C a 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Alfenas, no Campus de Poços de Caldas.

6.3 RESULTADO E DISCUSSÃO

6.3.1 Teste de frenagem

Em todos os testes de frenagens, realizados nas velocidades de 60, 80 e 90 km/h, foram observadas marcas de frenagens. Estes resultados seguiram a teoria proposta por (MARANHÃO, 2010), na qual os veículos do tipo automóvel de passeio popular, dotados de pneus com banda de rodagem 165 ou 175 e raio 13 ou 14, só produziram marcas de frenagem com velocidades mínimas de 54 km/h.

As marcas de frenagens localizadas eram tênues, fragmentadas, impossibilitando diferenciar seu início. Estas características obtidas são compatíveis com a literatura encontrada. (WRIGHT, 2005) obteve os mesmos resultados, realizou experimentos de frenagens com ABS, concluindo que os sistemas de freios ABS produzem marcas de frenagens tênues, perenes e de difícil localização, tornando complexa a utilização do comprimento das marcas de frenagem, nas tradicionais fórmulas de cálculo de velocidade para veículos automotores (TORESAN et al., 2006).

Durante os testes, foram coletadas as distâncias percorridas e os tempos de frenagem para cada velocidade. Na Tabela 7 podem-se comparar as distâncias e tempos reais aos teóricos calculados, nas quais as distâncias e os tempos foram medidos, respectivamente, em metros e segundos, tanto nos cálculos teóricos quanto nos coletados.

Tabela 7 – Comparação das distâncias percorridas e os tempos das frenagens.

Velocidade (km/h)	Teórico	Coletado	Teórico	Coletado
	ΔS (m)	ΔS (m)	t (s)	t (s)
60	15,4	15,9 +/- 0,5	1,9	1,9 +/- 0,1
80	28,6	28,4 +/- 0,5	2,6	2,7 +/- 0,1
90	38,4	38,8 +/- 0,5	3,1	3,2 +/- 0,3

Fonte: Da Autora.

Os resultados mostraram, para todas as velocidades testadas, que as distâncias percorridas e os tempos coletados foram semelhantes, quando comparados aos teóricos calculados baseados na equação de Torricelli. Para os valores coletados, em triplicata para cada velocidade, foram calculados desvios padrões.

6.3.2 Coleta dos vestígios

Mesmo com as características das marcas de frenagens resultantes, foi possível observar e extrair vestígios de pneumáticos impregnados na superfície asfáltica, localizados em maior quantidade nos pneumáticos traseiros do veículo.

O pincel de cerdas de nylon foi suficiente para retirar os vestígios. O papel manteiga usado como suporte foi considerado ideal, tanto para visualização dos vestígios, quanto para retirar o vestígio e acondicioná-lo. Em cada coleta foi possível retirar, aproximadamente, 70 mg de vestígio de pneumático.

6.3.3 FTIR

As amostras dos vestígios das frenagens nas velocidades de 60, 80 e 90 km/h, foram analisadas por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR). Esta é uma técnica destinada a expressar, de forma qualitativa, as informações de nível molecular de compostos orgânicos, visto que, mesmo uma pequena modificação química pode ser detectada, gerando um espectro com muitas informações composicionais. Na Figura 19, é possível visualizar os espectros de FTIR das amostras.

