



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DA CEILÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS DA SAÚDE DA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

MÚRIA DE JESUS DA SILVA COUTO

**Desenvolvimento de matriz polimérica para liberação de íons metálicos
para revelação de superfície adulterada: estudo preliminar**

Brasília
2023

MÚRIA DE JESUS DA SILVA COUTO

**Desenvolvimento de matriz polimérica para liberação de íons metálicos
para revelação de superfície adulterada: estudo preliminar**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologias da Saúde da Universidade de Brasília (Faculdade de Ceilândia) como parte integrante dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências e Tecnologias da Saúde.

Professor Orientador: Profa. Dra. Claire Nain Lunardi Gomes

Brasília
2023

Dedico esta dissertação de mestrado à minha querida família, cujo amor, apoio e compreensão foram fundamentais em cada etapa desta jornada acadêmica.

À minha amada mãe, Maria Zélia, que foi sempre minha maior incentivadora e fonte de força.

Ao meu amado esposo, Mário Gesse, por seu apoio incondicional, paciência e compreensão durante todas as noites e finais de semana dedicados a esta pesquisa.

Às minhas amadas filhas, Luna e Sara, por serem minha motivação constante e inspiração para alcançar grandes conquistas.

Também dedico este trabalho à sociedade, com a esperança de que os resultados e conclusões aqui apresentados possam contribuir para a identificação de superfícies adulteradas, proporcionando maior segurança e confiabilidade em produtos e ambientes. Que esta pesquisa possa beneficiar a sociedade na totalidade, oferecendo conhecimentos e ferramentas para a detecção de adulterações e proteção contra práticas enganosas.

Que esta dissertação seja um testemunho do poder da dedicação, perseverança e colaboração, e inspire outros a buscarem soluções inovadoras para desafios do nosso tempo.

Agradeço profundamente à minha família e à sociedade por seu apoio contínuo e confiança em mim. Que este trabalho seja uma contribuição significativa para o avanço do conhecimento e o benefício de todos.

Agradecimentos

Agradeço de forma amorosa a todos os que contribuíram de forma significativa para a realização desta dissertação de mestrado sobre o uso de nanomateriais para identificação de superfícies adulteradas. Seu apoio e dedicação foram fundamentais ao longo desta jornada acadêmica.

Em primeiro lugar, minha gratidão à minha amada família, minha Mãezinha que sempre acreditou e investiu toda sua vida e amor em mim, às minhas amadas filhas Luna e Sara que me motivam a cada conquista me fazendo acreditar na “mulher maravilha” que elas veem em mim, ao meu Marido, companheiro e eterno amor que com paciência me disse quando pensei em desistir e continuei; “tinha certeza que sua decisão seria em continuar, nunca a vi desistir de nada”, todos com amor incondicional e apoio constante foram a força motriz por trás de cada conquista. Vocês são meu porto seguro e fonte de inspiração diária.

A minha Terapeuta e impulsionadora que nunca me permitiu desistir dos meus intentos, Lílian, que com amor e profissionalismo sempre acolheu meus medos e inseguranças e as transformou em potencialidades.

Gostaria também de expressar minha profunda gratidão à Profa. Dra. Claire Nain Lunadi Gomes, que com o amor de uma irmã soube acolher o turbilhão de emoções que se acumularam no meu íntimo e não me deixou desistir, e ao Prof. Dr. Anderson de Jesus Gomes, verdadeiros mentores ao longo deste trabalho. Sua orientação, conhecimento e paciência foram inestimáveis. Sou imensamente grata por ter a oportunidade de aprender com vocês.

À Seção de Identificação Veicular da Polícia Civil do Distrito Federal, especialmente ao Perito Criminal Cícero, meu constante incentivador e conselheiro que trago sempre na minha bolsinha de soluções quando me falta a resposta interior, expresso meu sincero agradecimento. Sua experiência e apoio foram fundamentais para o desenvolvimento desta pesquisa.

Agradeço também ao Perito Criminal Morisson que com carinho e disponibilidade me transferiu parte da sua experiência, aos colaboradores da Comissão Permanente de Avaliação da Polícia Civil do Distrito Federal, nas pessoas do Agente de Polícia Vladimir, Agente de Polícia Mabel e Agente de Polícia Cristian, pela colaboração e valiosas contribuições ao meu estudo.

Expresso minha gratidão à Seção de Perícias Merceológicas da Polícia Civil do Distrito Federal e ao Laboratório de química e física forense da Polícia Civil do Distrito Federal, na pessoa do Perito Criminal Ettore, a Perita Criminal Silvia e ao Perito Criminal Diego, pelo suporte e acesso aos recursos necessários para a realização dos experimentos e análises.

Um agradecimento especial ao colaborador Donizeth, carinhosamente conhecido como Pontaria, da Divisão de Transporte da Polícia Civil do Distrito Federal, e a todos

os outros que, mesmo como coadjuvantes, desempenharam um papel importante neste trabalho.

Por fim, agradeço a todos os amigos, colegas e instituições que estiveram presentes em minha jornada, em especial a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) de mestrado, Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF), CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a Universidade de Brasília as quais ofereceram suporte, encorajamento e compartilharam os conhecimentos.

A todos vocês, meu mais profundo agradecimento. Sem o apoio de cada um, este trabalho não teria sido possível.

“Cada descoberta é apenas um pequeno passo
em direção ao vasto horizonte do desconhecido.”
- Carl Sagan

Resumo

O desenvolvimento de nanomateriais tem oferecido oportunidades promissoras no campo da identificação de superfícies adulteradas. O presente trabalho visa desenvolver um filme polimérico contendo cobre para aplicação em técnica de revelação de superfícies metálicas adulteradas despontado como uma inovação importante no campo das ciências forense. Os filmes foram preparados através da técnica de “casting” utilizando polímero em pó de baixa massa molecular, ácido acético, glicerol e cloreto de cobre II. A técnica foi eficiente no processo de revelação nas placas testadas considerando as particularidades relacionadas a composição química e lixamento. O método se apresenta como uma alternativa ambientalmente amigável, economicamente viável, segura para os profissionais envolvidos e permite economia de reagentes além de não requerer grandes investimentos ou equipamentos especializados para confecção dos filmes bem como aplicação.

Palavras-chave: Nanomateriais, superfícies adulteradas, filme polimérico, revelação de superfícies metálicas, ciências forenses.

Abstract

The development of nanomaterials has offered promising opportunities in the field of identifying adulterated surfaces. The present work aims to develop a polymeric film containing copper for application in the technique of revealing adulterated metallic surfaces, emerging as an important innovation in the field of forensic sciences. The films were prepared using the casting technique using low molecular weight polymer powder, acetic acid, glycerol and copper II chloride. The technique was efficient in the development process on the tested plates considering the particularities related to chemical composition and sanding. The method presents itself as an environmentally friendly, economically viable, safe alternative for the professionals involved and saves on reagents, in addition to not requiring large investments or specialized equipment for making the films as well as for application.

Keywords: Nanomaterials, adulterated surfaces, polymer film, metal surface development, forensic sciences.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Roubo e furto de veículos no Brasil e em São Paulo, 2014 - 2021	20
Figura 2 – Descritivo do número de identificação veicular	21
Figura 3 – Formação da zona de deformação plástica	24
Figura 4 – Ensaios microscópicos através de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	27
Figura 5 – Difratorômetro de raios X de monocristal - DRX	29
Figura 6 – Analisador para Catalisador Niton™ XL2	30
Figura 7 – Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)	31
Figura 8 – Equipamento para análise Termogravimétrica (TGA)	33
Figura 9 – Processo de revelação convencional de NIV	36
Figura 10 – Escala comparativa com inclusão dos nanomateriais	38
Figura 11 – Nanopartículas de sílica funcionalizadas com moléculas hidrofílicas, produzidas em laboratório	39
Figura 12 – Amostras dos filmes de amido (incolores)	40
Figura 13 – Exemplo de nanofibra polimérica	41
Figura 14 – Exemplo de micelas poliméricas	42
Figura 15 – Exemplo de dendrímeros	42
Figura 16 – Plástico capaz de auto regenerar	43
Figura 17 – Exemplo de estrutura química do polimérico quitosana	44
Figura 18 – Placas metálicas recortadas	50
Figura 19 – Filmes poliméricos contendo cobre II	51
Figura 20 – Filmes poliméricos contendo cobre II	52
Figura 21 – Imagem fotográfica da placa NIV 09 original	54
Figura 22 – Imagem fotográfica da placa NIV 09 lixada	55
Figura 23 – Imagem fotográfica da placa NIV 06 original	55
Figura 24 – Imagem fotográfica da placa NIV 06 lixada e adultera	56
Figura 25 – Imagem fotográfica da placa NIV 03 original	56
Figura 26 – Imagem fotográfica da placa NIV 03 lixada e adulterada	57
Figura 27 – Imagem fotográfica da placa NIV 14 original	57
Figura 28 – Imagem fotográfica da placa NIV 14 lixada e adulterada (ampliada)	58
Figura 29 – Imagem fotográfica da placa NIV 01 original	58
Figura 30 – Imagem fotográfica da placa NIV 01 lixada	59
Figura 31 – Imagem fotográfica da placa NIV 08 original	59
Figura 32 – Imagem fotográfica da placa NIV 08 lixada	60
Figura 33 – Imagem fotográfica da placa NIV 16 original	60
Figura 34 – Imagem fotográfica da placa NIV 16 lixada	61
Figura 35 – Imagem fotográfica da placa NIV 07 original	61

Figura 36 – Imagem fotográfica da placa NIV 09	62
Figura 37 – Imagem fotográfica da placa NIV 06	63
Figura 38 – Imagem fotográfica da placa NIV 06 durante o processo de aplicação : filme de quitosana; reagente de Fry; ácido clorídrico	63
Figura 39 – Imagem fotográfica da placa NIV 03 durante o processo de aplicação do filme polimérico contendo cobre	64
Figura 40 – Imagem fotográfica da placa NIV 14 durante o processo de aplicação do reagente de Fry	65
Figura 41 – Imagem fotográfica da placa NIV 01 durante o processo de aplicação do filme polimérico	66
Figura 42 – Sequencia de aplicação na placa 08, com controle (Fry), HCl (solvente) e filme na mesma placa	68
Figura 43 – Síntese do processo de aplicação usando fry lado direito da placa 16 . .	69
Figura 44 – Síntese do processo de aplicação usando polímero lado esquerdo da placa 16	70
Figura 45 – Sequencia de aplicação na placa 16, com controle (Fry) em uma parte da placa	71
Figura 46 – Síntese do processo de aplicação usando polímero lado direito da placa 07	72
Figura 47 – Síntese do processo de aplicação usando polímero lado esquerdo da placa 07	73
Figura 48 – Efeito Jahn Teller	77
Figura 49 – Análise termogravimétrica (TGA)	79
Figura 50 – Representação gráfica da cinética de liberação	80
Figura 51 – Revelação comparativa usando o reagente fry e o filme polimérico na placa 09	82
Figura 52 – Revelação comparativa usando o reagente fry e o filme polimérico na placa 06	83
Figura 53 – Revelação usando o filme polimérico na placa 03	84
Figura 54 – Revelação usando o filme polimérico na placa 14	85
Figura 55 – Revelação usando o filme polimérico na placa 01	86
Figura 56 – Revelação comparativa do fry e filme polimérico	87
Figura 57 – Revelação comparativa do fry e filme polimérico	88
Figura 58 – Revelação usando fry lado direito da placa 16	89
Figura 59 – Revelação usando fry lado direito da placa 16	90
Figura 60 – Síntese do processo de revelação usando fry lado direito da placa 16 . .	91
Figura 61 – Aplicação do filme do lado esquerdo da placa 16	92
Figura 62 – Síntese do processo de revelação usando polímero lado esquerdo da placa 16	93
Figura 63 – Síntese do processo de revelação usando polímero lado direito da placa 07	94

Figura 64 – Síntese do processo de revelação usando polímero lado esquerdo da
placa 07 95

Lista de quadros

Quadro 1 – Veículos furtados e roubados	18
---	----

Lista de gráficos

Gráfico 1 – Dados retirados do Fórum Brasileiro de Segurança Pública 2022	19
Gráfico 2 – Dados cedidos pelo banco de dados do Instituto de Criminalística da PCDF	20
Gráfico 3 – Resultado % de análise por XRF de todas as placas	74
Gráfico 4 – Sobreposição espectral dos resultados de fluorescência de Raio-X . . .	75

Lista de tabelas

Tabela 1 – Tabela de descrição dos veículos os quais foram extraídas as chapas metálicas	49
Tabela 2 – Descrição da aferição de espessura das placas antes e pós lixamento usando um paquímetro digital da marca ZAAS precision	53

Lista de abreviaturas e siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CBMDF	Corpo de Bombeiros Militar do Distrito Federal
CONTRAN	Conselho Nacional de Trânsito
CP	Código Penal
CPA	Comissão permanente de avaliação
CTB	Código de Trânsito Brasileiro
DA	Despesas Administrativas
DITRAN	Divisão de Transportes
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTA	Análise térmica diferencial
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X
FRX	Fluorescência de Raios-X
FTIR	Fourier Transform Infrared Radiation
GM	General Motors
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência);
II	Instituto de Identificação Civil e Criminal
MANOVA	Análise de Variância Multivariada
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MW	Megawatt
NBR	Norma Brasileira
NIV	Número de identificação veicular
PA	Para análise
PCDF	Polícia Civil do Distrito Federal

TGA Análise Termogravimétrica

UV Ultra Violeta

UV/VIS Ultravioleta Visível

Sumário

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Número de identificação veicular (NIV)	18
1.2	Ligas metálicas	26
1.3	Método de Fry clássico e modificado	33
1.4	Impactos financeiros com o uso do método convencional	36
1.5	Impactos ambientais e ocupacionais do uso do método convencional de revelação	37
1.6	Nanomateriais Poliméricos	38
2	OBJETIVOS	46
2.1	OBJETIVO GERAL	46
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1	Materiais	47
3.2	Equipamentos	47
3.3	Descrição das amostras usadas	47
3.4	Critérios de inclusão e exclusão das amostras	48
3.5	Estudo da estrutura da liga metálica da área de estampagem do NIV	50
3.5.1	Fluorescência de Raio-X	50
3.5.2	Preparação de filme polimérico contendo cobre.	51
3.5.3	Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	52
3.5.4	Análise termogravimétrica (TGA)	52
3.5.5	Cinética de liberação	53
3.6	Testes de revelação da estampagem adulterada do NIV	53
3.6.1	Testes com as placas 09 e 06 utilizando o filme polimérico contendo cobre em comparação com a revelação usando o reagente fry	61
3.6.2	Testes com as placas 03, 14 e 01 utilizando o filme polimérico contendo cobre em comparação com a revelação usando o reagente fry	64
3.6.3	Testes com as placa 08 utilizando o filme polimérico contendo cobre em comparação com a revelação usando o reagente fry	66
3.6.4	Testes com as placa 16 utilizando o filme polimérico contendo cobre em comparação com a revelação usando o reagente fry	69
3.6.5	Testes com as placa 07 utilizando o filme polimérico contendo cobre em comparação com a revelação usando o reagente fry	72
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.1	Fluorescência de Raio-X	74

4.2	Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	76
4.3	Análise termogravimétrica (TGA)	78
4.4	Cinética de liberação do CuCl_2 do filme polimérico	79
4.5	Resultado dos testes de revelação da estampagem adulterada no NIV	81
4.5.1	Testes com as placas 09 e 06 utilizando o filme polimérico contendo cobre em comparação com a revelação usando o reagente fry.	81
4.5.2	Testes com as placas 03, 14 e 01 utilizando o filme polimérico contendo cobre	83
4.5.3	Testes com as placa 08 utilizando o filme polimérico contendo cobre em comparação com a revelação usando o reagente fry	86
4.5.4	Testes com as placa 16 utilizando o filme polimérico contendo cobre em comparação com a revelação usando o reagente fry	88
4.5.5	Testes com as placa 07 utilizando o filme polimérico contendo cobre em comparação com a revelação usando o reagente fry	93
5	CONCLUSÃO	96
	Referências	97

1 INTRODUÇÃO

1.1 Número de identificação veicular (NIV)

Conforme o Anuário de Segurança Pública temos 916 veículos roubados ou furtados por dia no Brasil no último ano.(PÚBLICA, 2022).

