



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia Automotiva**

**EMISSÕES DAS PASTILHAS DE FREIO NA FASE
DE USO**

**Autor: Filipe de Godoi Saldanha Nunes
Orientadora: Prof^a Maria Vitória Duarte Ferrari
Co-orientador: Prof. Edison Gustavo Cueva
Galarraga**

**Brasília, DF
2015**



Filipe de Godoi Saldanha Nunes

Emissões das Pastilhas de Freio na Fase de Uso.

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia Automotiva da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Automotiva.

Orientadora: (Prof^a Maria Vitória Duarte Ferrari)

Co-Orientador: (Prof Edson Gustavo Cueva Galagarra)

**Brasília, DF
2015**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação*

Nunes, Filipe de Godoi Saldanha.

Emissões das Pastilhas de Freio na Fase de Uso / Filipe de Godoi Saldanha Nunes. Brasília: UnB, 2015. 103 p.: il.; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2015. Orientação: Maria Vitória Duarte Ferrari.

1. Bancada de Testes de Pastilha de Freio. Emissão das pastilhas de freio. Desgaste de pastilha de freio. Emissão Automotiva. Análise Termogravimétrica (TGA) acoplado a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

I. Ferrari, Maria Vitória Duarte II. Emissões das Pastilhas de Freio na Fase de Uso.

CDU Classificação



EMISSÕES DAS PATILHAS DE FREIO NA FASE DE USO

Filipe de Godoi Saldanha Nunes

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Automotiva da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 29/06/2015 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. Maria Vitória Duarte Ferrari, UnB/ FGA
Orientadora

Prof. Edson Gustavo Cueva Galagarrá, UnB/ FGA
Orientador

Prof. Augusto César M. Brasil, UnB/FGA
Membro Convidado

Katia Broeto Miller, UnB/FAU
Membro Convidado

Brasília, DF
2015

RESUMO

A indústria automotiva utiliza centenas de componentes, dentre eles podem ser destacadas as pastilhas de freio que são peças fundamentais para o bom funcionamento do veículo e seu funcionamento ocorre a partir do atrito com o disco de freio. Dessa forma, é inerente ao uso a emissão de material particulado que foi sacrificado para realizar a frenagem. O objetivo deste trabalho é coletar e analisar as emissões das pastilhas de freio na fase de uso. Para alcançar esse objetivo foram elaborados dois objetivos específicos: determinar a composição elementar das pastilhas e determinar a emissão das pastilhas em uso. A estratégia de atuação adotada foi contextualizar as proporções de mercado das pastilhas de freio e definir os objetos de estudo do projeto. Para, em seguida, dividir o problema central em duas etapas. A primeira etapa foi determinar a composição elementar das pastilhas de freio, realizada por meio das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Fluorescência de Raios-X – (EDX-XRF). A segunda etapa é composta pela análise Termogravimétrica acoplada à Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (TGA-FTIR), realizada para identificar qualitativamente os gases de emissões e, os testes de desgaste da pastilha na bancada construída permitiram identificar a concentração de Monóxido de Carbono nas emissões do desgaste da pastilha. As análises de composição mostram a grande concentração de carbono e oxigênio nas amostras, com concentração média de 80%. A determinação dos elementos das emissões resulta na identificação de CO, CO₂, NH₄ e elementos de grupos aromáticos. Este trabalho tem caráter exploratório e, então, os resultados obtidos confirmaram a hipótese de, a partir da coleta e análise dos dados, verifica-se potencial poluidor nessas emissões.

Palavras-chave: Bancada de Testes de Pastilha de Freio. Emissão das pastilhas de freio. Desgaste de pastilha de freio. Emissão Automotiva. Análise Termogravimétrica (TGA) acoplado a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

ABSTRACT

The automotive industry uses hundreds of components, among which can be highlighted the brake pads which are essentials for the proper functioning of the vehicle and its operation occurs from friction with the brake disc. Thus, it is inherent in the use of the emission of particulate material which is sacrificed to perform braking. The objective of this work is to collect and analyze emissions from brake pads in the use phase. To achieve this objective it was drawn up two specific objectives: to determine the elemental composition of tablets and determine the issue of the tablets in use. The adopted operating strategy was to contextualize the market proportions of brake pads and define the design of the study objects. To then divide the central problem in two steps. The first step was to determine the elemental composition of brake pads, performed by the electron microscopy analysis (EMA) and X-Ray Fluorescence - (EDX-XRF). The second step comprises the thermogravimetric analysis coupled to Infrared Fourier Transform Spectroscopy (TGA-FTIR) performed to qualitatively identify the emission gases and the wafer wear tests at the bench allowed constructed identify the concentration of carbon monoxide the insert wear emissions. The composition analysis shows the high concentration of carbon and oxygen on the samples, mean concentration of 80%. The determination results of emission elements in identifying CO, CO₂, NH₄ elements and aromatic groups. This study is exploratory and, then, the results confirmed the hypothesis, based on the collection and analysis of data, it turns out pollution potential in these emissions.