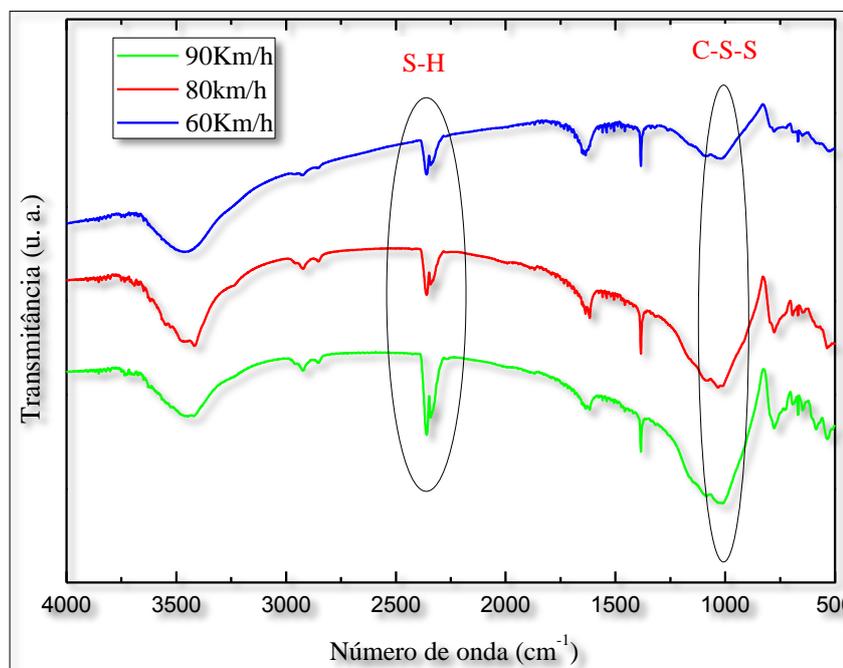


Figura 19 – Espectros FTIR das amostras de vestígios coletadas com as marcas de frenagem a 60, 80 e 90 km/h.

Fonte: Da Autora.

Os espectros apresentaram bandas características comuns para as amostras de vestígios coletadas com as marcas de frenagem a 60, 80 e 90 km/h, o que confirma que as unidades poliméricas são as mesmas em todos os casos. Segundo Gunasekaran, Natarajan e Kala (2007) é comum em todos os elastômeros o aparecimento de vibrações de grupos metil e metileno, além de vibrações de alongamento de OH, em banda próxima de 3450cm^{-1} , sendo esta atribuída à hidroxila em cadeia polimérica.

As fortes vibrações de alongamento assimétrico e simétrico das ligações C-H, presentes em grupos metil da NR, são observadas nos espectros próximos de 2960 e 2853cm^{-1} , respectivamente (GUNASEKARAN; NATARAJA, KALA, 2007). Conforme Tao et al. (2013), as bandas mencionadas anteriormente, mais a do pico em 2920cm^{-1} , referente à vibração de estiramento de CH saturada, formam um trio de picos característicos da NR, que também foi observado nos espectros das três amostras. Além disso, as deformações simétricas no plano CH_2 e CH_3 foram identificadas em 1450 e 1375cm^{-1} (MANGILI et al., 2014).

Nota-se, no espectro da Figura 19, a presença de uma banda em 2450cm^{-1} , banda presente na ligação S-H, relacionada com as ligações cruzadas da borracha vulcanizada, e esta diminui de intensidade nas amostras de menor velocidade de frenagem. Este efeito pode indicar um maior rompimento de ligações cruzadas nestas amostras (HIRAYAMA, 2009).

Podemos observar as bandas de absorção de energia referentes à NR em torno de 885cm^{-1} , 1370cm^{-1} e 1630cm^{-1} , característico do cis-isopreno. Também é possível perceber as bandas características do SBR em torno de 700cm^{-1} e 775cm^{-1} , atribuídas à vibração aromática de flexão fora do plano dos grupos $\text{C}=\text{C}$ e $=\text{C}-\text{H}$ do poliestireno e em 965cm^{-1} (HAACK, 2010). Sanches et al. (2006) percebeu que a sobreposição das absorções da borracha BR pelas absorções do copolímero SBR são comuns, dificultando a diferenciação entre a borracha SBR e uma mistura SBR/BR.

A banda próxima de 1076cm^{-1} é principalmente atribuída ao grupo C-S-C de vibrações de estiramento simétrico nas duas ligações C-S, sendo, estas, consideradas como parte das ligações cruzadas nas borrachas vulcanizadas (GUNASEKARAN, NATARAJAN & KALA, 2007). Nos espectros das amostras de vestígios coletadas com as marcas de frenagem a 60, 80 e 90 km/h, foi possível visualizar estas bandas e diferenciar a intensidade delas, sendo que a amostra à 90 km/h apresenta maior intensidade, seguida da amostra à 80 km/h e, com menor intensidade, a amostra à 60 km/h. Estas diferenças de intensidade nos levam a afirmar que a amostra à 90 km/h obtém mais ligações cruzadas C-S-C do que a amostra à 80 km/h e a amostra à 60 km/h.

Segundo Tao et al. (2013), a banda que caracteriza a absorção da vibração relativa à ligação S-S encontra-se próxima de 462cm^{-1} , podendo chegar até 495cm^{-1} . Além disso, em 1376cm^{-1} estão absorções relativas aos grupos $-\text{C}\equiv\text{S}$, sulfatos, sulfonatos covalentes e sulfomidas. Todos estes pontos contendo enxofre foram analisados nos espectros obtidos.