Embora tenha ocorrido decréscimo de 26% nos roubos e furtos de veículos entre 2020 e 2021, mantendo uma relativa estabilidade com uma oscilação positiva de 0,1% por 100 mil veículos, perfazendo um total de 334.643 veículos subtraídos em 2021, o crime de adulteração e clonagem de veículos traz preocupações às autoridades de trânsito e policiais, bem como diversos problemas aos proprietários de veículo automotor.(PÚBLICA, 2022)

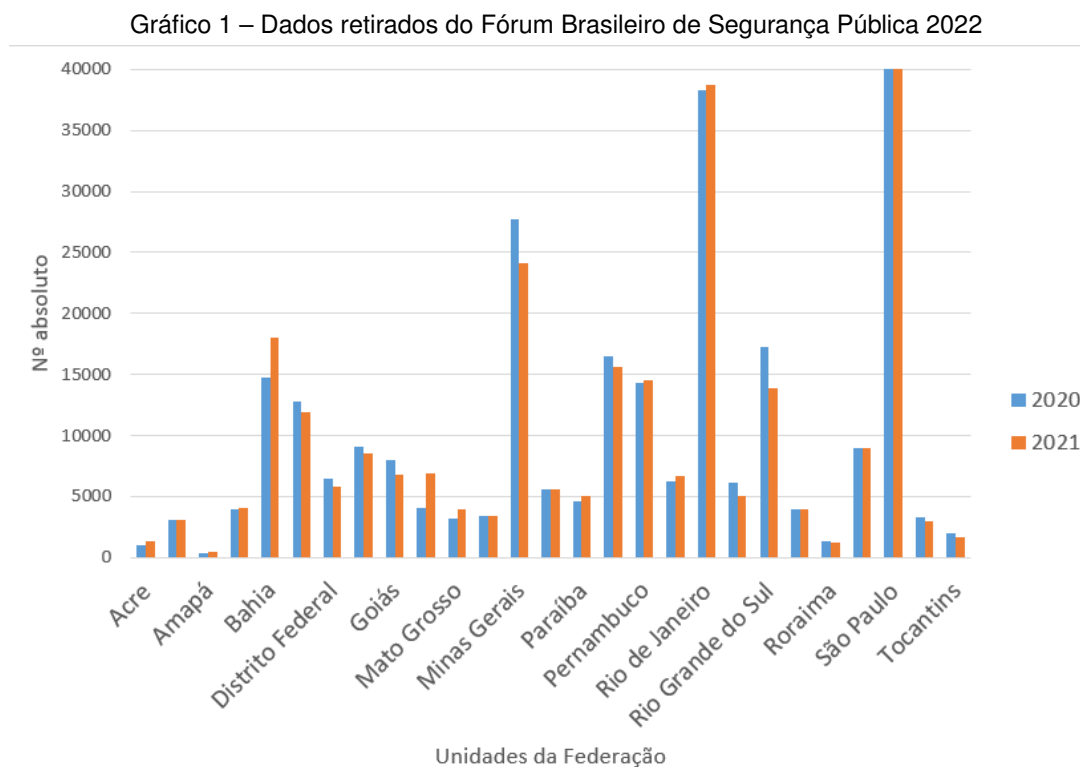
Quadro 1 – Veículos furtados e roubados

Unidades da Federação	Nº absoluto		Taxas		Variação (%)
	2020	2021	2020	2021	
Brasil	323.955	334.643	300,1	300,3	0,1
Acre	959	1.341	313,1	418,8	33,8
Alagoas	3.126	3.132	335,8	319	-5
Amapá	396	481	183,9	214,5	16,7
Amazonas	3.906	4.072	402,8	401,6	-0,3
Bahia	14.718	17.985	326,6	383	17,3
Ceará	12.809	11.857	377,2	337,5	-10,5
Distrito Federal	6.503	5.763	336,2	291,1	-13,4
Espírito Santo	9.109	8.481	438,3	392,6	-10,4
Goiás	7.959	6.812	189,3	155,9	-17,7
Maranhão	4.104	6.854	221,2	353,2	59,7
Mato Grosso	3.182	3.936	137	161,1	17,5
Mato Grosso do Sul	3.354	3.387	196,4	191,9	-2,3
Minas Gerais	27.744	24.105	230,2	192,8	-16,2
Pará	5.554	5.546	249,1	235,7	-5,4
Paraíba	4.584	5.027	325,2	341,8	5,1
Paraná	16.450	15.604	203,7	187,1	-8,1
Pernambuco	14.351	14.534	445,2	435,9	-2,1
Piauí	6.256	6.639	484,4	495,8	2,4
Rio de Janeiro	38.320	38.747	540,6	531	-1,8
Rio Grande do Norte	6.166	5.009	443,2	346,8	-21,7
Rio Grande do Sul	17.299	13.850	230,8	180,1	-22
Rondônia	3.914	3.972	365,5	356,8	-2,4
Roraima	1.288	1.226	538	489,1	-9,1
Santa Catarina	8.968	8.919	160,6	154,1	-4
São Paulo	97.615	112.711	317,1	358,3	13
Sergipe	3.312	3.018	395,8	346,2	-12,5
Tocantins	2.009	1.635	266,4	206,6	-22,4

(Conselho de Administração do Fórum Brasileiro de Segurança Pública (2022))

o quadro acima contém dados os quais correspondem ao volume de ocorrências policiais registradas, considerando as taxas por 100 mil veículos, calculadas a partir da frota de veículos informada pelo Departamento Nacional de Trânsito (Denatran) em dezembro/2020 e dezembro/2021.

O cenário nacional camufla variações regionais importantes quando analisamos estados fronteiriços como Acre em que houve um crescimento de 33,8%, Mato Grosso com crescimento de 17,5% e Amapá com crescimento de 16,7%. (PÚBLICA, 2022)



Autoria própria

Rondônia apresentou um decréscimo de 2,4% na taxa, contudo houve um crescimento em números absolutos de roubo e furtos de veículos.(PÚBLICA, 2022)

São Paulo apresentou um declínio importante em sua taxa a partir de 2014 o qual coincidiu com a chamada “lei dos desmanches”, como ficou conhecida a Lei de número 15.276/2014, aprovada pela Assembleia Legislativa do Estado de São Paulo com a expectativa de redução do número de roubos e furtos de veículos e a atuação vigorosa no mercado ilegal de venda de peças, prevendo o credenciamento e registro, no Detran, dos estabelecimentos que oferecem serviços de desmanches, revenda ou reciclagem de peças de automóveis .

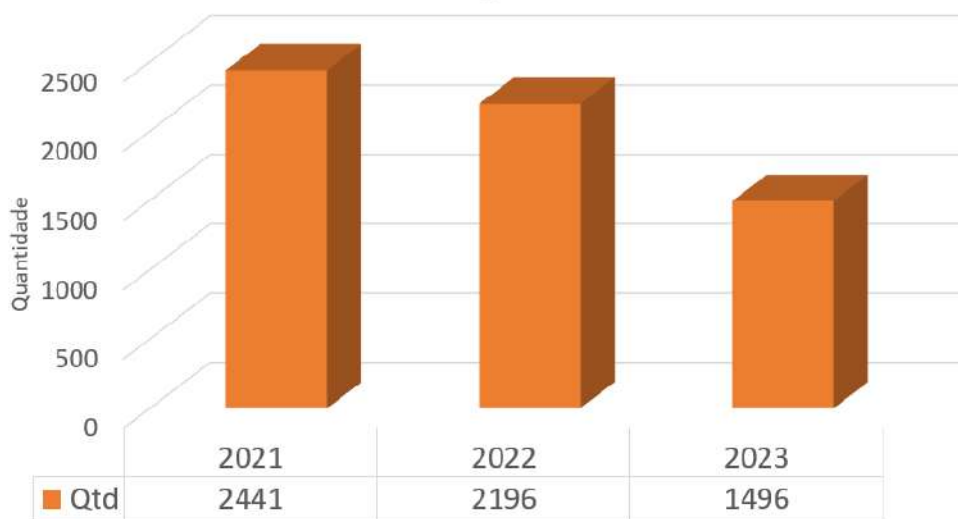
Figura 1 – Roubo e furto de veículos no Brasil e em São Paulo, 2014 - 2021



(Conselho de Administração do Fórum Brasileiro de Segurança Pública (2022))

No Distrito Federal, conforme o banco de dados do Instituto de Criminalística, foram recebidos para exames da Seção de Identificação de veículos um total de 6.133 veículos entre o período de 2021 e 2023, distribuídos conforme o gráfico abaixo.

Gráfico 2 – Dados cedidos pelo banco de dados do Instituto de Criminalística da PCDF



Autoria própria

A ação criminosa visa dificultar o rastreamento e até mesmo a identificação desses veículos adulterando esse sinal identificador através de técnicas de lixamento, soldagem e por vezes uma reestampamento. Recuperar a numeração original é um grande desafio para Ciências Forenses (DE; NUNES,).

No Brasil utiliza-se da norma da ABNT NBR 6066 de 2009 referente à gravação de chassi em veículos no sentido de uniformizar o sistema de numeração e em consonância

com essa diretriz temos também o Código de Trânsito Brasileiro – CTB o qual em seu artigo 114 dispõe sobre a identificação de veículo automotor.(PÚBLICA, 2022)

O veículo será identificado obrigatoriamente por caracteres gravados no chassi ou no monobloco, reproduzidos em outras partes, conforme dispuser o CONTRAN.

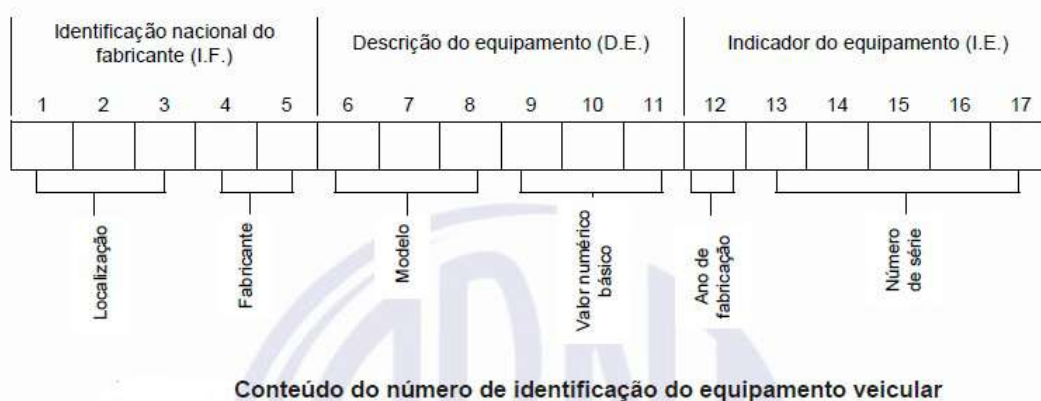
§1º A gravação será realizada pelo fabricante ou montador, de modo a identificar o veículo, seu fabricante e suas características, além do ano de fabricação, que não poderá ser alterado Código. . . (1997, Art 114).

A resolução de número 24/1998 do CONTRAN estabelece critérios de gravação dos sinais identificadores dos veículos bem como a localização dentre outras especificações. Adulterar sinais identificadores de veículo automotor constitui crime previsto no artigo 311 do Código Penal sujeito a pena de 3 (três) a 6 (seis) anos de reclusão e multa.

Art. 311 do CP Adulterar ou remarcar número de chassi ou qualquer sinal identificador de veículo automotor, de seu componente ou equipamento: Pena – reclusão, de três a seis anos, e multa. § 1º Se o agente comete o crime no exercício da função pública ou em razão dela, a pena é aumentada de um terço. § 2º Incorre nas mesmas penas o funcionário público que contribui para o licenciamento ou registro do veículo remarcado ou adulterado, fornecendo indevidamente material ou informação oficial Código. . . (1940, Art 311).

O sinal identificador do veículo, vulgarmente conhecido por chassi e tecnicamente número de identificação veicular - NIV, é composto por uma sequência numérica de 17 caracteres variando entre letras e números o qual é estampado no monobloco ou no chassi do veículo automotor, ou reboque(KUPPUSWAMY, 2011).

Figura 2 – Descritivo do número de identificação veicular



Site <https://qualidadeonline.wordpress.com/2019/12/03/o-numero-de-identificacao-de-equipamentos-veiculares/> consultado em 21/05/2023 às 16:43

A ação criminosa visar dificultar o rastreo e até mesmo a identificação desses veículos adulterando esse sinal identificador através de técnicas de lixamento, soldagem e por vezes uma reestampamento. Recuperar a numeração original é um grande desafio para Ciências Forenses (DE; NUNES,).

A restauração dessa numeração original depende estritamente da chamada zona de deformação plástica a qual é formada após o processo de estampagem e não visível a olho nu (LIMA et al., 2020).

A impressão no material pode ser efetuada de diversas formas sendo que os mais comumente utilizados são as descritas na tabela abaixo (LIMA et al., 2020);

Tabela 2: Descrição dos tipos de estampagens com suas respectivas exemplificações

Método	Descrição	Exemplificação
Estampagem a frio	Pode ser aplicada mecanicamente ou manualmente. A pressão aplicada durante a marcação depende da resistência mecânica superficial e interna do material.	
Marcação com Pino	Realizada por um marcador de pontos	
Marcação por rolagem	Método utilizado para marcar a frio a periferia de cilindros ou peças circulares. Para-choques e discos de freio são, normalmente, marcados por essa técnica.	
Marcação, tipo roda	Prensagem a frio que o objeto é marcado por uma prensa hidráulica com uma matriz “tipo roda” orientado por software.	
Gravação	Trata-se da remoção de lascas do substrato.	