Keywords: Brake Pad Test bench. Issue of brake pads. Brake pad wear. Automotive emissions. Thermogravimetric Analysis (TGA) coupled to Infrared Fourier Transform Spectroscopy (FTIR).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ciclo de Vida sumarizado da Pastilha de Freio.....	17
Figura 2 – Equacionamento da questão para determinação dos métodos	20
Figura 3 - Bancada de Testes	27
Figura 4 - Disco de Freio e Pinça Fixa. Fonte: (LIMPERT, 1999)	28
Figura 5 - Diagrama de forças de apoio da alavanca.....	28
Figura 6 - Bancada de Testes com a Câmara de Contenção	30
Figura 7 - Analisador concentração de CO - BX170-LCD Gas Detector	31
Figura 8 - Superfície Pastilha Gol x27.....	32
Figura 9 - Superfície Pastilha Sprinter x27	33
Figura 10 - Relatório EDS por cores - Gol.....	34
Figura 11 - Relatório EDS por cores - Sprinter.....	34
Figura 12 - Pesagem das amostras antes e depois do experimento.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Intervalos de medições dos experimentos [CO]	31
Tabela 2 - Relatório EDS de caracterização e quantificação de elementos.....	35
Tabela 3 - Proporção dos elementos Identificados - EDX.....	36
Tabela 4 - Bandas de absorção de elementos relevantes às amostras	37
Tabela 5 – Resultados do experimento (1) - Sprinter e Gol.1	41
Tabela 6 – Resultados do experimento (1) - Sprinter e Gol.2	42
Tabela 7 - Dados Experimento (2) - Sprinter e Gol	43
Tabela 8 - Potenciais Impactos Ambientais. Fonte: (CML, 2001).....	49

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Série Licenciamento Anual. Fonte: (ANFAVEA, 2014).....	15
Gráfico 2 - Série Licenciamento 2010 - 2014. Fonte: (ANFAVEA, 2014).....	16
Gráfico 3 - Proporções dos elementos químicos das pastilhas.....	36
Gráfico 4 - Espectro dos gases liberados em Atmosfera Inerte – Gol.....	38
Gráfico 5 - Espectro dos gases liberados Atmosfera Ar - Gol	38
Gráfico 6 - Espectro dos gases liberados em Atmosfera Inerte – Sprinter.....	39
Gráfico 7 - Espectro dos gases liberados Atmosfera Ar - Sprinter	39
Gráfico 8 - Resultado Experimento (2) - Sprinter	44
Gráfico 9 - Resultado Experimento (2) - Gol	44
Gráfico 10 - Detalhado do primeiro minuto pelo Experimento (2) - Sprinter.....	45
Gráfico 11 - Detalhado do primeiro minuto pelo Experimento (2) - Gol.....	45

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	14
2 OBJETIVO	19
3 METODOLOGIA	20
3.1 DEFINIÇÃO DA AMOSTRA.....	21
3.2 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS PASTILHAS	22
3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	23
3.2.2 Fluorescência de Raios-X – EDX-XRF.....	24
3.3 DETERMINAÇÃO DA EMISSÃO DAS PASTILHAS.....	24
3.3.1 Análise TGA acoplado a FTIR.....	24
3.3.2 Análise da Concentração de CO - Bancada de Testes	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS PASTILHAS	32
4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	32
4.1.2 Fluorescência de Raios-X – EDX-XRF.....	35
4.2 DETERMINAÇÃO DA EMISSÃO DAS PASTILHAS.....	37
4.2.1 Análise TGA acoplado a FTIR.....	37
4.2.2 Bancada de Testes	41
4.3 POTENCIAIS IMPACTOS AMBIENTAIS.....	48
5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

7 APÊNDICES	57
APÊNDICE A – Análise TGA acoplada à FTIR	57
APÊNDICE B – Relatório EDS Pastilha Gol 1.....	73
APÊNDICE C – Relatório EDS Pastilha Gol 2	74
APÊNDICE D – Relatório EDS Pastilha Gol 7	75
APÊNDICE E – Relatório EDS Pastilha Gol 7.....	76
APÊNDICE F – Relatório EDS Pastilha Gol 8.....	76
APÊNDICE G – Relatório EDS Pastilha Sprinter 1	77
APÊNDICE H – Relatório EDS Pastilha Sprinter 2	78
APÊNDICE I – Relatório EDS Pastilha Sprinter 4	78
APÊNDICE J – Relatório EDX-720 Pastilha Gol	79
APÊNDICE K – Relatório EDX-720 Pastilha Sprinter	83