As duas bandas relacionadas com as ligações cruzadas, 2450cm^{-1} e 1076cm^{-1} , mostraram diferenças de intensidade nas amostras das velocidades testadas, sendo que a intensidade foi crescente com o aumento da velocidade, os resultados mostraram que as amostras dos vestígios de frenagem na velocidade de 90 km/h apresenta mais ligações cruzadas, que as amostras dos vestígios de frenagem na velocidade de 80 km/h, e estas apresentam mais ligações, que as amostras dos vestígios de frenagem na velocidade de 60 km/h. Este resultado pode ser justificado pelo processo de desvulcanização, rompimento de ligações cruzadas, ocorrido nos processos de frenagens. Fisicamente, quanto maior a velocidade em uma frenagem, menor será o valor nominal do coeficiente de atrito, menor a aderência e assim obtendo uma menor geração de calor, resultando em um processo mais brando de desvulcanização, comparado a velocidades menores.

6.3.4 Análise térmica

A técnica termogravimétrica em atmosfera inerte foi utilizada para fazer a caracterização das amostras dos vestígios de pneumáticos coletados. Os termogramas de TG e DTG das amostras 1, 2 e 3 encontram-se nas figuras 20, 21 e 22, bem como a tabelas 8 apresenta os dados termogravimétricos, na qual as curvas termogravimétricas registram a perda de massa das amostras, em função da temperatura aplicada.

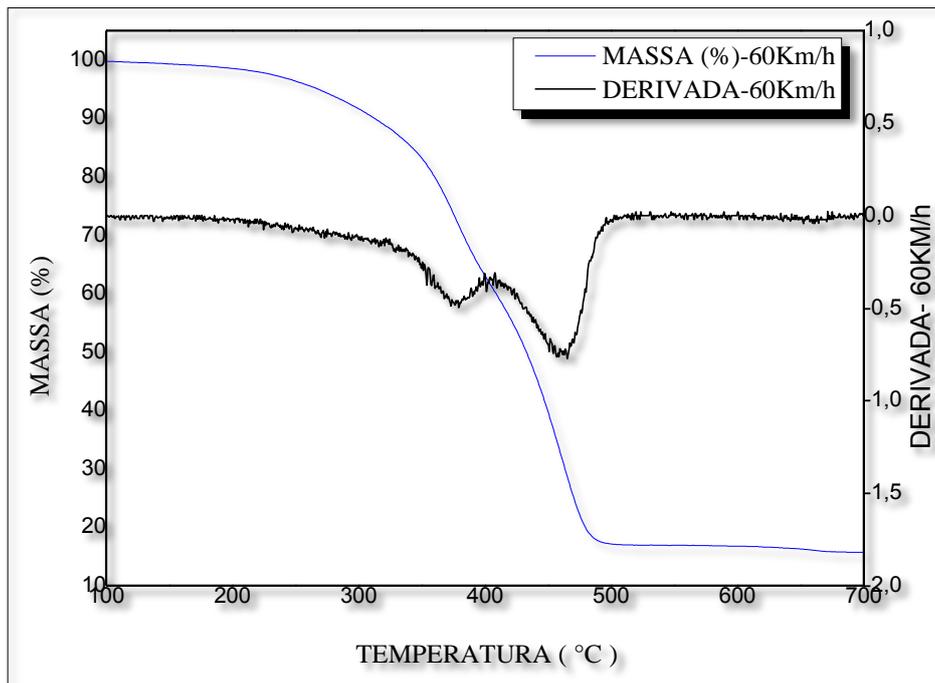


Figura 20 – TG e DTG da amostra na velocidade de 60 km/h.

Fonte: Da Autora.