Método	Descrição	Exemplificação
Marcação por escriba	Combinação de marcação por pino e gravação realizando cortes micro-mecânicos de forma automatizada.	
Marcação a laser	O raio laser, direcionado por software altera a estrutura do material criando uma zona termicamente afetada e proporcionando a estampagem.	

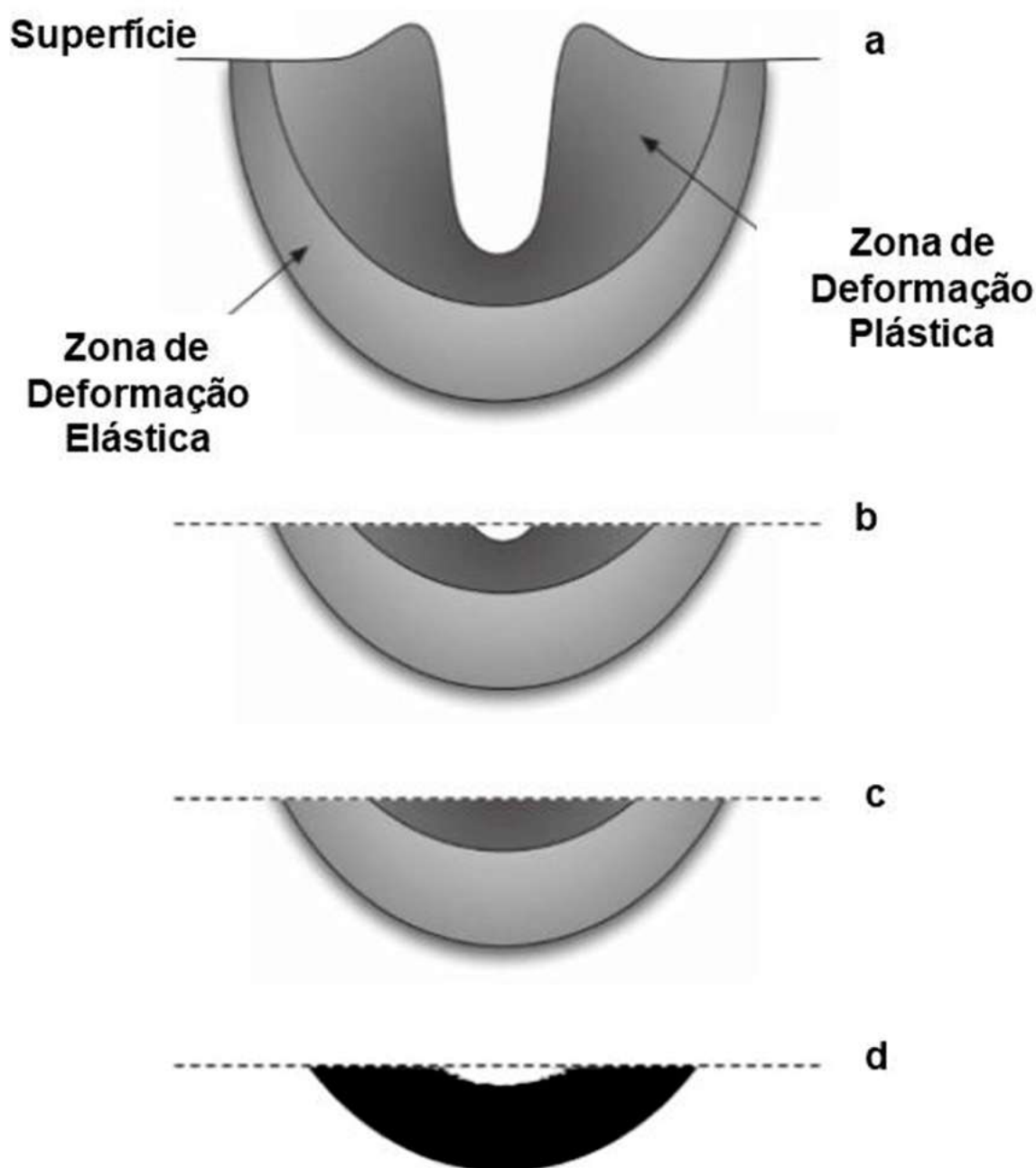
Após a estampagem original, duas zonas são formadas; a elástica (não permanente) e a plástica (permanente).

Nesse sentido a ciência se apoia sobre o conceito de resistência dos materiais o qual lida com as interações internas e suas respectivas deformações.

Essas interações são observadas experimentalmente quando materiais sólidos podem ser deformados submetidos a uma carga externa bem como retomar suas dimensões originais quando essa carga for removida. Essa recuperação das dimensões é conhecida como comportamento elástico (LIMA et al., 2020).

Em contrapartida, esse limite elástico, peculiar de cada material, uma vez excedido sofrerá alteração permanente na sua geometria e dessa forma originando a zona de deformação plástica (LIMA et al., 2020).

Figura 3 – Formação da zona de deformação plástica



(Mariana G.B. Lima et al. (2020))

Os métodos de restauração da numeração serial são classificados (i) Destrutivos: ataque químico e/ou eletrolítico, tratamento térmico, cavitação ultrassônica e polimento de alívio; (ii) e não destrutivos: partículas magnéticas e visualização magneto-óptica. Existem pesquisas no sentido de desenvolver outros métodos como: ensaio de dureza, visualização por refração ou reflexão de raios-X e difração de elétrons retro espalhados e a avaliação da sua aplicabilidade na área (KUPPUSWAMY, 2011).

Descrição da natureza dos métodos convencionais de revelação:

Destrutivos:

Ataque químico e/ou eletrolítico: nesse método, o chassi é imerso em uma solução química ou eletrolítica que reage com o metal e remove uma camada superficial, deixando expostas as marcas de identificação. Essa técnica pode ser bastante eficaz, mas exige cuidado na manipulação das soluções químicas e na proteção do operador e do meio ambiente.

Tratamento térmico: nesse método, o chassi é aquecido a uma temperatura elevada por um período determinado de tempo, o que pode alterar as características do metal e deixar visíveis as marcas de identificação. Essa técnica pode ser menos agressiva do que o ataque químico ou eletrolítico, mas exige conhecimento específico sobre as propriedades do metal e os efeitos do tratamento térmico.

Cavitação ultrassônica: nesse método, o chassi é submerso em uma solução líquida e exposto a ondas ultrassônicas de alta frequência, que geram pequenas bolhas de vapor que implodem na superfície do metal, removendo uma camada superficial e revelando as marcas de identificação. Essa técnica é menos agressiva do que o ataque químico ou eletrolítico, mas também exige cuidado na manipulação do equipamento e na proteção do operador e do meio ambiente.

Polimento de alívio: nesse método, o chassi é submetido a um processo de polimento que remove uma camada superficial do metal, deixando expostas as marcas de identificação. Essa técnica é menos agressiva do que o ataque químico ou eletrolítico, mas pode ser mais demorada e exigir habilidade técnica na execução do polimento.

Não destrutivos:

Partículas magnéticas: nesse método, um pó contendo partículas magnéticas é aplicado na superfície da peça metálica. Em seguida, é aplicado um campo magnético que faz com que as partículas se acumulem nas áreas onde há rachaduras ou outras falhas, revelando a localização dessas falhas. Esse método é rápido e relativamente fácil de ser executado, mas exige o uso de equipamentos de segurança para proteger o operador e o meio ambiente da exposição às partículas.

Visualização magneto-óptica: nesse método, a peça metálica é submetida a um campo magnético e, em seguida, é observada por meio de um material magneto-óptico, que altera sua polarização de acordo com o campo magnético. Isso permite visualizar as áreas onde há rachaduras ou outras falhas na peça metálica. Esse método é mais complexo do que o uso de partículas magnéticas, mas pode oferecer uma imagem mais precisa e detalhada das falhas.

O êxito na aplicação das técnicas depende necessariamente da composição da liga metálica da estrutura que recebeu a estampagem.

Os métodos de ataque químico e partículas magnéticas são aludidos na literatura como os mais usados pelos laboratórios forenses internacionais (FORTINI et al., 2016).

No Brasil, as técnicas mais utilizadas pelos peritos, são o ataque químico possuindo as vantagens de serem métodos de baixo custo e bem fundados na área de metalurgia no que diz respeito a revelações macroscópicas e microscópicas (FORTINI et al., 2016).

O ataque químico é um processo de corrosão controlada resultante da ação eletrolítica entre áreas de diferentes potenciais químicos. As regiões deformadas, são quimicamente mais ativas logo serão corroídas preferencialmente, ou a uma taxa maior em comparação com as regiões não afetadas (GAUDENCIO; LIMA, 2018).

1.2 Ligas metálicas

As ligas metálicas são amplamente utilizadas na indústria automotiva, principalmente para a fabricação de componentes de chassis e carrocerias de veículos. A escolha da liga metálica adequada depende das propriedades mecânicas e físicas requeridas para a aplicação específica, e a caracterização dessas ligas é fundamental para garantir a qualidade e a eficiência do processo de estampagem (BALDESSIN; ALMEIDA NETO, 2017). Além disso, um fator importante a ser considerado sob o aspecto econômico em diversos setores da indústria.

A Mitsubishi Motors do Brasil (MMCB) adota uma abordagem diversificada em relação ao uso de ligas metálicas em seus chassis, utilizando principalmente o aço comum, uma liga que contém principalmente ferro e carbono, com pequenas quantidades de outros elementos.

A General Motors (GM) e a Fiat são conhecidas por utilizar uma variedade de ligas metálicas em seus veículos, incluindo o aço com alto teor de ferro.

A Volkswagen (VW) adota uma abordagem diversificada em relação ao teor de ferro e zinco nas ligas metálicas de seus chassis.

Todas as abordagens visam fornecer resistência, durabilidade e segurança aos veículos, considerando também a eficiência de peso e a resistência à corrosão. (SANTOS; PEREIRA, 2016)

Os elementos da liga presentes no metal podem alterar suas propriedades mecânicas e influenciar a formação da zona de deformação plástica.

A adição de elementos como carbono, zinco, silício e manganês ao aço pode aumentar sua resistência mecânica e a capacidade de deformação plástica.

Esses elementos formam soluções sólidas com o ferro na matriz metálica, que podem restringir o movimento dos planos de deslizamento e aumentar a resistência do material. (FURTADO, 2013)

Diversas técnicas de caracterização de ligas metálicas têm sido utilizadas para avaliar a microestrutura, as propriedades mecânicas e outras características relevantes. Entre as técnicas mais comuns, destacam-se a microscopia óptica, a microscopia eletrônica

de varredura (MEV), a difração de raios X (DRX), a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e a análise térmica (BALDESSIN; ALMEIDA NETO, 2017).

A microscopia óptica é uma técnica simples e amplamente utilizada para avaliar a microestrutura de ligas metálicas. Ela funciona através da passagem de luz pela amostra metálica, permitindo a observação de sua estrutura e propriedades óticas e através da observação da superfície polida da amostra em um microscópio óptico, é possível identificar a presença de diferentes fases, como grãos, precipitados e inclusões, e avaliar a distribuição e o tamanho dos grãos (GUERRA, 2004).

O processo de observação geralmente começa com a preparação da amostra, que pode envolver o polimento e a remoção de ingressos para obter uma superfície plana e limpa. A amostra é então colocada em um microscópio óptico, que utiliza uma fonte de luz brilhante para iluminar a amostra. (GUERRA, 2004)

A luz refletida pela amostra é coletada por objetivas de alta resolução e focalizada em uma lente ocular ou câmera para observação. Dependendo das propriedades da amostra e dos objetivos da análise, diferentes técnicas de microscopia ótica podem ser usadas, incluindo microscopia de campo claro, microscopia de campo escuro, microscopia de contraste de fase e microscopia confocal. (GUERRA, 2004)

Figura 4 – Ensaio microscópico através de microscopia eletrônica de varredura (MEV)



Site: <https://cienciasflorestais.ufes.br/pt-br/conteudo/microscopio-eletronico-de-varredura-mev-em-jeronimo-monteiro> visitado em 10-08-2023 às 11:00h

A MEV é uma técnica de imagem que permite a observação detalhada da superfície da amostra em alta resolução. Essa técnica pode ser utilizada para avaliar a morfologia dos

grãos, a presença de trincas e outras características importantes da superfície(DUARTE et al., 2003).

A DRX é uma técnica que utiliza raios-X para analisar a estrutura cristalina de ligas metálicas. A partir dos padrões de difração dos raios-X, é possível determinar a identidade das fases presentes na amostra, sua orientação cristalina e a presença de defeitos na estrutura cristalina, como discordâncias e maclas(VIEIRA et al., 2021).

A técnica de difração de raios-X (DRX) é amplamente utilizada em diversas áreas da ciência e da tecnologia, como na caracterização de materiais sólidos, na análise de estruturas cristalinas e na determinação da composição química de amostras. A DRX baseia-se na difração dos raios-X por átomos e íons presentes em um cristal, que produzem um padrão de difração característico que pode ser analisado para determinar informações sobre a estrutura e a composição da amostra.

Para realizar a técnica de DRX, é necessário utilizar um equipamento chamado difratômetro de raios X, que consiste em uma fonte de raios X, um detector e um goniômetro, que permite a variação do ângulo de incidência dos raios X na amostra. A amostra é posicionada em frente à fonte de raios-X sendo irradiada com uma intensidade de radiação adequada.

Os raios-X difratados pela amostra são detectados pelo detector, que converte a radiação em um sinal elétrico que pode ser analisado.

Figura 5 – Difratorômetro de raios X de monocristal - DRX



Site <https://caiq.unb.br/> acessado em 05/05/2023 às 16h:01min

A partir dos dados obtidos pelo difratômetro, é possível determinar a posição e a intensidade dos picos de difração, que correspondem aos planos de rede da estrutura cristalina da amostra.

A fluorescência de raio x é uma técnica analítica que permite determinar a composição elementar de diferentes materiais, estabelecendo uma proporção, em forma quantitativa, de determinados elementos em uma amostra analisada (GHAFARI et al., 1993).

Apresenta-se como uma técnica analítica não destrutiva comumente utilizada para a análise de materiais sólidos. A técnica é baseada na excitação de átomos em uma amostra com raios-X de alta energia, resultando na emissão de raios-X fluorescentes que podem ser detectados e analisados para fornecer informações sobre a composição química da amostra.

Para realizar a técnica de FRX, é necessário um equipamento chamado espectrômetro de fluorescência de raio-X, que consiste em uma fonte de raios-X de alta energia, um detector de raios-X e uma amostra para análise.