1 INTRODUÇÃO

O ciclo de vida dos produtos na cadeia comercial não termina quando são descartados. A preocupação crescente da sociedade sobre o manejo adequado dos resíduos advém do histórico de impactos associados à ação humana, que vem se intensificando desde os primeiros agrupamentos humanos, seguindo ao desenvolvimento das atividades agrícolas, logo depois ao surgimento das cidades e alcançou taxas exponenciais a partir da primeira metade do século XX. A inclusão das variáveis ambientais no processo produtivo para controle de impactos vem se tornando cada vez mais imprescindível para a continuidade da vida de forma saudável no planeta.

As forças motrizes da sociedade para garantir a inclusão dessas variáveis podem ser instrumentos legais, normas de mercado, além de boas práticas institucionais. Hoffman (1997) recomendou uma abordagem sistêmica do ambientalismo empresarial no contexto organizacional, mostrando a evolução do ambientalismo nas organizações como resultado e fonte de ações institucionais. O sucesso de uma empresa está ligado cada vez mais à sua capacidade de adaptação às pressões que influenciam o campo organizacional, que é estruturado por três pilares: regulativo, normativo e cognitivo (HOFFMAN, 1997).

Os dois primeiros pilares apresentam as pressões legais e de padronização dos processos e outras normas do mercado. O último, no entanto, é a visão da sociedade para com a empresa. Para Hoffman (1997), a atenção empresarial ao meio ambiente segue mais oscilações da opinião pública sobre as questões ambientais do que as restrições legais e os custos e se intensifica à medida que a sociedade requer maior responsabilidade ambiental social. Dessa forma, a maneira que a empresa assume sua responsabilidade ambiental é reflexo direto de como as questões ambientais são percebidas (HOFFMAN, 1997).

Impacto ambiental é qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam: a saúde, a segurança e o bem-estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; a qualidade dos recursos ambientais (CONAMA, 1986, p. 1).

O Brasil instituiu várias Políticas Nacionais ligadas ao meio ambiente, desde a de escopo mais abrangente, a Política Nacional de Meio ambiente, por meio da Lei 6.938 em 31 de agosto de 1981 (BRASIL, 1981), a Política Recursos Hídricos (PNRH), pela Lei 9.433 em 8 de janeiro de 1997 (BRASIL, 1997), a Política Nacional de Educação Ambiental, pela Lei 9.795 em 27 de abril de 1999 (BRASIL, 1999), a Política Nacional de Saneamento Básico, por meio da Lei 11.445 em 5 de janeiro de 2007 (BRASIL, 2007), a Política Nacional Mudança do Clima (PNMC), pela Lei 12.187 em 29 de dezembro de 2009 (BRASIL, 2009), a de Produção e Consumo Sustentável (PPCS), lançada em 23 de novembro de 2011 (BRASIL, 2011), e a última, a Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída pela Lei 12.305 em 2 de agosto de 2010 (BRASIL, 2010).

A PNRS determina a responsabilidade compartilhada pelo Ciclo de Vida dos produtos, pelos fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes e consumidores, visando minimizar todos impactos negativos à saúde humana e qualidade ambiental decorrente desse ciclo de vida (BRASIL, 2010). Considerando que essa responsabilidade compartilhada como um princípio e um dos objetivos da Política é necessário que o setor automotivo invista em pesquisa sobre os impactos da produção, uso e descarte dos seus produtos., uma vez que a responsabilidade ambiental das indústrias não está restrita ao escopo da atividade industrial na produção, mas também estende-se à cadeia de fornecedores e até o fim de vida do produto.

Em uma visão estratégica empresarial o foco na responsabilidade ambiental e social implica no aumento de confiança do cliente, e a otimização dos processos e pretende, além disso, diminuir riscos e aumentar vendas. Segundo a Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA), somente no primeiro semestre de 2014 foram produzidos mais de

1.800.000 automóveis no Brasil. Mesmo com volume produtivo expressivo, o setor automotivo vivencia um período de crise tornando essencial a análise dos impactos e reduções de custo a fim de tornar a indústria competitiva (ANFAVEA, 2014).

A indústria automotiva utiliza centenas de componentes que podem causar impactos ambientais negativos em todo o ciclo de vida do produto, desde o berço, onde estão localizados os recursos naturais que serão extraídos e transformados em matéria prima para produção, ao túmulo, os aterros sanitários e, ou industriais, para onde são os resíduos e, ou rejeitos são destinados no fim de vida.