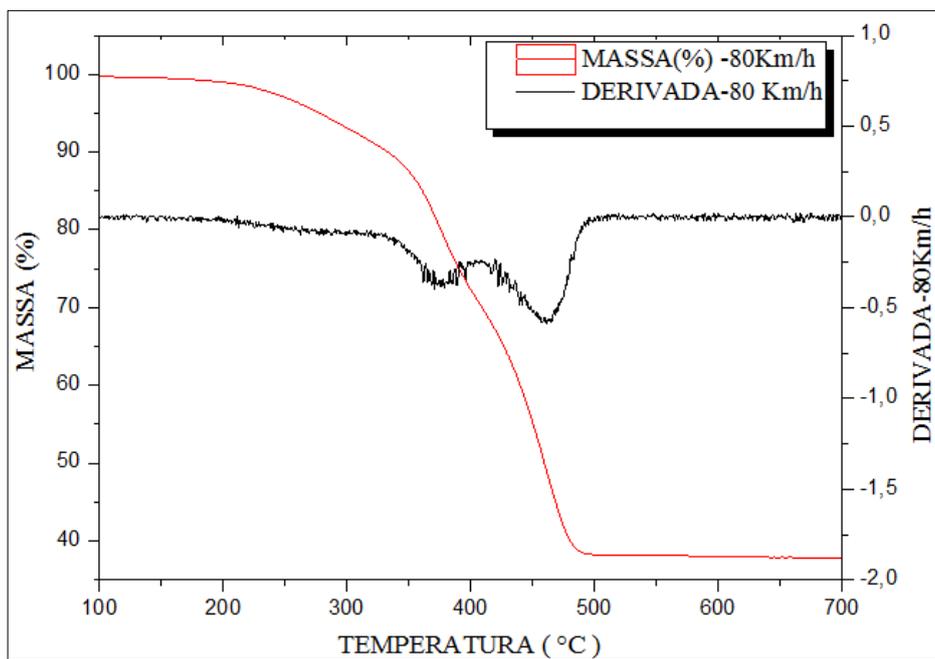


Figura 21 – TG e DTG da amostra na velocidade de 80 km/h.

Fonte: Da Autora.

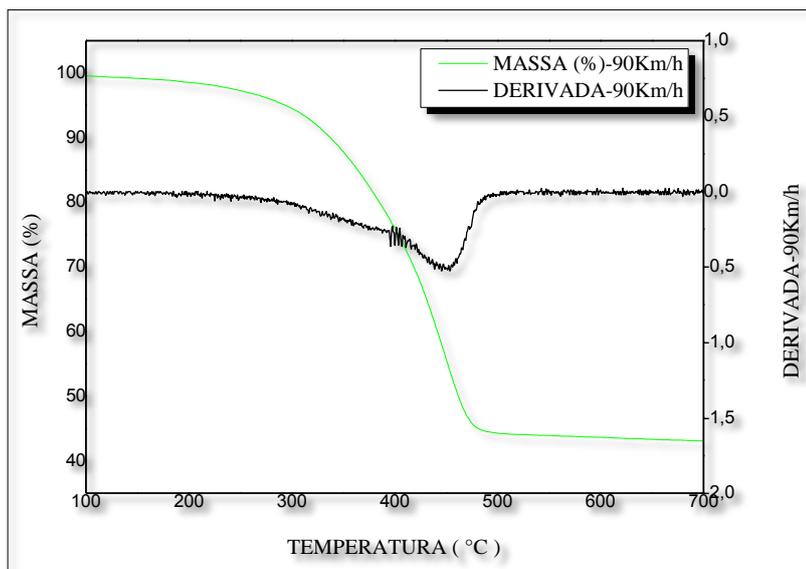


Figura 22 – TG e DTG da amostra na velocidade de 90 km/h.

Fonte: Da Autora.

Tabela 8 – Dados termogravimétricos das amostras 1, 2 e 3.

		Amostra 60km/h	Amostra 80 km/h	Amostra 90 km/h
	Estabilidade Térmica (°C)	200	200	200
Evento Térmico 1	Intervalo de Degradação (°C)	321-421	330-416	312-411
	Pico de Degradação (°C)	375	373	380
	Perda de Massa (%)	30	20	18
Evento Térmico 2	Intervalo de Degradação (°C)	421-498	416-505	411-493
	Pico de Degradação (°C)	464	463	455
	Perda de Massa (%)	43	34	28
	Resíduo de massa (%)	17	39	45

Fonte: Da Autora.

Pela análise, foi possível observar que as três amostras apresentaram estabilidade térmica até a temperatura de 200°C e, após a temperatura limite de estabilidade térmica, a análise revelou a existência de dois estágios de perda de massa bem definidos. Com o auxílio da derivada primeira das curvas TG (DTG), nas três amostras, permitiu obter os intervalos de temperatura e o pico térmico dos dois eventos térmicos, conforme podem ser vistos na Tabela 8.