A amostra é irradiada com raios-X de alta energia, que interagem com os átomos da amostra e resultam na excitação dos elétrons em níveis de energia mais altos. Quando esses elétrons relaxam para níveis de energia mais baixos, ocorre a emissão de raios-X fluorescentes característicos, que são detectados pelo detector.

Figura 6 – Analisador para Catalisador Niton™ XL2



Site <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/XL2> acessado em 15/05/2023 às 14h:18min

Quando um átomo é atingido por um raio-X com energia suficiente (excedendo a energia de ligação da camada do átomo), o elétron dentro de suas camadas orbitais mais internas é ejetado, criando uma vaga. O elétron proveniente de uma camada orbital superior se deslocará para um estado de energia mais baixa, ocupando uma vaga. Isso implica na liberação de energia na forma de fluorescência ou raios-X secundários, correspondente à diferença específica de energia entre os dois estados quânticos ocupados pelo elétron.(GHAFARI et al., 1993).

Os raios-X secundários são distintivos para os diferentes elementos presentes na tabela periódica. Ao realizar uma análise por XRF, cada elemento presente na amostra emitirá esses sinais particulares de raios-X, os quais podem ser observados no espectro

resultante. Esse espectro, também denominado assinatura elementar ou impressão digital, oferece informações específicas sobre os elementos presentes na amostra.(AYLIKCI et al., 2017).

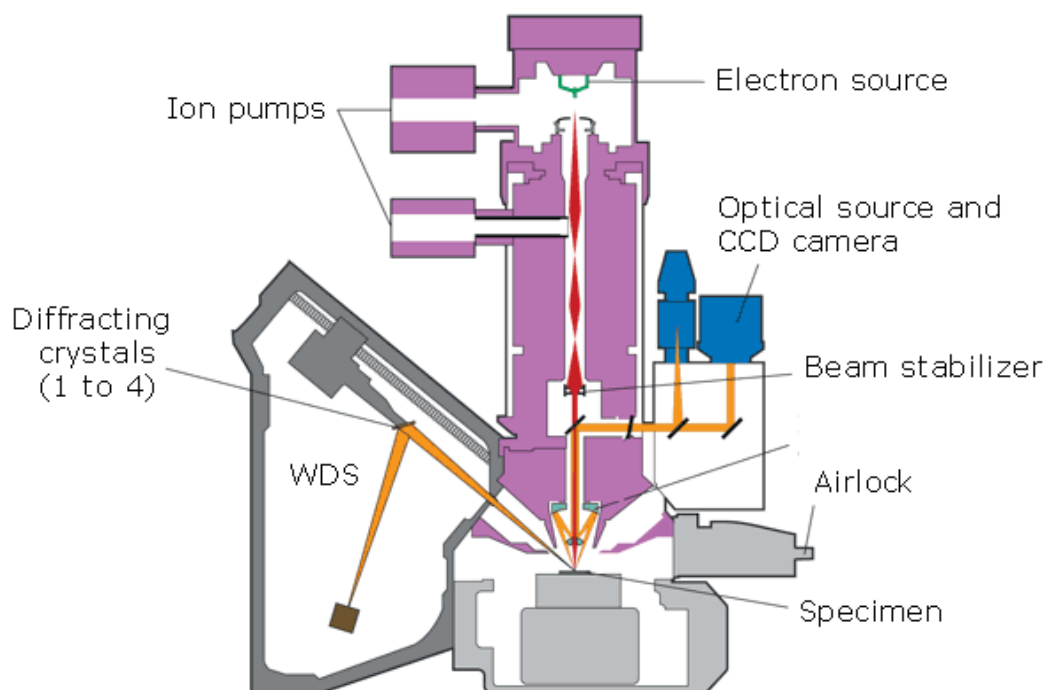
A EDS, também conhecida como Espectroscopia de Raios-X de Energia Dispersiva, é um método de análise química que emprega raios-X para identificar a constituição química da superfície da amostra. Com a EDS, é possível identificar a presença de elementos específicos em diferentes fases da amostra, o que pode fornecer informações sobre a distribuição de elementos nas diferentes regiões da amostra(GIRÃO; CAPUTO; FERRO, 2017).

Para realizar a técnica de EDS, é necessário acoplar um detector de EDS ao microscópio eletrônico de varredura (MEV). O detector de EDS é composto por um cristal que converte a radiação X em sinais elétricos, amplificados e digitalizados para análise.

A amostra é irradiada com um feixe de elétrons de alta energia do MEV, que interagem com os átomos da amostra, gerando radiação X característica. A radiação X é detectada pelo detector de EDS, que converte a radiação em sinais elétricos para análise.

A partir dos dados obtidos pelo detector de EDS, é possível determinar a composição química da amostra, identificando os elementos químicos presentes e suas concentrações relativas. A técnica é amplamente utilizada em diversas áreas da ciência e da tecnologia, incluindo a metalurgia, a ciência dos materiais, a biologia e a geologia.

Figura 7 – Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)



Site: <https://www.cameca.com.br/products/epma/epma-introduce> acessado em 15/05/2023 às 14h:26min

A análise térmica é uma técnica que permite avaliar as propriedades térmicas e a estabilidade de ligas metálicas. Dentre os métodos de investigação térmica, sobressaem-se

a análise diferencial térmica (DTA), a termogravimetria (TGA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC). Essas técnicas podem ser utilizadas para avaliar a estabilidade térmica da liga, a presença de fases metastáveis e outras características importantes (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

A técnica de TGA é baseada na medição da variação de massa de uma amostra enquanto ela é submetida a um programa controlado de aquecimento ou resfriamento.

Para realizar a técnica de TGA, é necessário um equipamento chamado termobalança, que consiste em uma célula de amostra e um sistema de aquecimento ou resfriamento controlado. A amostra é colocada na célula de amostra e a variação de massa é medida enquanto a amostra é aquecida ou resfriada.

A partir dos dados obtidos pela termobalança, é possível determinar a estabilidade térmica da amostra, identificando as temperaturas de decomposição, fusão ou sublimação. Além disso, a técnica de TGA pode ser usada para determinar a composição da amostra, identificando a presença de materiais orgânicos ou inorgânicos por meio da análise das curvas de decomposição.

Figura 8 – Equipamento para análise Termogravimétrica (TGA)



Site https://gravimeta.pt/produto/tga-analise-termogravimetrica-tga_/ acessado em 15/05/2023 às 14h:28min

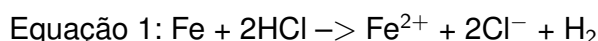
1.3 Método de Fry clássico e modificado

O método clássico de ataque químico para revelação de numeração adulterada de chassi é uma técnica amplamente utilizada pela polícia e pelas autoridades de investigação para identificar chassis adulterados. Esse método envolve a aplicação de um ácido sobre a superfície do chassi, que irá corroer as áreas onde a numeração foi alterada e revelar a numeração original(LIMA et al., 2020).

A seleção do reagente a ser usado depende da composição química e da microestrutura do material a ser examinado. De acordo com informações encontradas na literatura,

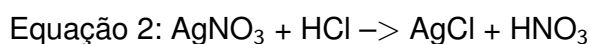
o reagente Fry, que consiste em uma mistura de 90g de Cloreto de Cobre (II) (CuCl_2), 120 ml de ácido clorídrico (HCl) e 100 ml de Água (H_2O), é amplamente empregado para revelar numerações em chapas de aço, principalmente devido à sua alta taxa de sucesso.(GAUDENCIO; LIMA, 2018)

Uma das variações mais comuns desse método é o uso de ácido clorídrico diluído em água. O ácido é aplicado com um pincel ou uma seringa sobre a área suspeita do chassi e deixado agir por alguns minutos. Em seguida, a área é lavada com água para remover o excesso de ácido e as áreas corroídas são examinadas para identificar a numeração original(FERREIRA; PINTO; NUNES, 2019).



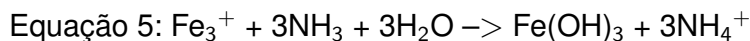
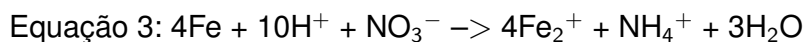
Conforme a equação 1, o ácido clorídrico diluído ou concentrado dissolvem o ferro da estrutura metálica do veículo formando sais de ferro (II) e liberando hidrogênio. Podemos observar na equação 1 a mudança do estado de oxidação acompanhada por troca de elétrons entre os reagentes caracterizando assim a reação de óxido redução ou reação redox.

Outra variação desse método é o uso de uma solução de nitrato de prata em conjunto com o ácido clorídrico diluído. Nesse caso, o ácido clorídrico é aplicado primeiro para corroer a camada superficial do chassi, seguido pela aplicação da solução de nitrato de prata, que reage com o metal exposto e revela a numeração original(FERREIRA; PINTO; NUNES, 2019).



O precipitado de cloreto de prata em cor branca se deposita na área de deformação plástica revelando a numeração original.(VOGEL, 1981)

Uma terceira variação desse método é o uso de ácido nítrico em conjunto com cloreto de ferro. Nesse caso, o ácido nítrico é aplicado primeiro para corroer a camada superficial do chassi, seguido pela aplicação da solução de cloreto de ferro, que reage com o metal exposto e revela a numeração original(FERREIRA; PINTO; NUNES, 2019).



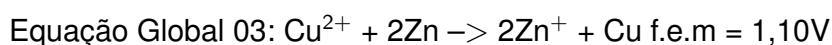
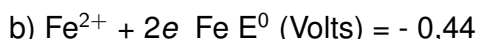
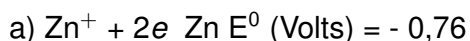
Embora o método clássico de ataque químico seja uma técnica eficaz para revelar numerações adulteradas de chassi, é importante ressaltar que o manuseio de ácidos e outras soluções químicas requer cuidado e conhecimento técnico. Além disso, o processo de corrosão pode danificar o chassi, o que pode comprometer a integridade estrutural do veículo. Por esse motivo, é importante que a técnica seja realizada por profissionais treinados e com equipamentos adequados para minimizar os riscos e garantir a eficácia da técnica(LIMA et al., 2020).

A reação de oxidação do ferro e/ou do zinco, metais mais comuns nas ligas metálicas das estruturas veiculares, e redução do cobre é uma reação de transferência de elétrons que ocorre em sistemas químicos.(GUðMUNDSSON; BÄCKVALL, 2020)

Nessa reação, o ferro e/ou o zinco sofrem oxidação, ou seja, perdem elétrons, enquanto o cobre sofre redução, ganhando elétrons.(VOGEL, 1981)

Em termos químicos, a equação dessa reação é:

Semi reações:



Conforme os valores de potencial padrão (E^0), de eletrodos de metal a 25°C se pode calcular a força motriz (f.e.m) da célula pela diferença dos potenciais e com isso prever a tendência de passar para o estado iônico e vice-versa. Nesse sentido se prevê que ligas metálicas mais ricas em zinco mostram uma maior facilidade em revelar a estampagem original utilizando a técnica convencional usando o reagente fry convencional.(VOGEL, 1981)

O resultado esperado é a criação de um contraste visível, ocasionado pela reflexão ou dispersão diferencial da luz nas zonas de tensão residual, tornando possível a revelação da marcação original (LIMA et al., 2020).

Preliminarmente ao processo de ataque químico a superfície é preparada utilizando-se de lixa e eventualmente abrasivos grosseiros e até mesmo o aquecimento usando um maçarico e posterior polimento com abrasivos finos.

Posteriormente o reagente é aplicado na região adulterada, repetindo-se o processo por várias vezes e sempre inspecionando a superfície já que é comum diferentes partes da sequência numérica serem reveladas em tempos diferentes e/ou desaparecerem logo após se tornarem visíveis(FERREIRA; PINTO; NUNES, 2019).

bloqueada



1.4 Impactos financeiros com o uso do método convencional

A revelação com o Fry é um método amplamente utilizado na área de química analítica para detectar os cátions metálicos em solução.(KUPPUSWAMY, 2011)

No entanto, este método pode apresentar algumas desvantagens, como o alto consumo de reagentes.

O gasto de reagentes utilizando este método é um fator crítico, pois pode levar a um aumento do impacto ambiental e dos custos operacionais.(BARBOSA; MOL; BARROS, 2020)

Além disso, alguns reagentes, como o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico, são considerados perigosos e requerem o manuseio adequado e o descarte correto após o uso.(BARBOSA; MOL; BARROS, 2020)

Para reduzir o gasto de reagentes, alguns pesquisadores têm trabalhado no desenvolvimento de novas técnicas e estratégias.

Embora a revelação com o Fry seja um método amplamente utilizado na química analítica, o seu alto consumo de reagentes pode ser uma limitação para sua aplicação em alguns casos.(FORTINI et al., 2016)

A seção de identificação veicular da Polícia Civil do Distrito Federal utiliza anualmente, em média, 8L de reagente fry impactando financeiramente algo em torno de R\$ 3.500,00 no orçamento.

1.5 Impactos ambientais e ocupacionais do uso do método convencional de revelação

A técnica convencional de revelação de numeração de chassis adulterados por meio de ataque ácido tem sido largamente utilizada em investigações criminais em todo o mundo. Entretanto, apesar dos benefícios forenses, essa técnica também pode causar impactos ambientais e ocupacionais significativos(LIMA et al., 2020).

Os produtos químicos utilizados no processo de ataque ácido são altamente corrosivos e tóxicos, podendo causar danos à saúde dos operadores e contaminação ambiental. Alguns dos produtos químicos utilizados incluem ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico, os quais são altamente corrosivos e podem causar queimaduras graves em contato com a pele(GAUDENCIO; LIMA, 2018).

Os resíduos gerados no processo de ataque ácido, como água contaminada, produtos químicos e metais pesados, precisam ser tratados adequadamente para evitar a contaminação do solo e das águas subterrâneas. A falta de tratamento adequado pode resultar em poluição ambiental, danos à flora e fauna locais, além de prejudicar a qualidade da água.

Além dos impactos ambientais, os trabalhadores que manuseiam os produtos químicos utilizados na técnica de ataque ácido também estão expostos a riscos ocupacionais. A exposição prolongada aos produtos químicos pode causar problemas de saúde, como irritação da pele, problemas respiratórios, danos aos olhos e até mesmo intoxicação.