Dentre os resíduos da indústria automotiva podem ser identificadas as pastilhas de freio, objeto de estudo desse trabalho. Durante a fase de uso seu funcionamento ocorre a partir do atrito com o disco de freio. Esse atrito gera emissão de material particulado e gases.

Segundo Österle e Urban (2004) as pastilhas de freio apresentam em sua composição mais de dez compostos diferentes, tais como borracha, metais, lubrificantes, enchimento cerâmico, resinas fenólicas, entre outros e em massa constituída aproximadamente de 48%, de metais.

As partículas provindas do desgaste de freios de automóveis podem ser consideradas uma das principais fontes do metal presente nas águas de escoamento urbano (GARG, CADLE, *et al.*, 2000).

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

A frota mundial de veículos atinge a marca de um bilhão de unidades, e de acordo com o DETRAN/DF, somente em Brasília, a frota já foi ultrapassada a marca de 1,5 milhões de unidades em circulação em julho de 2014 (DETRAN/DF, 2014). A produção de vendas em janeiro de 2014 foi também recorde histórico: pela primeira vez foi ultrapassada a marca de 300 mil veículos, fechando o ano com cerca de 3,5 milhões de automóveis licenciados, segundo o relatório mais recente da Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA, 2014).

Licenciamento Anual

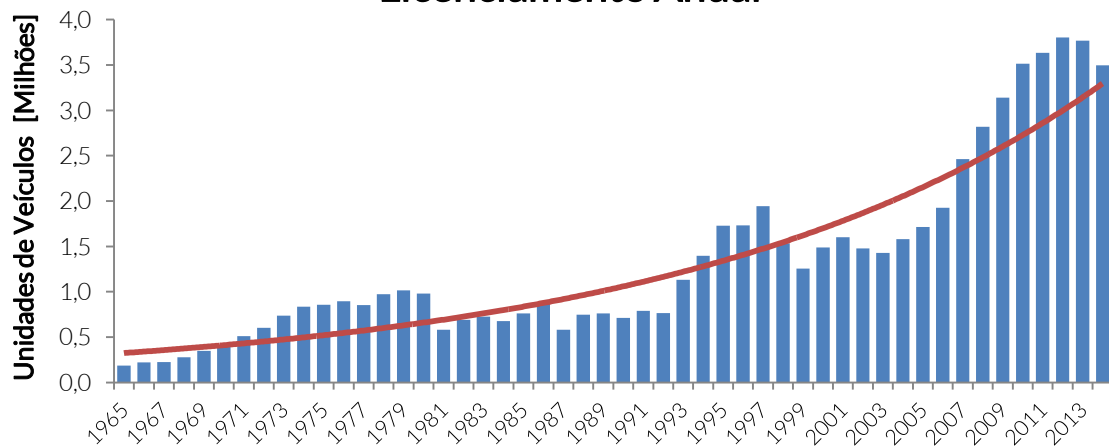


Gráfico 1 - Série Licenciamento Anual. Fonte: (ANFAVEA, 2014)

Esse mercado em crescimento exponencial apresenta consequências que podem ser instantaneamente sentidas, principalmente nas grandes metrópoles. Analisando os dados do Gráfico 2 é possível notar que a ascensão de novos veículos se mantém em patamares elevados nos últimos cinco anos. O impacto potencial das emissões veiculares pode ser inferido por meio da análise das informações publicadas no relatório do DETRAN de 2014, que conclui que a velocidade média dos veículos em horários de pico teve queda de 13% comparada com o ano de 2013 (DETRAN/DF, 2014). Economistas, engenheiros de transporte, urbanistas, antropólogos, sociólogos, engenheiros ambientais, arquitetos, profissionais de saúde são alguns dos especialistas envolvidos em estudos sobre os impactos ambientais e sobre a sociedade, desse aumento sem precedentes na frota de veículos (CALDAS, 2008).