As perdas de massa nos primeiros estágios, presentes nas Figuras 20, 21 e 22, ocorreram devido à degradação da Borracha Natural (NR) e decomposição parcial da matéria orgânica. Diante das determinações dos intervalos de degradações de cada evento térmico, através das curvas DTG e projetados nas curvas TG, no primeiro estágio, foi observada uma perda de massa para as amostras de 60 km/h, 80 km/h e 90 km/h, respectivamente, 30%, 20% e 18%. As perdas de massa no segundo estágio, presentes nas Figuras 20, 21 e 22, ocorreram devido à degradação das Borrachas Sintéticas, SBR e BR e pela decomposição restante da matéria orgânica. Neste estágio, foi observada uma perda de massa para as amostras de 60 km/h, 80 km/h e 90 km/h, respectivamente, 43%, 34% e 28%. Segundo Menezes (2005), a presença destes dois eventos térmicos relativos a polímeros remete ao fato de que, no SBR e no BR, as ligações cruzadas monossulfídicas são favorecidas, caracterizando maior dificuldade de rompimento (Energia de ligação = 280KJ/mol) que as polissulfídicas (Energia de ligação menor que 262 KJ/mol). A NR, por sua vez, apresenta maior formação de ligações polissulfídicas, em consequência dos grupos metila existentes na cadeia do poli-isopreno, que são ausentes no polibutadieno e no copolímero de butadieno-estireno. Assim, a NR degrada termicamente a temperaturas mais baixas que o SBR ou BR.

Na Figura 23, as três curvas termogravimétricas das amostras relacionadas com os vestígios pneumáticos nas velocidades de 60, 80 e 90 km/h, foram projetadas juntas, visando comparar o resíduo de massa das três amostras.

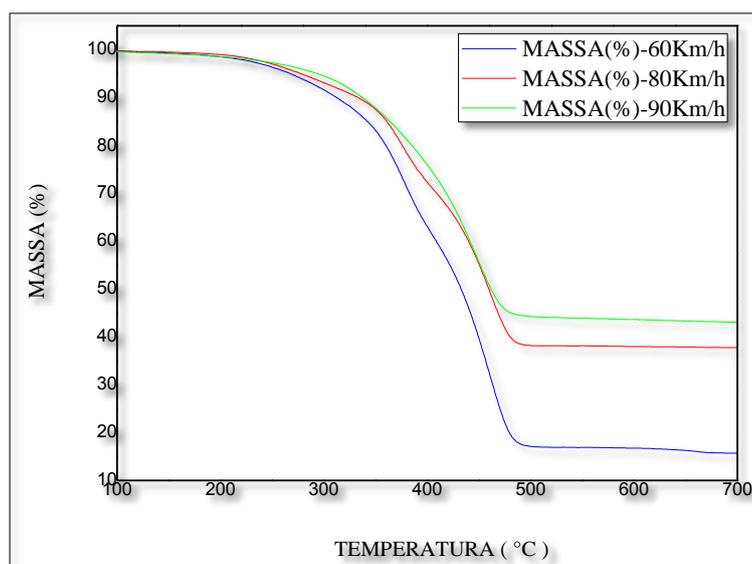


Figura 23 – TG comparativo das amostras de vestígios coletadas com as marcas de frenagem a 60, 80 e 90 km/h.

Fonte: Da Autora.

Na figura 23, é possível observar que o resíduo de massa da amostra coletada à 60 km/h foi de 17%, da amostra coletada à 80 km/h, de 39% e, da amostra coletada à 90 km/h, de 45%, podendo admitir que a amostra coletada à 90 km/h é mais estável termicamente do que a amostra coletada à 80 km/h, e a amostra coletada à 60 km/h considerada a mais instável termicamente. Ressalte-se que referidas amostras foram igualmente tratadas termicamente e possuem a mesma formulação. Possivelmente, este resultado deve estar relacionado com a quantidade de ligações cruzadas das amostras, na qual, quanto maior for o resíduo de massa, maior será o número de ligações cruzadas. Desta forma, é possível afirmar que a amostra coletada à 90 km/h é a que mais apresenta ligações cruzadas, o que também foi observado e exposto nas análises do FTIR das amostras coletadas com as marcas de frenagem a 60, 80 e 90 km/h.

Fisicamente, este resultado também pode ser justificado por meio do coeficiente de atrito, relacionado com a velocidade do veículo, resistência e aderência do pneumático com o pavimento e geração de calor nas frenagens. E, a geração de calor está associada a uma degradação térmica das ligações cruzadas. Na literatura, sabe-se que nas frenagens em velocidades mais baixas temos coeficientes de atrito mais altos, sendo assim, tanto a resistência e a aderência do pneumático com o pavimento serão maiores e, conseqüentemente, uma maior geração de calor (WILSON, 2012 e ARAGÃO, 2010). As ligações cruzadas são sensíveis a ataques térmicos, gerando, nestes casos, um rompimento pelo aquecimento, também conhecida como desvulcanização (RODRIGUES et al., 2010), segundo a qual, acredita-se que, quanto maior for a geração de calor em uma frenagem, maior será o rompimento das ligações cruzadas.