Para reduzir os impactos ambientais e ocupacionais do uso convencional de ataque ácido na revelação de numeração de chassis adulterados, tem sido proposta a utilização de técnicas alternativas, como a visualização magnética e a fluorescência. Essas técnicas

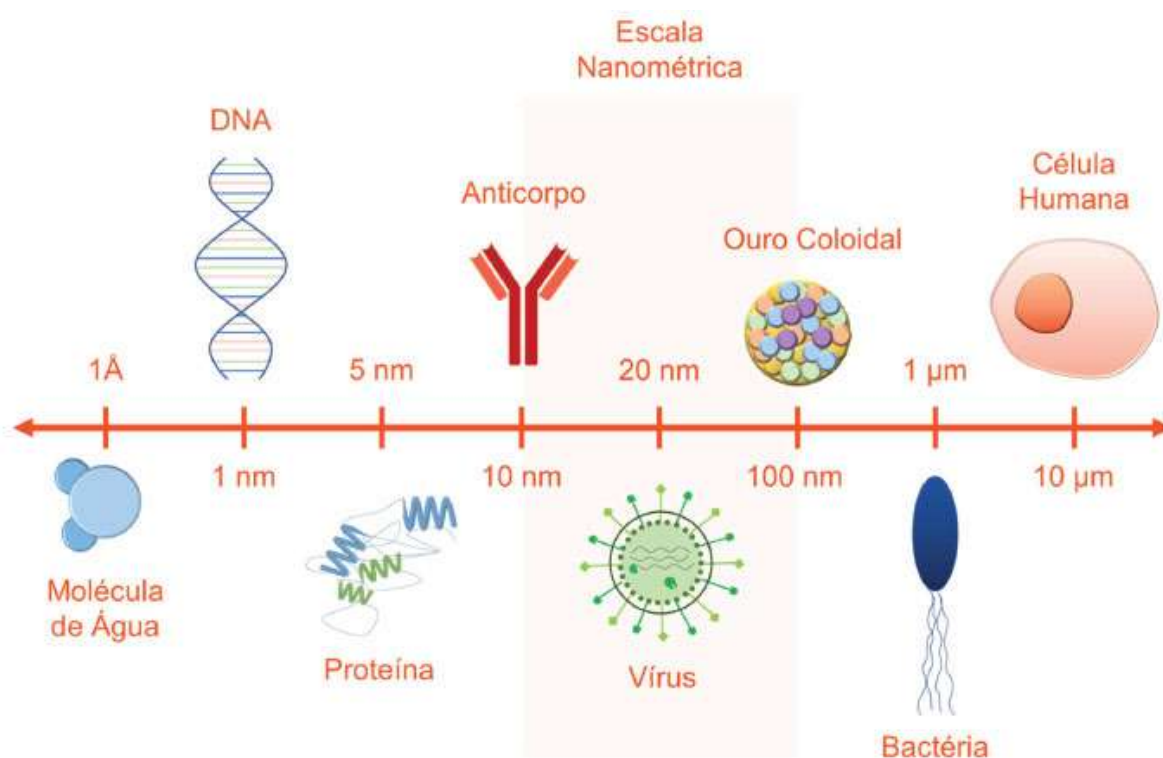
utilizam materiais menos tóxicos e não geram resíduos químicos, reduzindo os riscos para o meio ambiente e para a saúde dos operadores (UYSAL; MERCAN; UZUN, 2020).

Em resumo, a técnica convencional de revelação de numeração de chassis adulterados através do ataque ácido pode causar impactos ambientais e ocupacionais significativos. A utilização de técnicas alternativas menos tóxicas que geram menos resíduos químicos pode ser uma alternativa mais segura e sustentável.

1.6 Nanomateriais Poliméricos

Os nanomateriais poliméricos são materiais com dimensões na escala nanométrica, apresentando propriedades físicas e químicas distintas em relação aos materiais macro-métricos. Dentre as diversas classes de nanomateriais poliméricos existentes, destacam-se (CRUCHO; BARROS, 2017):

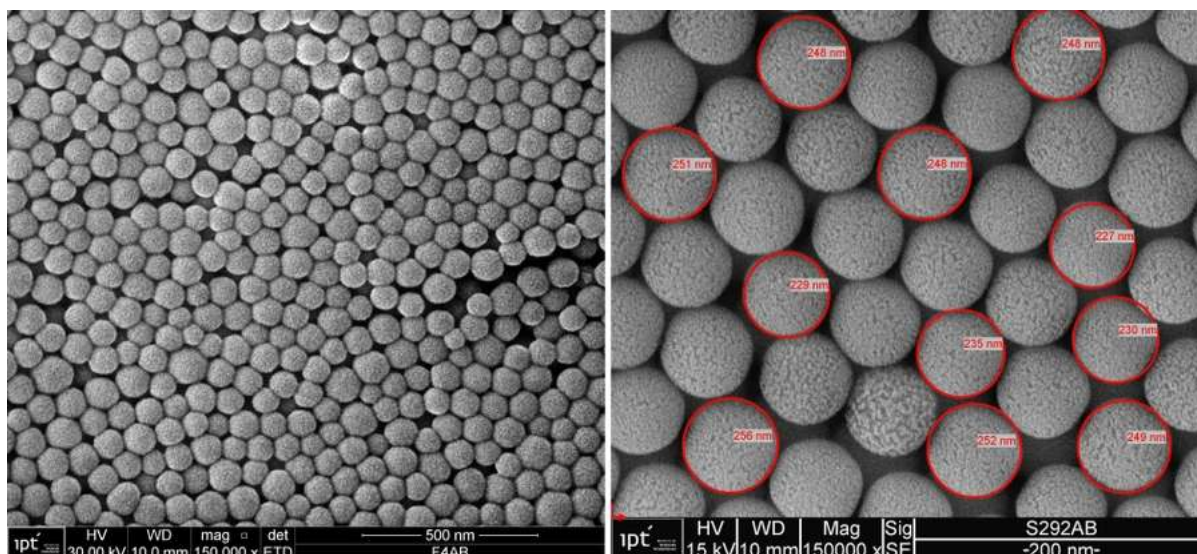
Figura 10 – Escala comparativa com inclusão dos nanomateriais



Site https://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=8037 acessado em 15/05/2023 às 14h:36min

Nanopartículas poliméricas: São partículas com dimensões na escala nanométrica, produzidas a partir de polímeros. As nanopartículas poliméricas apresentam diversas propriedades, como alta área superficial, alta relação área/volume, alta solubilidade em solventes polares e estabilidade coloidal. Essas propriedades conferem às nanopartículas poliméricas diversas aplicações, como em sistemas de liberação de fármacos, diagnóstico de doenças, cosméticos, dentre outros. (HALDORAI; SHIM, 2013)

Figura 11 – Nanopartículas de sílica funcionalizadas com moléculas hidrofílicas, produzidas em laboratório



Site https://www.ipt.br/solucoes/290-nanotecnologia_associada_a_corrosao_e_protecao.htm acessado em 21/05/2023 às 20h:04min

As nanopartículas poliméricas podem ser produzidas por diferentes técnicas, como emulsificação, precipitação, polimerização em emulsão, entre outras. A seleção da metodologia de fabricação é baseada nas características específicas desejadas para as nanopartículas de polímero.

Os filmes poliméricos:

Também chamados de nanofilmes, são finas camadas de polímero com espessuras que variam de algumas dezenas a algumas centenas de nanômetros.

Esses nanofilmes podem ser produzidos por diferentes técnicas, como *spin coating*, deposição por evaporação, *dip coating*, entre outras. Os nanofilmes poliméricos apresentam propriedades únicas, como alta relação área/volume, alta superfície específica e propriedades mecânicas, ópticas e elétricas distintas em relação aos filmes convencionais.

Figura 12 – Amostras dos filmes de amido (incolores)



(Marina Rodrigues Campagner et al., 2014)

Os nanofilmes poliméricos apresentam diversas aplicações, como em dispositivos optoeletrônicos, sensores, células solares, baterias, entre outros. Por exemplo, o uso de nanofilmes poliméricos em células solares tem sido objeto de intensa pesquisa, devido à possibilidade de se obter eficiências energéticas superiores em relação às células solares convencionais.

Nanofibras poliméricas:

São fibras com diâmetro na escala nanométrica, produzidas a partir de polímeros. As nanofibras poliméricas apresentam elevada relação superfície/volume e alta porosidade, o que confere propriedades como alta capacidade de absorção e alta eficiência na filtração de fluidos.

Figura 13 – Exemplo de nanofibra polimérica

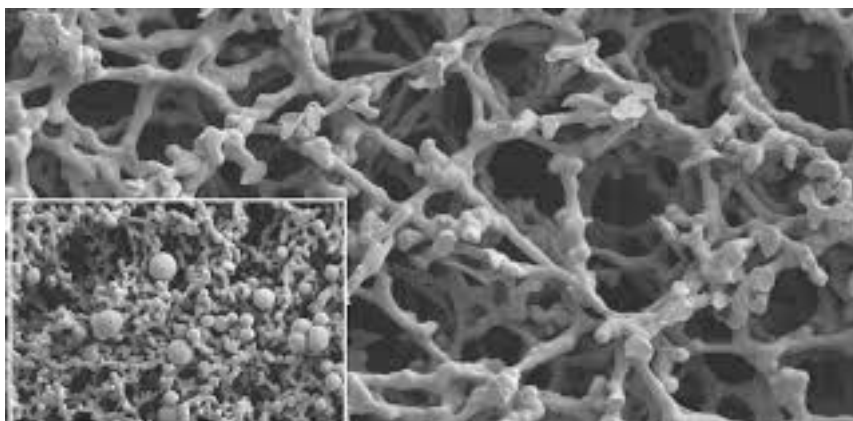


Site <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/725950/fig4/> acessado em 15/05/2023 às 15:00h

Nanocompósitos poliméricos: são materiais compostos por uma matriz polimérica e nanofillers, como nanopartículas inorgânicas ou nanofibras. Os nanocompósitos poliméricos apresentam propriedades aprimoradas em relação aos polímeros puros, como maior resistência mecânica, resistência à abrasão, dentre outras.

Micelas poliméricas: são agregados coloidais com dimensões na escala nanométrica, formados a partir de polímeros anfifílicos. As micelas poliméricas possuem diversas aplicações, como em sistemas de liberação de fármacos e na nanotecnologia ambiental.

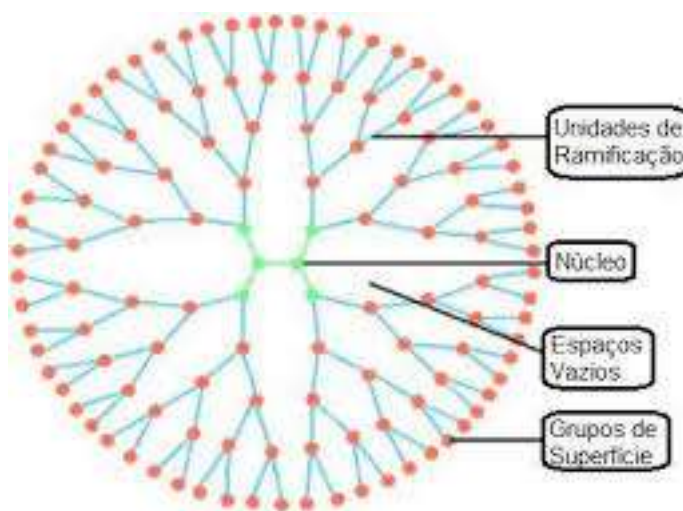
Figura 14 – Exemplo de micelas poliméricas



Site <https://www.sbpmat.org.br/en/artigo-em-destaque-poliestireno-de-poluidor-a-remediador-ambiental/nanoespumas/> acessado em 15/05/2023 às 15h:02min

Dendrímeros: são macromoléculas com arquitetura ramificada, com dimensões na escala nanométrica. Os dendrímeros apresentam alta uniformidade estrutural, conferindo propriedades únicas, como alta solubilidade e capacidade de encapsulamento. (REINOLD, 2011)

Figura 15 – Exemplo de dendrímeros



(Erich Reinold, 2011)

Polímeros auto-organizáveis: são materiais que se organizam espontaneamente na escala nanométrica, a partir de interações não-covalentes, como forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio. Os polímeros auto-organizáveis apresentam diversas aplicações, como em dispositivos optoeletrônicos e em materiais para a regeneração de tecidos (PENG et al., 2015).

Figura 16 – Plástico capaz de auto regenerar



Site <https://meiobit.com/arquivo/278846/universidade-illinois-pesquisa-plastico-auto-regenerativo-sem-catalizados-temperatura-ambiente/> acessado em 15/05/2023 às 15h:20min

Os nanomateriais poliméricos apresentam uma vasta gama de propriedades e aplicações, e têm sido objeto de intensa pesquisa nas últimas décadas, visando aprimorar suas características e ampliar seu leque de aplicações(KULKARNI; RAO, 2013).

Podemos exemplificar o biopolímero derivado da quitina, extraído principalmente da casca de crustáceos como camarão, lagosta e caranguejo. É um material biocompatível, biodegradável com propriedades antimicrobianas e anti-inflamatórias, tornando-se um biomaterial promissor na área médica e tem sido amplamente estudado como um biomaterial na metalurgia, devido a sua biocompatibilidade(TOADER et al., 2021).

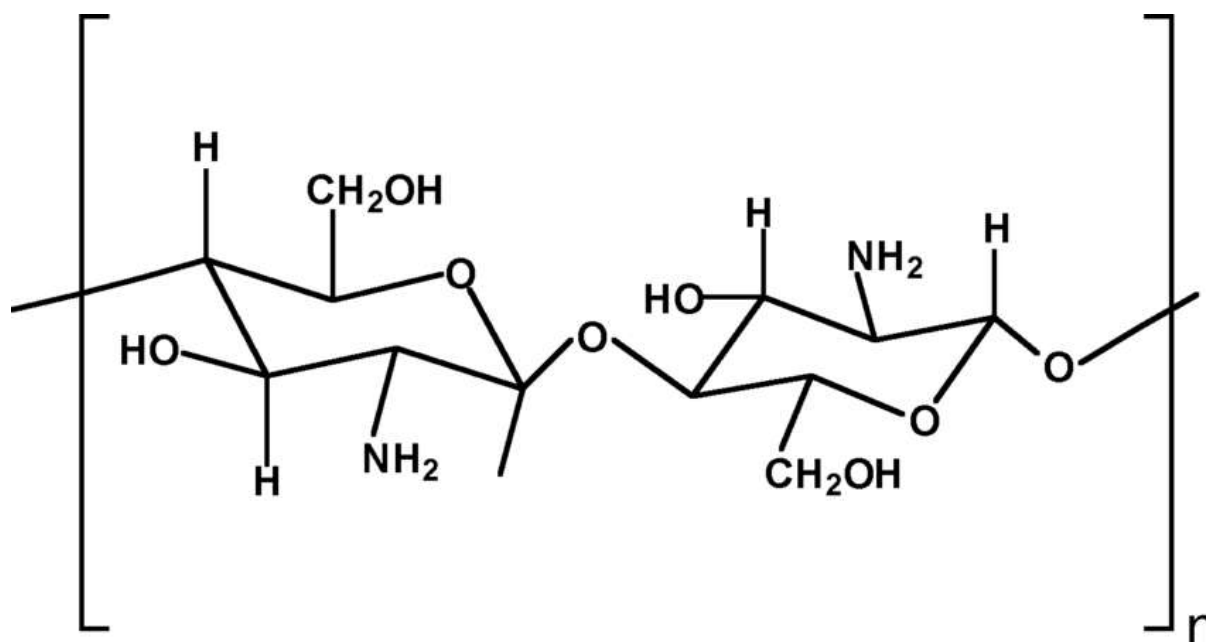
Polímeros podem ser usados em aplicações metalúrgicas, como revestimentos e compostos, para melhorar a resistência à corrosão e a durabilidade dos materiais. O uso do polímero também pode ajudar a reduzir o impacto ambiental da metalurgia, uma vez que é um biomaterial natural e renovável(FEN et al., 2015).