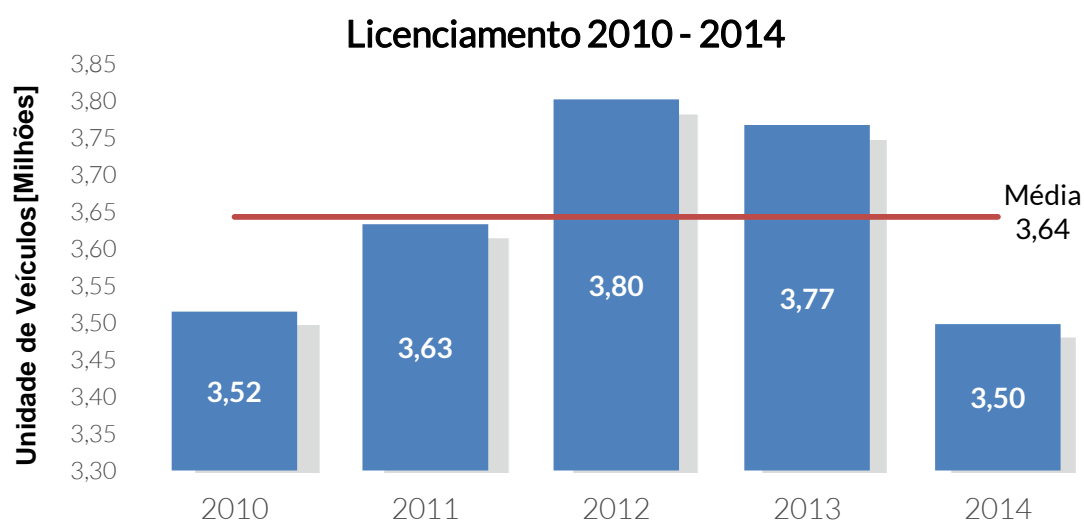


Gráfico 2 - Série Licenciamento 2010 - 2014. Fonte: (ANFAVEA, 2014)

A poluição do ar decorrente da frota de veículos em circulação é sentida diariamente pelos moradores das cidades. Segundo o relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo, publicado em 2013 pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, os veículos são responsáveis por 97% das emissões de monóxido de carbono, 81% de hidrocarbonetos, 80% de óxidos de nitrogênio, 40% de material particulado e 48% de dióxido de enxofre (CETESB, 2014).

Esses poluentes causam impactos na saúde da população. O monóxido de carbono é um gás inodoro e insípido originado por combustão incompleta e a sua intoxicação aguda reside no fato deste gás, depois de ser inalado, se fixa à hemoglobina do sangue e impede o transporte de oxigênio, provocando asfixia. A afinidade do monóxido de carbono é tão grande que a sua concentração em apenas 0,1% do ar inspirado provoca uma intoxicação grave, enquanto que caso se evidencie em concentrações superiores provoca a morte (BÖHM, 2014).

Muitos hidrocarbonetos não têm efeitos sobre a saúde, a não ser em altas concentrações. Entretanto, existem aqueles que são perigosos por serem irritantes, por agirem na medula óssea provocando anemia, leucopenia e câncer. Os mais ativos são os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) e suas

potencialidades neoplásicas ou carcinogênicas, tem sido intensamente investigadas (BÖHM, 2014).

Os óxidos de nitrogênio são poluentes formados, principalmente, nas câmaras de combustão de motores de veículos onde, além do combustível, há ar que contém grandes quantidades de nitrogênio e oxigênio que, devido à altíssima temperatura existente, combinam formando os NOx. Reagem com todas as partes do corpo expostas ao ar, pele e mucosas, e provoca lesões celulares (BÖHM, 2014).

Entretanto, os poluentes advêm não apenas do escapamento dos veículos, mas também de outras fontes de emissão de material particulado, como o desgaste dos componentes dos freios e dos pneus, além do atrito à superfície da estrada, como explica o guia de qualidade do ar da Organização Mundial de Saúde (OMS, 2005). De acordo com informações dessa organização, os veículos emitem partículas para o ar também por meio da suspensão das mesmas presentes nas superfícies das ruas e estradas, dados difíceis de contabilizar e que não são normalmente levados em consideração nos inventários de emissão em que as legislações se baseiam.

A Figura 1 ilustra os pontos principais do ciclo de vida das pastilhas de freio. O licenciamento ambiental de atividades potencialmente poluidoras ou que utilizam recursos naturais, determinado pela Política Nacional de Meio Ambiente (Lei 6938/1981) e pelas Resoluções CONAMA (001/86 e 237/1997) é requisito para as atividades de produção das pastilhas de freio.