6.4 CONCLUSÃO CAPÍTULO II

Em todos os testes de frenagens realizados foram obtidos vestígios de pneumáticos e, com a metodologia apresentada, foi possível realizar a coleta destes. O material coletado em cada teste foi suficiente para realizar as análises de FTIR e TG, sendo assim, a metodologia dos testes de frenagem e de coleta dos vestígios atenderam aos objetivos iniciais deste trabalho.

Com base nos resultados das análises de FTIR, pôde-se constatar que as amostras coletadas com as marcas de frenagem a 60, 80 e 90 km/h apresentaram um diferencial na intensidade nas bandas próximas de 1076 cm^{-1} e 2450 cm^{-1} , relacionadas, respectivamente, às ligações cruzadas C-S-C e S-H. Nestas duas bandas, a amostra à 90 km/h apresentou maior intensidade, seguida da amostra à 80 km/h e, com menor intensidade, da amostra à 60 km/h, concluindo que amostras de menor velocidade teremos um menor número de ligações cruzadas. A análise termogravimétrica mostrou que o resíduo de massa da amostra à 60 km/h foi de 17 %, da amostra à 80 km/h, de 39 % e, da amostra à 90 km/h, de 45 %, no qual foi possível diferenciar uma amostra da outra. O resultado é, possivelmente, relacionado com número de ligações cruzadas em cada amostra, sendo assim, compatível com o resultado do FTIR. As duas técnicas de caracterização foram eficazes para analisar o comportamento térmico e vibracional de vestígios pneumáticos, oriundos de processos de frenagens.

Diante dos resultados das caracterizações realizadas pelo FTIR e TG nas amostras coletadas com as marcas de frenagem a 60, 80 e 90 km/h, foi possível diferenciá-las através da estimativa das ligações cruzadas, assim podendo auxiliar nas estimativas das velocidades de veículos em locais de acidente de trânsito, atendendo ao objetivo final deste trabalho. Fisicamente e, com os resultados apresentados, pode-se também concluir que em velocidades mais baixas teremos coeficientes de atrito mais altos, maior aderência entre o pneumático e o pavimento, gerando mais calor e ocasionando um maior rompimento nas ligações cruzadas do pneumático.

7 CONCLUSÃO GERAL

Os estudos químicos analíticos, em amostras e vestígios de pneumáticos, respectivamente, desenvolvidos nos Capítulos I e II baseados nas técnicas de caracterizações de FTIR e TG-DTG, obtiveram resultados positivos para auxiliar as perícias relacionadas com acidentes de trânsito, conforme apresentado nos itens abaixo:

- 1º) QF pode ser aplicada para auxiliar as perícias em AT.
- 2º) Foi possível coletar amostragens dos vestígios pneumáticos oriundos das frenagens.
- 3º) As técnicas de FTIR e TG podem ser aplicadas em AT.
- 4º) Possível confronto dos vestígios de pneumáticos.
- 5º) Rastreabilidade dos pneumáticos.
- 6º) Estimativa da composição dos pneumáticos (NR, NBR e BR).
- 7º) Estimativa das ligações cruzadas dos pneumáticos.
- 8º) Relação das ligações cruzadas com as velocidades de frenagem.
- 9º) Relação das ligações cruzadas com o coeficiente de atrito.
- 10º) Durante o processo de frenagem ocorre o processo de desvulcanização.