Polímeros podem apresentar características interessantes para a produção de nanomateriais, tais como biodegradabilidade, biocompatibilidade, baixa toxicidade e facilidade de funcionalização. Além disso, são facilmente manipuláveis, podendo ser transformados em diferentes formas, como filmes, membranas, microesferas e nanopartículas(BHATIA et al., 2022).

O biopolímero consegue formar filmes finos de alta qualidade, que podem ser depositados em superfícies metálicas para fornecer resistência à corrosão ou outras aplicabilidades como a apresentada nesse trabalho(JAYARAMUDU et al., 2019).

Polímeros podem ser utilizados como agentes de encapsulação em sistemas de liberação controlada de fármacos, proteínas e outras moléculas bioativas. As nanopartículas polímeros conseguem proteger essas moléculas durante o transporte pelo organismo, permitindo uma liberação controlada e prolongada(ZARANDONA et al., 2021).

Figura 17 – Exemplo de estrutura química do polimérico quitosana



(Carolina Almeida, 2018)

A utilização de polímeros na fabricação de nanomateriais tem sido amplamente estudado, e apresenta grande potencial para o desenvolvimento de novos produtos e tecnologias em diversas áreas.(PRAMANIK et al., 2014)

Uma das principais vantagens do uso de polímeros contendo cobre é a sua capacidade de reagir seletivamente com metais, especialmente com o ferro e suas ligas. Isso permite que eles sejam aplicados em superfícies metálicas suspeitas, facilitando a revelação de adulterações ou modificações não autorizadas. Além disso, esses polímeros possuem propriedades de aderência e durabilidade, garantindo uma aplicação eficiente e resultados confiáveis.

Com avanços contínuos na pesquisa e desenvolvimento de polímeros contendo cobre, espera-se que essa tecnologia se torne cada vez mais refinada e amplamente adotada no futuro. Novas formulações e composições poderão ser exploradas para melhorar a sensibilidade e seletividade desses polímeros, permitindo a identificação precisa de adulterações em superfícies metálicas.(ALMEIDA, 2018)

Além disso, a aplicação de técnicas avançadas de análise e detecção, como espectroscopia e microscopia, em conjunto com os polímeros contendo cobre, tem o potencial de aprimorar ainda mais a revelação de superfícies metálicas adulteradas, possibilitando uma inspeção mais precisa e eficiente.

À medida que os desafios relacionados à autenticidade e segurança de produtos continuam a crescer, a utilização de polímeros contendo cobre na revelação de superfícies metálicas adulteradas se apresenta como uma solução promissora.

Com o contínuo progresso científico e tecnológico, podemos antecipar um futuro onde esses polímeros desempenharão um papel fundamental na proteção contra fraudes e na garantia da qualidade em diferentes indústrias.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Um estudo preliminar usando uma matriz polimérica para liberação de íons metálicos para revelar superfície adulterada.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolvimento da matriz polimérica;
- Identificação das diferentes ligas metálicas
- Avaliação do comportamento das diferentes ligas metálicas usando a matriz polimérica;
- Estudo da cinética de liberação da matriz polimérica bem como a sua estabilidade térmica;
- Efetuar testes comparativos utilizando o filme polimérico e o reagente fry para revelação de NIVs ocultos por lixamento e adulteração.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Polímero em pó de baixo peso molecular

Ácido acético glacial da VETEC com pureza de 99,7%

Cloreto de Cobre II di-hidratado da Aldrich chemistry

Glycerol da Molecular Sigma biology

Água ultra pura tipo I

Ácido clorídrico PA, Sigma

3.2 Equipamentos

Balança analítica Shimadzu AY220

Espectrofotômetro Hitachi U - 3900H

Analizador térmico simultâneo Tga/dsc Netzsch STA 449 F3

Espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) Agilent, modelo: Cary 630 FTIR.

Raio-X de Fluorescência da Thermo Fisher Scientific XL2 800

Paquímetro digital - ZAAS Precision

Dessecador

Capela de exaustão

Cubetas de 3,5mL

Estufa de secagem

3.3 Descrição das amostras usadas

Os veículos se encontravam depositados na Comissão Permanente de Alienação da Polícia Civil do Distrito Federal – CPA para destruição visto o exaurimento do processo de persecução penal associado a cada corpo de delito em questão.

As placas foram recortadas, contando com o apoio do Corpo de Bombeiros Militar do Distrito Federal – CBMDF e da Divisão de Transportes da Polícia Civil do Distrito Federal – DITRAN/PCDF.

3.4 Critérios de inclusão e exclusão das amostras

Todos os veículos tinham os seus NIV's com liga metálica original, sendo que de acordo com laudo pericial bem como laudo de vistoria, em oito veículos houve a remoção, em prática criminosa, do NIV primariamente estampado na fábrica e enxertado outro NIV.

Em apenas um veículo houve a retirada do NIV original e estampado diretamente na estrutura metálica do veículo, também em ação criminosa.

Para otimização da pesquisa, a estrutura metálica de 15 veículos de diferentes marcas e modelos foi recortada na região de estampagem do NIV, ou comumente chamado de chassi.

As placas de testes utilizadas compunham a estrutura metálica dos veículos da Mitsubishi Motors do Brasil (MMCB), General Motors (GM), Fiat e a Volkswagen (VW).

Compreender a composição e estrutura do metal foi fundamental para projetar materiais com propriedades desejadas para as aplicações específicas.

Tabela 1 – Veículos cedidos pela CPA

Identificação do Veículo	Marca/Modelo
1	GM/CHEVETTE SE
2	FORD/KA
3	GM/CHEVETTE JUNIOR
4	VW/KOMBI
5	VW/GOL CL
6	GM/CHEVETTE
7	VW/SANTANA
8	FIAT/UNO
9	MMC/L 200 TRITON
10	GM/CHEVETTE
11	VW/GOL
12	GM/KADETT GL
14	VW/BRASILIA
15	FORD/ESCORT
16	VW/GOL

Autoria própria

Figura 18 – Placas metálicas recortadas



Autoria própria

3.5 Estudo da estrutura da liga metálica da área de estampagem do NIV

3.5.1 Fluorescência de Raio-X

Buscou-se através técnica obter informações sobre a composição química da amostra, como a presença de elementos metálicos e não metálicos bem como sua concentração.

A superfície das placas foi limpa utilizando uma escova de aço inoxidável nas dimensões (26.5 x 4.5 x 3.2) cm, e posteriormente submetidas a leitura a uma temperatura entre 18°C e 24°C e umidade relativa entre 40% e 60%, em sala de leitura limpa e livre de poeira.

Certificou-se que o equipamento de fluorescência de raio-X estivesse devidamente ligado e calibrado conforme as instruções do fabricante e na sequência a chapa metálica foi colocada em uma plataforma adequada para análise

Os dados foram coletados no equipamento de fluorescência de raio-X da Thermo Fisher Scientific XL2 800, instalado na Seção de Merceologia da Polícia Civil do Distrito Federal.

bloqueada



bloqueada



Após preparados os filmes poliméricos e certificando que os mesmos estivessem secos, o equipamento de análise termogravimétrica foi ligado e devidamente calibrado conforme as instruções do fabricante.

Pesou-se uma quantidade de filme polimérico e acondicionou-se em uma cápsula e a mesma foi inserida no equipamento garantindo que a mesma estivesse devidamente posicionada e em contato com o sensor de temperatura. Selecionou-se o programa de aquecimento adequado considerando a faixa de temperatura de 30°C a 900°C a uma taxa de aquecimento de 20°C/min.

Os dados obtidos foram exportados para o software de análise do equipamento apresentando as temperaturas de início e fim dos eventos de degradação térmica.

3.5.5 Cinética de liberação

Após preparados os filmes poliméricos e certificando que os mesmos estivessem secos, o equipamento de espectroscopia de UV - visível foi ligado e devidamente calibrado conforme as instruções do fabricante com comprimento de onda inicial: 400,00 nm, comprimento de onda final: 200,00 nm e a absorção aconteceu em aproximadamente 280 nm.

A solução de liberação adequada para o estudo contendo o composto foi preparada e através dela construída curva de calibração de 0 a 6×10^{-4} mol/L.

Uma massa conhecida do filme foi inserida na cubeta com volume fixo de 3 mL de solução ácida e em um tempo pré-determinado e registradas as respectivas absorbâncias em função do tempo.

3.6 Testes de revelação da estampagem adulterada do NIV

Foram selecionadas oito placas considerando o seu estado de preservação da superfície bem como a espessura para serem lixadas e algumas adulteradas.

Os lixamentos variaram de 7% a 56% de desgaste da superfície metálica utilizando a lixa de número 36 e posteriormente número 80 , considerando a necessidade de ocultar a numeração original.

As demais placas as quais não constam a tabela 2 não tiveram suas espessuras aferidas.

Tabela 2 – Descrição da aferição de espessura das placas antes e pós lixamento usando um paquímetro digital da marca ZAAS precision

ID da placa	Espessura original	Espessura final	Diferença %
1	1,11	0,97	13

bloqueada



bloqueada



bloqueada



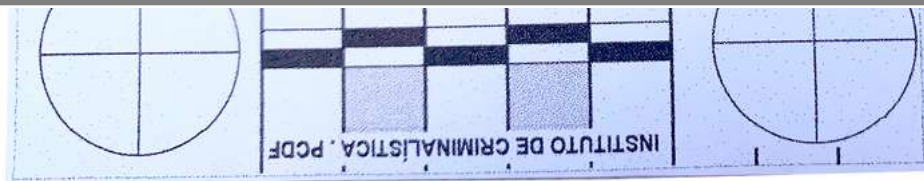
Autoria própria

bloqueada



Autoria própria

bloqueada



Autoria própria

bloqueada



bloqueada



Autoria própria

Figura 34 – Imagem fotográfica da placa NIV 16 livada

bloqueada



3.6.1 Testes com as placas 09 e 06 utilizando o filme polimérico contendo cobre em comparação com a revelação usando o reagente fry

As placas foram divididas em três partes sendo

- Uma parte submetida a pincelamento com ácido clorídrico 50% e posteriormente deposição do filme polimérico contendo cobre.
- Uma submetida a pincelamento com ácido clorídrico 50% e estabelecido o controle.

bloqueada



bloqueada

O procedimento foi interrompido até a visualização da revelação da numeração original preservada na zona de deformação plástica.

3.6.2 Testes com as placas 03, 14 e 01 utilizando o filme polimérico contendo cobre em comparação com a revelação usando o reagente fry

Todas as superfícies das placas foram submetidas a pincelamento com ácido clorídrico 50% e posteriormente deposição do filme polimérico contendo cobre, visto que a dimensão do material não permitia uma divisão capaz de visualizar mais de um processo. Todas as superfícies foram protegidas utilizando o Parafilm M, Bemis do fornecedor

Heathrow Scientific. A cada cinco minutos a superfície era inspecionada para acom-

bloqueada

bloqueada



Figura 41 – Imagem fotográfica da placa NIV 01 durante o processo de aplicação do filme polimérico



Autoria própria

O procedimento foi interrompido até a visualização da revelação da numeração original preservada na zona de deformação plástica. Esse tempo variou de 40 min a 2h de observação.

3.6.3 Testes com as placa 08 utilizando o filme polimérico contendo cobre em comparação com a revelação usando o reagente fry

- Uma parte da placa foi submetida ao convencional ataque ácido utilizando o reagente fry.
- Outra parte da placa foi submetida a pincelamento com ácido clorídrico 50%.
- Outra parte foi submetida ao pincelamento com ácido clorídrico 50% e posteriormente deposição do filme polimérico contendo cobre.

Todas as superfícies foram protegidas utilizando o Parafilm M, Bemis do fornecedor Heathrow Scientific.

A cada cinco minutos a superfície era inspecionada para acompanhamento da reação.

bloqueada



bloqueada



bloqueada



bloqueada



bloqueada



A segunda porção da placa de número 07, lado esquerdo, foi tratada com o filme polimérico contendo cobre.

A superfície foi previamente pincelada com ácido clorídrico 50% e posteriormente depositado o filme. A cada cinco minutos a superfície era inspecionada e acompanhado o processo de revelação.

bloqueada



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Fluorescência de Raio-X

Este estudo utilizou a técnica de fluorescência de Raio-X (XRF) para analisar a composição química de uma amostra específica. A amostra foi preparada e colocada em um equipamento de XRF, que emitiu raios-X para a amostra e coletou a fluorescência resultante.

Os resultados da análise por XRF indicaram a abundância dos elementos químicos ferro e zinco na amostra. A concentração de cada elemento foi determinada com base na intensidade da fluorescência correspondente, utilizando curvas de calibração pré-estabelecidas.

Além disso, foram realizadas análises de repetibilidade e precisão do método, que apresentaram resultados satisfatórios, indicando a confiabilidade da técnica de XRF para análise química de amostras.

A identificação e quantificação precisa dos elementos químicos na amostra é de grande importância em diversas áreas, como na análise de materiais arqueológicos, geológicos, em estudos de contaminação ambiental, entre outros.

Portanto, a técnica de XRF pode ser considerada uma ferramenta útil e eficiente para análise química de amostras sólidas, líquidas e gasosas.

Essa composição confere ao material boa resistência a corrosão, facilidade de fabricação e elevadas resistências mecânicas e à fadiga. Requisitos imprescindíveis para aplicação automotiva.