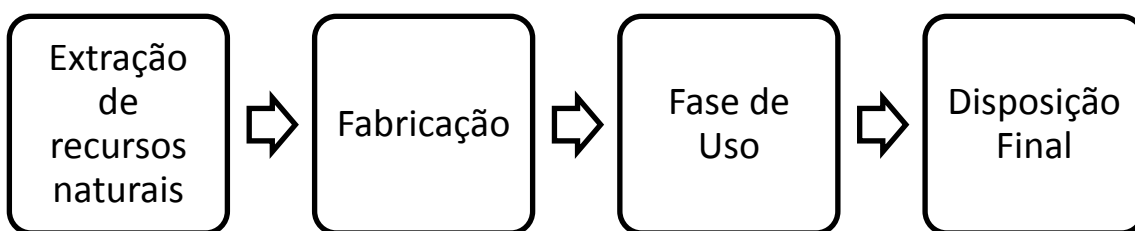


Figura 1 – Ciclo de Vida sumarizado da Pastilha de Freio

O fim de vida da pastilha é regulado pela Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída por meio da Lei 12.305/2010 (BRASIL, 2010) e pelo Decreto Regulamentador (7404/2010) (BRASIL, 2010), que definem as

responsabilidades compartilhadas pelo ciclo de vida dos produtos, desde o fabricante, importador, distribuidor, comerciante e consumidor e definem as destinações finais corretas para cada tipo de resíduo.

A norma ABNT NBR 10004:2004 “Resíduos sólidos – Classificação” classifica os resíduos sólidos, para que possam ser gerenciados adequadamente (ABNT, 2004). Os componentes são classificados em dois tipos: Classe 1 e Classe 2. A Classe 1 são os resíduos perigosos: combustíveis, óleos lubrificantes, fluidos do radiador e freios, baterias e lâmpadas com vapor de mercúrio. Já a Classe 2 são os componentes recicláveis e podem ser reaproveitados (sucata): chapas de aço, plásticos, bancos, tecidos, fios elétricos, pastilhas de freio, vidros e os pneus de borracha. Além disso, a norma define o procedimento de descarte para cada elemento.

Faltam informações sobre a identificação e quantificação das emissões do desgaste do atrito da pastilha com o disco de freio na fase de uso, e, portanto os impactos ambientais potenciais não são identificados e contabilizados, desconhecendo-se seu potencial poluidor para qualidade do ar e da água.

No Brasil os padrões de qualidade do ar foram estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 3/1990. De acordo com essa resolução os padrões foram divididos primários e secundários. São padrões primários de qualidade do ar as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população.

Podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazo. São padrões secundários de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e a flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Podem ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo. (CONAMA, 1990, p. 5).

Os parâmetros regulamentados por essa resolução são os seguintes: partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio (CONAMA, 1990). A mesma resolução estabelece ainda os critérios para episódios agudos de poluição do ar. Ressalte-se que a declaração dos estados de Atenção, Alerta e Emergência requer, além dos níveis de concentração atingidos, a previsão de condições meteorológicas favoráveis à dispersão dos poluentes (MMA, 2014). Essas condições podem ser agravadas pela concentração de veículos em velocidades baixas.

Com isso, o estudo sobre a composição e o comportamento dos elementos da partícula de freio contribui para os estudos dos potenciais impactos negativos, como forma de embasamento para propostas de solução e definições de políticas públicas de redução de tais impactos.

Considerando a tendência mundial de mercados que requerem, cada vez mais, a inclusão de variáveis ambientais no processo produtivo, de políticas públicas mundiais e nacionais com metas de redução de impacto das atividades produtivas sobre aquecimento global e poluição, associadas à demanda de redução de custos nas indústrias automotivas concentra-se o foco deste trabalho de conclusão de curso. O problema levantado é a contribuição da emissão de particulados e gases pelas pastilhas de freio na fase de uso gerando impacto ambiental negativo e riscos à saúde. A hipótese é que a emissão das pastilhas de freio na fase de uso possui potencial poluidor, agressivo à saúde da população e ao meio ambiente.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é analisar as emissões das pastilhas de freio na fase de uso com potencial poluidor. Para alcançar esse objetivo foram elaborados dois objetivos específicos: determinar a composição elementar das pastilhas e determinar a emissão das pastilhas em uso.

3 METODOLOGIA

Considerando a escassez de trabalhos experimentais na literatura disponível, e que a composição das pastilhas não é disponibilizada pelos fabricantes decidiu-se fazer uma análise exploratória.

Algumas ações simultâneas foram adotadas para determinar a composição das pastilhas e das emissões das pastilhas na fase de uso, e, conseqüentemente, identificar e analisar os impactos ambientais potenciais, Figura 2.