REFERÊNCIAS

- AKCELRUD, Leni. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri: Manole, 2007.
- ALMEIDA, Lino Leite. **Acidente de trânsito: novos métodos de cálculo de velocidade**. Campinas: Millennium, 2014.
- ALMEIDA, Lino Leite. **Manual de perícias em acidente de trânsito**. Campinas: Millennium, 2011.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PNEUMÁTICOS - ANIP. Disponível em: Site: <http://www.anip.com.br/> Acesso em: 20 julho. 2018.
- ANJOS, M. R. O. **Avaliação do emprego de borrachas SBR utilizadas em solas de calçados pretos de uso da Marinha do Brasil**. 2007. 78p. Dissertação Mestrado em Engenharia em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Rio de Janeiro, UFRJ..
- ARAGÃO, Ranvier Feitosa. **Acidentes de trânsito: análise da prova pericial**. 5. ed. Campinas: Millennium, 2011.
- ARAGÃO, Ranvier Feitosa. **Acidentes de trânsito: aspectos técnicos e jurídicos**. Porto Alegre: Sagra Luzatto, 1999.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Borracha Natural: requisitos e métodos de ensaio – NBR 11597**. Rio de Janeiro, 1997.
- ATKINS, P. W. **Moléculas**. São Paulo: Edusp, 2000.
- BARLOW, F.W. **Rubber compounding: principles, materials and techniques**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1993. 294 p.
- BAYER, AG. **Manual for the Rubber Industry. Leverkusen, Development Section**, 1993. 978 p.
- BRANCO, Regina Pestana de Oliveira. **Química orense: ampliando o horizonte da perícia**. Campinas: Millennium, 2012.
- BRUNI, Aline Thaís; VELHO, Jesus Antonio; OLIVEIRA, Marcelo Firmino, **Fundamentos de química forense: uma análise prática da química que soluciona crimes**. Campinas: Millennium, 2012.
- CAMARGO FILHO, Wilson X. **Coefficiente de atrito nos processos de frenagem veículo. VIII Seminário Nacional de Crimes de Trânsito**. Brasília. 2012.
- CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. 496 p.
- CARVALHO, P. H. V., **Caracterização do envelhecimento termomecânico de compostos de borracha utilizados em pneus visando a aplicação em simulações pelo método de**

elementos finitos. 2006. 89p. Dissertação Mestrado em Engenharia de Materiais. São Paulo, EPUSP.

CÉCERE, Antônio Vitório. **Dinâmica longitudinal**: cálculo de velocidade baseado em vestígios de frenagem sistema com ABS e convencional. **SEMINÁRIO NACIONAL DE CRIMES DE TRÂNSITO**. BRASÍLIA, 2012.

CHOI. Bond. Dissociation of sulfur crosslinks in IR and BR vulcanizates using semi-empirical calculations. **Kor. Polym. J.** 5. 39 p, 1997.

CHOI, S-S., Influence of thermal aging on change of crosslink density and deformation of natural rubber vulcanizates. **Bull. Korean Chem. Soc**, V.21, p.628, 2000.

CTB. Site CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA BORRACHA – CTB. Disponível em: <http://ctborracha.com/> Acesso em: 18 jul. 2017.

DATTA, R.N.; DATTA, S.; HUNTINK, N.M.; TALMA, A.G. Rubber Vulcanization Degradation and Stabilization. **Rubber Chemistry and Technology**, V. 80, p.436, 2007.

ELASTOTEC, Ltda. Disponível em: http://www.elastotec.com.br/publicacoes_tecnicas/ Acesso em: 30 março. 2018.

ESPINDULA, A. **Perícia criminal e cível**, 2. ed. Campinas: Millennium, 2006.

FANG, Y.; ZHAN, M.; WANG, Y. **The status of recycling of waste rubber**. Materials and Design, n. 22, 123-127 p. 2001.

FORTE, M. M. C. Relação Estrutura-Propriedades de Polímeros” PPGE3M . Porto Alegre; UFRGS, 2013.

GARCIA, Ismar Estulano, POVOA, Paulo César de Menezes. **Criminalística**. Goiânia: Editora AB, 2000.

GOODYEAR, Ind. Disponível em: http://goodyear.eu/po_pt/all-about-tires/understand-your-tire/how-tires-are-made/ Acesso em: 14 maio. 2017.

GRISON, E. C. **Borrachas e seus aditivos**: componentes, influências e segredos. Porto Alegre: Letra e Vida, 2010.

GUNASEKARAN, S.; NATARAJAN, R.K.; KALA, A. FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives. **Spectrochimica Acta Part A**, V. 31, 68 p. 323-330, 2007.

HAACK, M. S. **Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR ISSO/IEC 17025**. Porto Alegre, 2010. 50 p. Trabalho de Conclusão de curso (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2010.

HILMER k.; SCHEELE W. The degradation of Elastomers: Oxidative Degradation of Natural Rubber Vulcanizates at Different Elongations and Temperatures II. **Rubber Chemistry and Technology**, V. 32, p.759-761, 1959.

HIRAYAMA, D., **Estudos da desvulcanização do SBR por micro-ondas em processo contínuo**. 2009. 102p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais. Lorena, EEL

KLEPS, T.; PIASKIEWICZ, M.; PARASIEWICZ, W. The use of thermogravimetry in the study of rubber desvulcanization. **Journal of thermal analysis and Calorimetry**. V. 60, p.271-277, 2000.