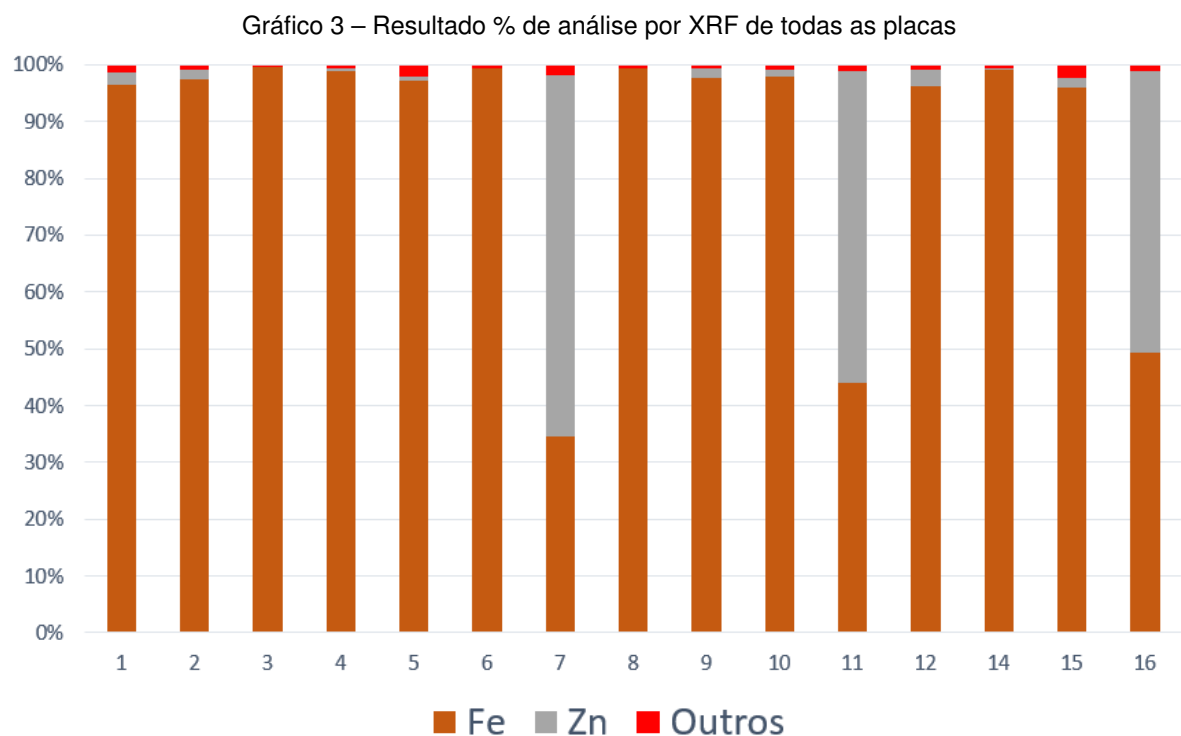
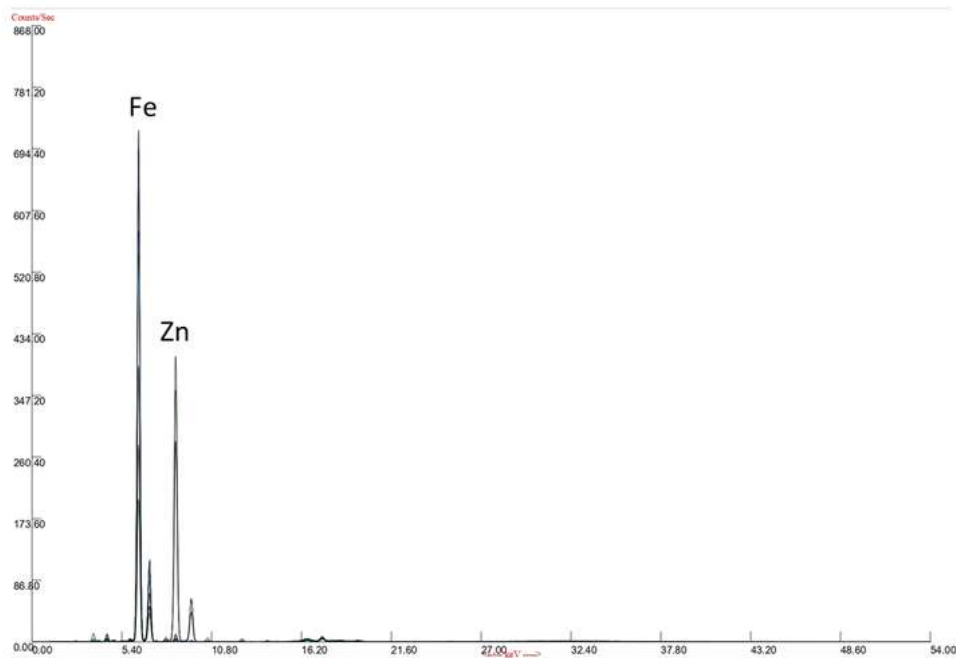


Gráfico 4 – Sobreposição espectral dos resultados de fluorescência de Raio-X



Autoria própria

Os resultados obtidos pela técnica de XRF, segundo o gráfico 1 e 2, ambos indicaram a presença de ferro e zinco na amostra de liga metálica analisada, além de outros elementos químicos. Esses resultados são importantes, pois fornecem informações valiosas sobre a composição da amostra e podem ser úteis para diversas aplicações práticas.

O ferro é um elemento químico amplamente utilizado na indústria, sendo encontrado em diversos tipos de ligas metálicas. Na amostra analisada, a presença de ferro pode estar relacionada com as propriedades mecânicas da liga, como sua dureza e resistência à corrosão.

Já o zinco é um elemento químico utilizado principalmente como revestimento em metais para proteção contra corrosão. Sua presença na amostra pode indicar que a liga foi desenvolvida para ter alta resistência à corrosão, tornando-a adequada para aplicações em ambientes agressivos.

Conforme o gráfico 1, as placas de número 07, 11 e 16 apresentaram um maior percentual de zinco em sua composição comparada às demais.

Além disso, a determinação da concentração de ferro e zinco na amostra pode fornecer informações úteis para controle de qualidade e otimização de processos produtivos bem como analítico, uma vez que a presença desses elementos pode afetar as propriedades da liga metálica.

A importância de se conhecer os elementos químicos presentes na liga interferem diretamente nas velocidades de reação e na qualidade de revelação.

4.2 Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), comum para caracterizar filmes do polímero, mostrou que filmes os de polímero apresentaram características típicas de polissacarídeos, como a presença de bandas de absorção nas regiões do espectro entre $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ e $1150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

A região do espectro de $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ foi atribuída às vibrações de estiramento da ligação O-H e N-H, enquanto a região de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ foi devido a vibrações de estiramento dos grupos C-H.

A banda de absorção em torno de $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ foi devido às vibrações de estiramento da ligação C=O, que é característica do polímero desacetilado.

A região de $1150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ocorreu devido às vibrações de estiramento da ligação C-O-C, que é característica de ligações glicosídicas em polissacarídeos.

A análise dos resultados de FTIR em filmes de polímeros puderam fornecer informações valiosas sobre as propriedades químicas e estruturais.

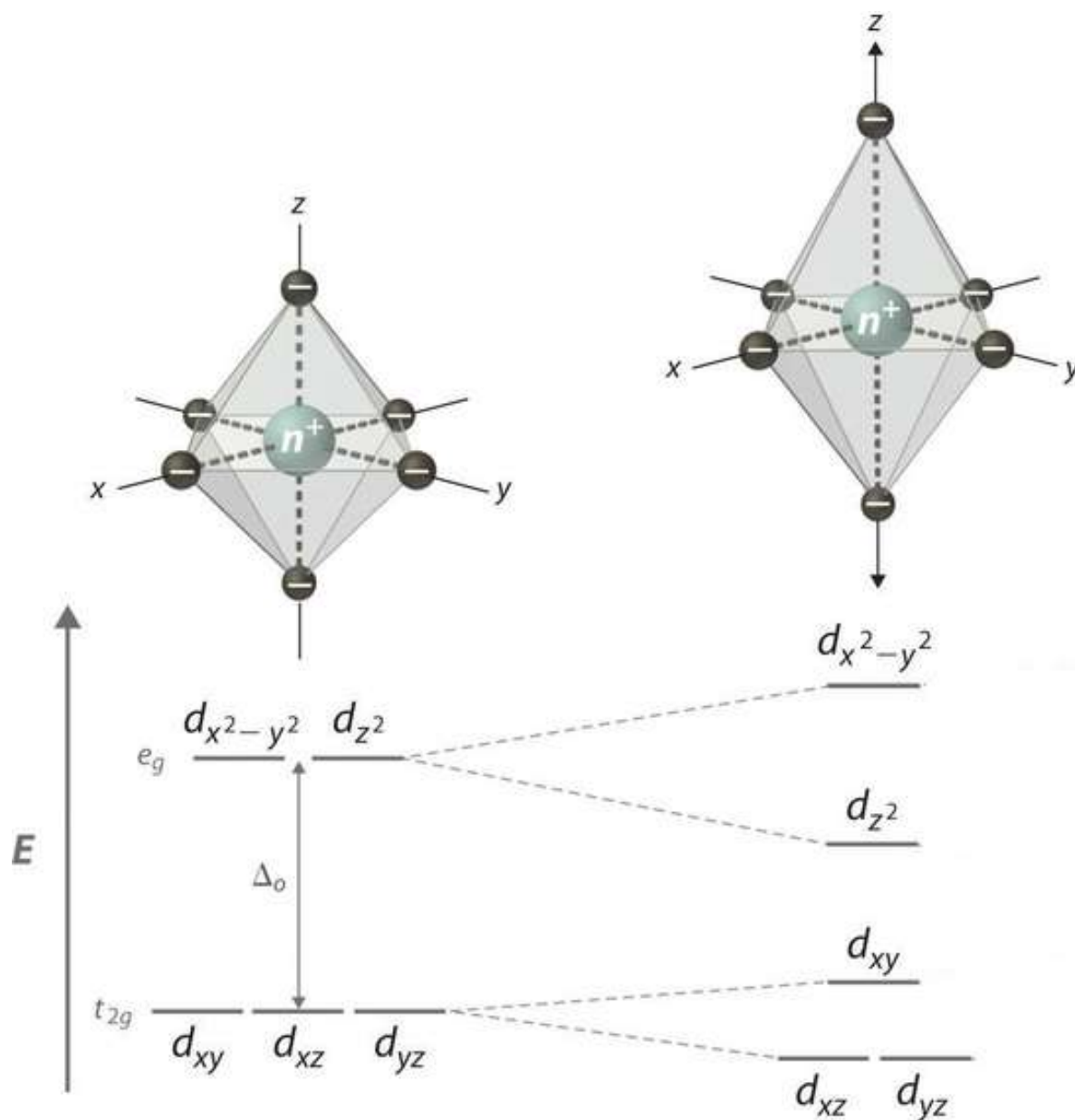
Quando o polímero foi combinado com o metal, cloreto de cobre, a análise por FTIR forneceu informações valiosas sobre a interação entre eles.

Os filmes do polímero contendo cloreto de cobre apresentaram mudanças nos espectros de infravermelho em comparação com o polímero puro. As transformações incluíram deslocamentos de banda e mudanças de intensidade, o que indicou que as interações químicas entre o polímero e o cloreto de cobre estão presentes.

Uma das principais mudanças vista no espectro por FTIR foi a mudança na banda em torno de 1618 cm^{-1} para um valor menor, o que indicou que as ligações amida (peptídicas) foram alteradas devido à formação de coordenados químicos entre o polímero e o cloreto de cobre.

Vale ressaltar que a maioria dos complexos de Cu^{2+} apresenta uma estrutura octaédrica distorcida e são azuis ou verdes. O íon metálico tem configuração eletrônica d^9 , restando apenas um orbital para o que o elétron seja promovido. Nesse sentido se pode observar duas ligações em trans mais longas e quatro ligações mais curtas, conforme a figura 51, o ambiente octaédrico ao redor do íon desencadeia o desdobramento dos orbitais d do cobre em níveis de menor energia, $(t_{2g})^6$ e maior energia $(e_g)^4$ e como o preenchimento do nível e_g não é simétrico ocorre a distorção Jahn Teller.

Figura 48 – Efeito Jahn Teller



Site: https://chem.libretexts.org/Courses/Earlham_College/CHEM_361%3A_Inorganic_Chemistry_%28Watson%29/04%3A_d_Block_Chemistry/4.02%3A_Coordination_Chemistry_II_-_Bonding/4.2.02%3A_Bonding_Theories/4.2.2.01%3A_Crystal_Field_Theory/4.2.2.1.05%3A_Jahn-Teller_Distortions, consultado em 10-08-2023 às 09h37min

Essa quebra de degenerescência dos orbitais e_g e t_{2g} distorce o octaedro tetraedricamente com quatro ligações curtas num arranjo quadrado planar e duas ligações mais longas em trans.

A análise de bandas largas FTIR em filmes do polímero com cloreto de cobre identificaram as diferentes ligações químicas presentes nesses filmes.

Uma das funcionalidades mais interessantes do polímero é sua capacidade de acumular água em sua estrutura polimérica.

A hidratação do polímero depende de sua estrutura molecular, capaz de reter moléculas de água em suas cadeias poliméricas por meio de pontes de hidrogênio.

A associação do polímero com o cloreto de cobre resultou em um material com maior capacidade de acumular água.

O cobre pôde interagir com o polímero, formando ligações coordenadas, que levam a uma maior rigidez da quitina e aumentam a afinidade da estrutura polimérica com a água explicando o alargamento da banda espectral quando a filme polimérico é associada ao cloreto de cobre.

4.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para estudar a degradação térmica do material, no contexto específico do filme polimérico, a qual permitiu a compreensão das propriedades térmicas e comportamento de decomposição.

Houve o aquecimento gradual do material e o registro simultâneo de sua perda de massa em função da temperatura. Durante o aquecimento, o filme polimérico passou por uma série de transformações térmicas, incluindo a perda de água, a degradação da cadeia polimérica e a decomposição de seus componentes.

Foi possível determinar a estabilidade térmica do filme polimérico com e sem o cloreto de cobre, identificando a temperatura de início e fim da decomposição, bem como quantificar a quantidade de resíduo deixado após a decomposição completa e avaliando a influência do cloreto de cobre na degradação térmica da matriz polimérica.

Essas informações foram fundamentais para entender o comportamento do filme em condições de processamento e uso, além de orientar o desenvolvimento de formulações e otimização de propriedades.

bloqueada

4.1. Cinética de liberação de cobre de filme polimérico

A cinética de liberação é um parâmetro importante para a avaliação da eficácia de sistemas de liberação controlada de fármacos ou outros compostos bioativos. Quando se trata de um sistema contendo cobre, sendo um metal com potencial atividade, a avaliação da cinética de liberação se torna ainda mais relevante.

Nesse contexto, o filme polimérico contendo cobre apresentou potencial com um sistema de liberação controlada de cobre para aplicações metalúrgicas. A avaliação da

bloqueada

Crowell, Baker-Lonsdale, etc.) . Abordagens independentes de modelo [fator de diferença].(DASH et al., 2010)

Os resultados da cinética de liberação em filme polimérico contendo cobre indicaram uma liberação controlada e sustentada do metal temporalmente. Isso pode ser vantajoso pois uma liberação rápida e intensa pode levar a efeitos indesejados, enquanto uma liberação muito lenta pode não ser eficaz no processo de revelação.

Na Figura 72, é apresentado o perfil de liberação do filme polimérico contendo CuCl_2 ao longo do tempo em meio aquoso. Observa-se que a liberação ocorre nos primeiros 100

minutos, e depois é estabilizada. O ajuste matemático mostrou uma cinética de pseudo-segunda ordem. O modelo cinético pseudo-segunda ordem, diferentemente do pseudo-primeira ordem assume que a etapa determinante da velocidade compreende o mecanismo de interação do metal com o adsorvente sendo dependentes das interações físico-químicas. No inserto da figura é apresentada a curva analítica para o CuCl_2 .