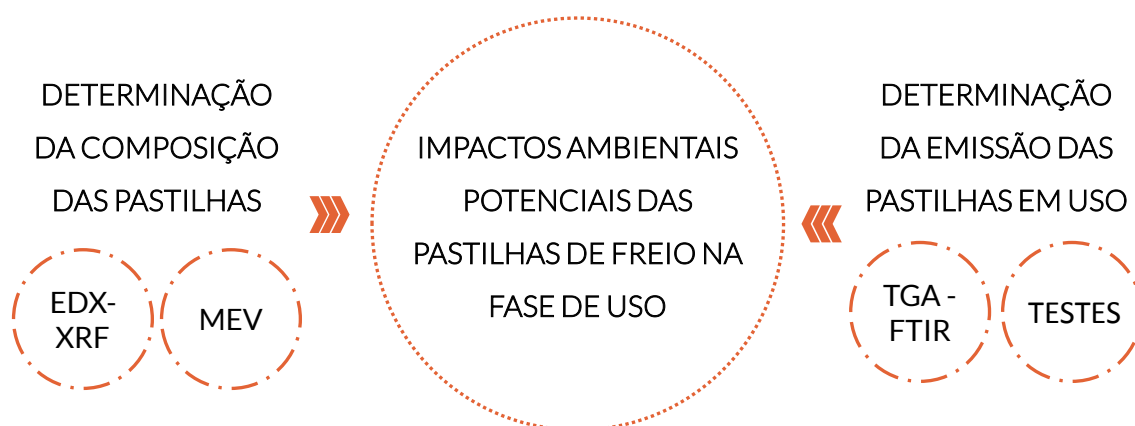


Figura 2 – Equacionamento da questão para determinação dos métodos

A determinação da emissão das pastilhas de freio na fase de uso é o foco desse trabalho, pois essas emissões estão diretamente relacionadas aos potenciais impactos ambientais na fase de uso do ciclo de vida da pastilha de freio.

A primeira etapa realizada foi a determinação da composição elementar das pastilhas de freio. Para identificar elementos e materiais potencialmente poluentes que possam ser emitidos durante a fase de uso das pastilhas, e, por meio de levantamento de dados e informações secundárias, analisar o potencial poluidor. Essa etapa foi realizada por meio das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Fluorescência de Raios-X – (EDX-XRF).

A avaliação qualitativa dos gases de emissões foi feita por meio da análise Termogravimétrica acoplada à Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (TGA-FTIR).

Os testes de desgaste da pastilha foram feitos por meio da construção de uma bancada de testes e permitiram identificar a concentração de Monóxido de Carbono nas emissões do desgaste da pastilha.

3.1 DEFINIÇÃO DA AMOSTRA

Para o estudo de caso, procurou-se identificar a pastilha de freio com maior escala de uso. Dessa forma, pesquisaram-se os fabricantes e os modelos de carros mais comercializados e identificou-se o tipo e modelo de pastilha de freio relacionado ao veículo mais utilizado no Brasil.

O modelo Gol, da Volkswagen, com mais de 7,5 milhões de unidades fabricadas desde 1980 (VOLKSWAGEN, 2013) é o veículo mais presente nas ruas brasileiras, evidenciando a proporção de impacto desse modelo e de suas respectivas peças. De acordo com o sistema Nota Verde do IBAMA (IBAMA, 2014), os modelos do Gol são em média consideravelmente poluentes em relação aos veículos da mesma categoria, com emissão de hidrocarbonetos em 0,031 g/km e óxido de nitrogênio em 0,08 g/km.

Seguindo as proporções de produção do modelo Gol, o setor de autopeças lucra valores altos com a sua manutenção e comercialização de suas peças. Uma das peças mais importantes para o sistema de freio são as pastilhas de freio que possuem vida útil variável entre 15 a 30 mil km, cerca de um ano considerando a média de rodagem brasileira.

Considerando que em 2013 o Gol encerrou o ano com 255 mil unidades comercializadas (ANFAVEA, 2014) e que esse modelo utiliza quatro pastilhas, em um ano é provável que sejam feitas substituições de 1 milhão e 20 mil pastilhas de freio. Ou seja, a emissão de um ano será quantidade de material desgastada multiplicada por essa quantidade de pastilhas de freio comercializadas. Então, realizando as relações de proporcionalidade a pastilha Fras-le modelo PD/54, utilizada nos veículos do modelo Gol é a pastilha mais utilizada no Brasil, tornando o primeiro objeto de estudo deste trabalho.

Para aumentar a faixa de resultados obtidos pelas análises definiu-se estudar uma pastilha referente a um automóvel com propriedades, finalidades e uso diferentes do modelo Gol, de um veículo comercial, adotando um veículo de carga a título de comparação entre os dois modelos de pastilhas.

Os modelos de vans, furgões e caminhões semileves, com cerca de 3,8 mil unidades vendidas no primeiro trimestre de 2014, teve participação nas vendas de 22,3%, ou quase um quarto do mercado total, e deve chegar a 4,5 mil unidades no final do ano, segundo projeções publicadas pela empresa Mercedes-Benz, que traçou estratégia para aumentar a demanda pelo seu utilitário.