LOVISON, V. M. H.; BRITO, K.J. S. PACHECO, G. S. **Metrologia e ensaios básicos na indústria de borracha**. São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2003. 332 p.

MAGALHÃES, A. S. G.; FEITOSA, J. P. de A. **Degradação ultra-sônica da borracha natural de seringueira (Hevea Brasiliensis) em solução toluênica: estudo por GPC. Polímeros: Ciência e Tecnologia**, V. 9, n.4, p.65-70, 1999.

MANGILI, I.; COLLINA, E.; ANZANO, M.; PITEA, D.; LASAGNI, M. Characterization and supercritical CO₂ devulcanization of cryo-ground tire rubber: Influence of devulcanization processo on reclaimed material. **Polymer Degradation and Stability**, V.102, p.15-24, 2014.

MARANHÃO, Frederico Bento. Marcas produzidas pelos pneus de veículos em frenagens de emergência. Instituto de Criminalística Prof Armando Samico. **CONGRESSO NACIONAL DE CRIMINALÍSTICA BAHIA**. 2007.

MARINHO, J. R. Dasnoy. **Macromoléculas e polímeros**, Barueri: Editora Manole, 2005.

MATTOSO, L. H. C.; MARTINS, M, A.; GONCALVES, P.S.; FERREIRA, M. Borracha Natural Brasileira: **Caracterização Térmica de Clones IAC da Série 400 da Cidade de Mococa**, São Paulo. CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS - (CBPol) – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.

MENEZES, V. J. **Avaliação das emissões oriundas da degradação térmica de pneus**. Rio de Janeiro, 2005. 110 p. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros – Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 2005.

MITSUBISHI VHEMICAL, IND. **Three main properties of carbon black**. Disponível em: <http://carbonblack.jp/em/cb/tokusei.html> / Acesso em: 10 set. 2017.

MORISON, N. J.; PORTER, M. Temperature effects on the stability of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization. **Rubber Chemistry and Technology**, V. 57, p. 63-66, 1984.

NEGRINI NETO, Osvaldo; KLEINÜBING, Rodrigo, **Dinâmica dos Acidentes de Trânsito: Análises, Reconstrução e Prevenção**, 2. Ed. Campinas: Editora Millennium, 2006.

PESSOA, D. F. **Pó de borracha reutilizado na confecção de compostos de borracha natural para produção de peças de engenharia do setor automotivo**. 2012. 74 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2012.

RESNICK, R.; HALLIDAY, D; KARNE, K. S. **Física 1**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

RODRIGUES, B. E., **Estudo das propriedades mecânicas e químicas de compostos de borracha vulcanizadas com enxofre após envelhecimento térmico e oxidativo**. 2010. 84 p. Dissertação de Mestrado de Materiais, Escola Politécnica, São Paulo, 2010.

ROOJ, S.; BASACK, G. C.; MAJI, P. K.; BHOWMICK, A. K. New Route for Devulcanization of Natural Rubber and the Properties of Devulcanized Rubber. **Journal of Polymer Environmental**. V. 19, p. 382-390, 2011.

SCURACCHIO, C. H.; WAKI, D. A; BRETAS R.E. S. Caracterização térmica e reológica de borracha de pneu desvulcanizada por micro-ondas. **Polímeros**. V. 16, p. 46-52, 2006.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979. 506p.

TAO, G.; HE, Q.; XIA, Y.; JIA, G.; YANG, H.; MA, W. The effect of devulcanization level on mechanical properties of reclaimed rubber by thermal- mechanical shearing devulcanization. **Journal of Applied Polymer Science**, DOI: 10.1002/app.38976.2598-2605, p. 13-15, 2013.

TORESAN JR., Wilson. O registro permanente do ponteiro do velocímetro de veículos automotores, após um evento de colisão, utilizando como elemento para perícia em acidentes de trânsito. IN: SEMINÁRIO NACIONAL DE PERÍCIA EM CRIMES DE TRÂNSITO, 5., 2006, Anais, Brasília. **Anais...** Brasília, 2006.

VIEIRA, E. R. **reticulação peroxídica de compostos elastoméricos utilizados na indústria de pneus.** 2013. 103 p. Tese de Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2013.

WHITE, J. R.; DE, S. K. **Rubber technologist's handbook.** Reino Unido: Editora Rapra Technology LTD, 2001.