A cinética do modelo de pseudo-segunda-ordem é descrita pela seguinte equação:

$$1/[A] = kt + 1/[A]^0$$

Nesta equação, $1/[A]$ representa a concentração inversa do reagente A no tempo t, k é a constante cinética da reação, $[A]^0$ é a concentração inicial de A e t é o tempo decorrido desde o início da reação.(DASH et al., 2010)

A partir dessa equação, podemos observar que a taxa de reação depende tanto da concentração inicial de A quanto do tempo decorrido.

Esse tipo de reação é comumente observado em sistemas em que há adsorção de reagentes em uma superfície sólida, onde as concentrações podem ser afetadas por fatores como a superfície específica da partícula sólida ou a concentração de adsorventes.(SOUZA; SOUZA; MORAES, 2015)

Além disso, a cinética de liberação pode ser influenciada por diversos fatores, como meio de liberação, a presença de outros compostos na matriz e o tempo de contato. A compreensão desses fatores pode permitir a otimização da cinética de liberação do cobre, tornando o sistema mais eficaz.(DASH et al., 2010)

Em suma, os resultados da cinética de liberação em filme polimérico contendo cobre indicaram que este sistema pode ser uma estratégia promissora para a liberação controlada e sustentada para fins metalúrgicos.

A otimização da cinética de liberação pode ser importante para a maximização da eficácia de revelação do sistema, o que pode ter aplicações relevantes em diversos contextos, como na indústria metalúrgica e fins forenses.

4.5 Resultado dos testes de revelação da estampagem adulterada no NIV

4.5.1 Testes com as placas 09 e 06 utilizando o filme polimérico contendo cobre em comparação com a revelação usando o reagente fry

O intuito do teste abaixo foi avaliar a eficiência da aplicação do reagente fry frente ao filme polimérico contendo cobre. O resultado mostrou uma maior eficiência na revelação efetuada com a utilização do polímero contendo cobre.

Foram observados alguns Algarismos da placa metálica os quais estavam não visíveis na placa lixada.

Em contrapartida, a revelação como reagente fry não se mostrou tão eficiente revelando apenas um dos algarismos daquela porção da placa.

bloqueada



bloqueada



bloqueada

Vale ressaltar que a placa após lixamento foi remarcada nos primeiros caracteres.

bloqueada



bloqueada

a superfície a qual houve a aplicação com regente try, em que se pode notar a revelação de quatro caracteres. A superfície tratada com o polímero apresentou revelação parcial de quatro caracteres.

bloqueada



bloqueada

O tratamento da superfície direita da placa metálica utilizando o reagente fry se mostrou eficiente na revelação dos seis caracteres.

bloqueada

bloqueada



bloqueada



bloqueada

bloqueada

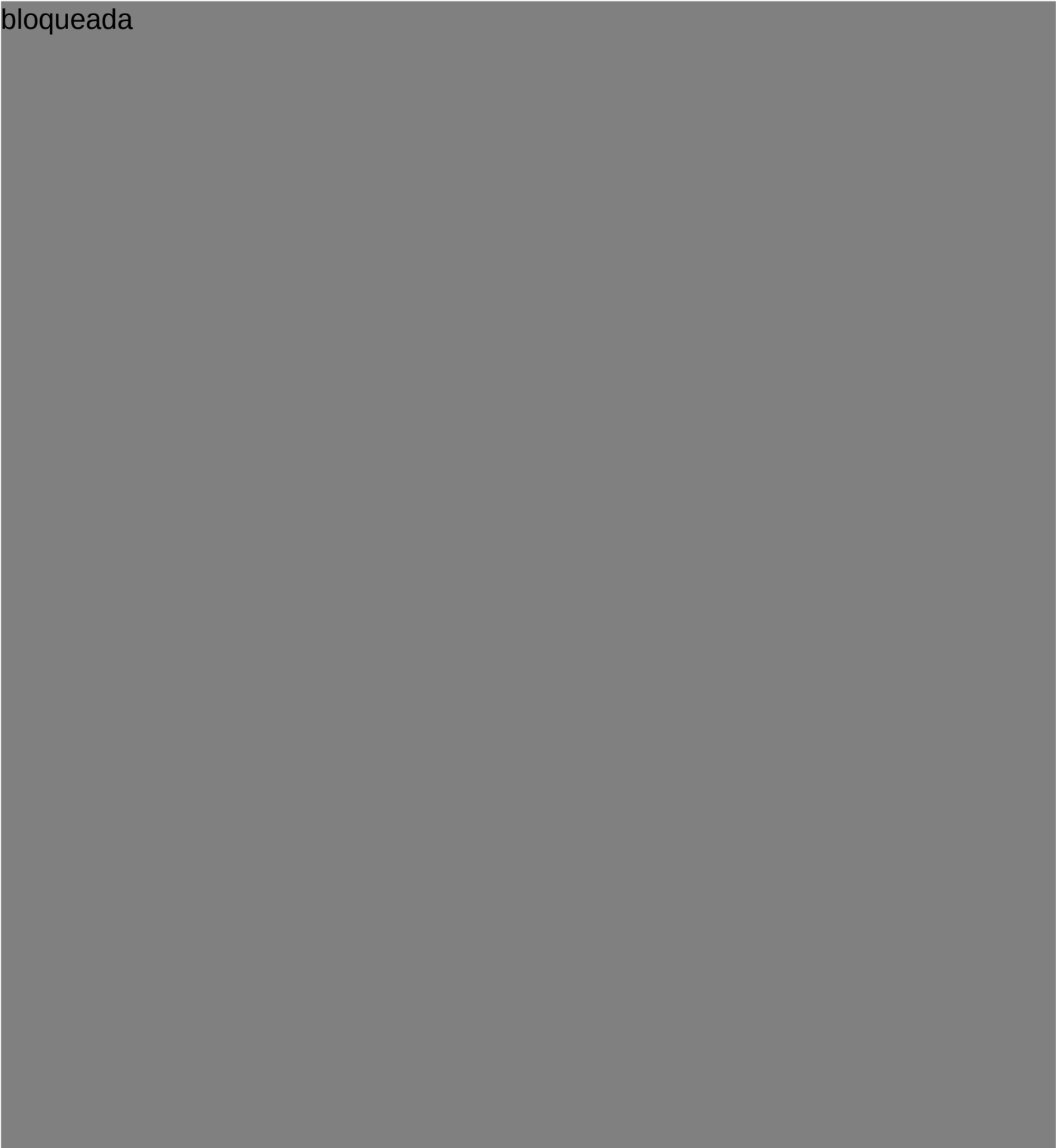


A região direita da placa de número 07 foi tratada com o polímero contendo cobre e revelou de forma nítida dois caracteres e três caracteres de forma parcial.

bloqueada



bloqueada



5 CONCLUSÃO

O presente trabalho trouxe como inovadora a técnica de utilização de polímero contendo cobre para revelação de superfícies metálicas adulteradas considerando os fatores relacionados ao meio ambiente, segurança ocupacional e impactos financeiros.

O método se apresenta como uma alternativa ambientalmente amigável, economicamente viável, segura para os profissionais envolvidos e permite economia de reagentes.

Essa técnica não requer o uso de grandes quantidades de reagentes químicos agressivos, resultando em um impacto ambiental e riscos ocupacionais reduzidos .

No entanto, é importante considerar a correta disposição dos filmes utilizados, a fim de garantir a gestão adequada dos resíduos.

A técnica não requer grandes investimentos em equipamentos especializados tanto para a confecção dos filmes poliméricos como para o processo de aplicação e revelação.

O polímero desenvolvido apresenta propriedades e capacidade de se ligar a metais, mostrando um grande potencial para a detecção de adulterações em diversos setores, como na indústria automotiva, controle fabricação de peças, na indústria bélica envolvendo armamentos; especificamente no combate à falsificação.

É importante ressaltar que os resultados obtidos em testes em placa metálica podem não ser diretamente extrapolados para outros materiais e aplicações dependendo de estudo da liga metálica bem como as aplicações desejadas.

Deve-se considerar as limitações dos resultados obtidos em teste nas placas metálicas e a influência de outros fatores na eficácia do sistema tais como o controle adequado do lixamento da superfície metálica o qual pode ter, em algum momento, comprometido a integridade da zona de deformação plástica.

Referências

- ALMEIDA, C. **PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPONJAS À BASE DE QUITOSANA E POLICAPROLACTONA (PCL)**. 2018. Tese (Doutorado), João Pessoa.
- AYLIKCI, N. K. et al. The investigation of K-shell fluorescence parameters of Zn–Fe alloys with different grain size and microstrain values. v. 46, n. 4, 2017.
- BALDESSIN, C. F.; ALMEIDA NETO, A. F. de. **CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE LIGAS METÁLICAS TERNÁRIAS DE Ni-Co-W DESTINADAS AO REVESTIMENTO ANTICORROSIVO**. In: . [S.l.: s.n.], 2017. l.
- BARBOSA, F. C. L.; MOL, M. P. G.; BARROS, R. T. de V. Minimizing laboratory waste and improving material reuse through chemical waste exchange: Case of a Brazilian institution. v. 38, n. 9, 2020.
- BHATIA, N. et al. Phytochemically stabilized chitosan encapsulated Cu and Ag nanocomposites to remove cefuroxime axetil and pathogens from the environment. v. 212, 2022.
- CÓDIGO de Trânsito Brasileiro - CTB - LEI Nº 9503, DE 23 DE SETEMBRO DE 1997. 1997.
- CÓDIGO Penal brasileiro. 1940. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto-lei/del2848compilado.htm. Acesso em: 16/03/2023.
- CRUCHO, C. I.; BARROS, M. T. **Polymeric nanoparticles**: A study on the preparation variables and characterization methods. 2017.
- DASH, S. et al. Modelagem cinética na liberação de drogas a partir de sistemas controlados de entrega de drogas. v. 67, 2010.
- DE, L.; NUNES, C. **UM ESTUDO SOBRE ADULTERAÇÃO DE SINAIS IDENTIFICADORES DE VEÍCULO AUTOMOTOR**. [S.l.].
- DUARTE, L. D. C. et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. v. 30, n. 2, 2003.
- EMYGDIO, R. **FACULDADE IDOR DE CIÊNCIAS MÉDICAS INSTITUTO DOR DE PESQUISA PROGRAMA DE DOUTORADO**. Rio de Janeiro, 2020. 01 – 67 p.
- FEN, Y. W. et al. Biopolymer-Based Thin Film for Sensor Application. v. 1107, 2015.
- FERREIRA, R. M.; PINTO, A. A.; NUNES, T. S. **CARACTERIZAÇÃO METALOGRAFICA DE AÇOS ATRAVÉS DO ESTUDO DE REAGENTES PARA REVELAÇÃO**. Uberaba, 2019. 1 – 7 p.
- FORTINI, A. et al. Restoration of Obliterated Numbers on 40NiCrMo4 Steel by Etching Method: Metallurgical and Statistical Approaches. **Journal of Forensic Sciences**, v. 61, 2016. ISSN 15564029.
- FURTADO, D. C. **Análise Estrutural de Chassi de Veículos Automotivos**. 2013.

- GAUDENCIO, M.; LIMA, B. **ESTUDO DE TÉCNICAS NÃO DESTRUTIVAS NA RECUPERAÇÃO DE MARCAÇÕES ADULTERADAS EM CHAPAS METÁLICAS**. Rio de Janeiro, 2018. 1 – 108 p.
- GHAFAARI, M. et al. Investigation of Zn-Fe alloy coating. v. 76, n. 1-4, 1993.
- GIRÃO, A. V.; CAPUTO, G.; FERRO, M. C. Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS). v. 75, 2017.
- GUERRA, F. J. D. Técnicas de microscopia óptica. CLXXVII, n. 698, 2004.
- GUÖMUNDSSON, A.; BÄCKVALL, J. E. **On the use of iron in organic chemistry**. 2020.
- HALDORAI, Y.; SHIM, J. J. Multifunctional chitosan-copper oxide hybrid material: Photocatalytic and antibacterial activities. v. 2013, 2013.
- JAYARAMUDU, T. et al. Chitosan capped copper oxide/copper nanoparticles encapsulated microbial resistant nanocomposite films. v. 128, 2019.
- KULKARNI, A. A.; RAO, P. S. Synthesis of polymeric nanomaterials for biomedical applications. In: KULKARNI, A. A.; RAO, P. S. (Ed.). [S.l.: s.n.], 2013.
- KUPPUSWAMY, R. **Metallographic Etching of Aluminium and Its Alloys for Restoration of Obliterated Marks in Forensic Science Practice and Investigations**. Malaysia, 2011. 1 – 24 p. Disponível em: www.intechopen.com.
- LIMA, M. G. et al. Sensitivity analysis of nondestructive magnetic techniques for the restoration of stamped marks on low carbon steel. v. 9, n. 1, p. 162 – 167, 1 2020.
- MOTHÉ, C.; AZEVEDO, A. *Análise Térmica de Materiais*. 2002.
- PENG, H. et al. **Polymeric multifunctional nanomaterials for theranostics**. 2015.
- PRAMANIK, A. et al. A novel drug “copper acetylacetonate” loaded in folic acid-tagged chitosan nanoparticle for efficient cancer cell targeting. v. 22, n. 1, 2014.
- PÚBLICA, C. de Administração do Fórum Brasileiro de S. anuario-2022. v. 16, p. 1 – 516, 2022.
- REINOLD, E. **Síntese, Propriedades e Aplicações de Dendrímeros**. 2011. Tese (Doutorado), Rio de Janeiro.
- SANTOS, V. G. R. C. D.; PEREIRA, V. S. *Análise Estrutural de um Chassi para Veículos de Fabricação Artesanal*. In: . [S.l.: s.n.], 2016.
- SOUZA, F. C. B. de; SOUZA, R. F. B. de; MORAES, A. M. **INCORPORAÇÃO E AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DO COMPOSTO NATURAL ALFA-BISABOLOL EM FILMES DE POLICAPROLACTONA E DE QUITOSANA COMPLEXADA COM GOMA GUAR**. In: . [S.l.: s.n.], 2015.
- TOADER, G. et al. Polymeric blends designed for surface decontamination. v. 83, n. 3, 2021.
- UYSAI, S.; MERCAN, M.; UZUN, L. Serial number restoration on polymer surfaces: A survey of recent literature. v. 20, p. 100267 –, 8 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468170920300552>.

VIEIRA, M. E. M. et al. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV): fundamentos e aplicações em produtos lácteos. v. 10, n. 10, 2021.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. 5^o. ed. [S.l.: s.n.], 1981.

ZARANDONA, I. et al. Evaluation of bioactive release kinetics from crosslinked chitosan films with Aloe vera. v. 182, 2021.