De acordo com a Mercedes-Benz a meta era vender 9 mil em 2014, em crescimento de 28,5% sobre as sete mil comercializadas 2011 (AUTOMOTIVE, 2014). No ano de 2011, a Mercedes-Benz alcançou o marco de produção de 200.000 unidades de sprinter em quinze anos de produção na fábrica sul-americana (MERCEDES-BENZ, 2011).

No mercado brasileiro foram comercializadas mais de 83 mil unidades do Sprinter, desde 1997, quando foi lançado no país (MERCEDES-BENZ, 2011). Considerando que a média de vida dessa pastilha é similar ao do veículo Gol, o impacto ambiental na fase de uso ao longo desses anos é importante para o estudo.

3.2 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS PASTILHAS

Etapa inicial foi caracterizada pela coleta de informações sobre a composição das pastilhas de freio. O objetivo foi identificar, qualitativamente e quantitativamente, os principais elementos componentes das pastilhas. Essas informações direcionaram a pesquisa e a análise seguinte das emissões poluentes.

A coleta das amostras foi realizada cortando-se uma porção aleatória das pastilhas de freio, com dimensão de 10x10 mm e mantendo a altura original, considerando a pastilha como uma matriz homogênea.

As duas amostras de cada modelo de pastilha de freio foram usadas nos dois experimentos, pois ambos não são análises destrutivas das amostras. Os resultados desses testes foram considerados complementares, pois são análises sobre porções equivalentes das amostras.

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma ferramenta de análise que, não só torna possível a visualização da superfície de cada amostra, como também é capaz de identificar a composição de partículas encontradas. Esse método foi utilizado para identificar padrões de composição na análise das imagens.

A análise dos relatórios gerados pelo MEV foi importante porque por meio deles foram identificados os elementos da pastilha. Para a interpretação das imagens contou-se com a experiência do professor Gustavo Cueva.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é capaz de produzir imagens em diferentes ampliações sobre a superfície das pastilhas de freio. As imagens fornecidas pelo MEV possuem caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz usada em microscópio óptico (LAGOEIRO, 2015).

A caracterização do material das pastilhas de freio foi feita por meio do Detector EDS (Energy Dispersive X-Ray Detector), um acessório presente no MEV. Quando os elétrons incidem sobre o átomo da amostra, a transição entre elétrons que ocupam a lacuna deixada por elétrons arrancados das camadas mais internas emite radiação com λ na faixa dos raios X. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que elemento está sendo observado. Analogamente os espectros de emissão de raios X são como uma impressão digital de um elemento químico.

Para a utilização do MEV foi estabelecido um padrão de aumento das imagens para análise da superfície das amostras. A série de aumento utilizada foi 20, 27, 45, 95, 180 e 850 vezes o tamanho original, definidas visualmente, para facilitar a análise.

A análise de composição foi feita pela EDS, gerando um relatório com as proporções da composição elementar da pastilha.

3.2.2 Fluorescência de Raios-X – EDX-XRF

A análise utilizada para identificar quantitativamente a concentração dos elementos identificados na amostra foi a análise de Fluorescência de Raios-X EDX-XRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence).

A análise multielementar instrumental por Fluorescência de Raios-X (XRF) é baseada na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada (FILHO, 1999). Os raios X característicos formam a base da técnica analítica de Fluorescência de Raios-X, pois, se pudermos identificar e medir os raios X característicos é possível identificar o elemento químico que o origina e, enfim, determinar sua concentração. Dessa forma, a técnica consiste em induzir transições eletrônicas para que ocorra a emissão de raios X característicos, separando os raios X característicos, ou por seu comprimento de onda ou por sua energia, e medi-los (PARREIRA, 2006).

Após a análise EDX-XRF em ambas as pastilhas foi gerado um relatório com todas as condições estabelecidas para cada amostra de pastilha de freio, presente no APÊNDICE J – Relatório EDX-720 Pastilha Gol e APÊNDICE K – Relatório EDX-720 Pastilha Sprinter, para amostras das pastilhas do Gol e da Sprinter, respectivamente. É necessário ressaltar que a série de análise desse experimento é capaz de detectar somente elementos com números atômicos maiores que 14 (BECKHOFF, KANNGIEßER, *et al.*, 2007).

3.3 DETERMINAÇÃO DA EMISSÃO DAS PASTILHAS

A identificação dos gases liberados na fase de uso das pastilhas de freio foi realizada em dois experimentos: a análise Termogravimétrica acoplada à Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (TGA-FTIR) e a análise de concentração de monóxido de carbono por meio de uma bancada de testes, procurando o ambiente mais próximo do real submetido às pastilhas.

3.3.1 Análise TGA acoplado a FTIR

Um método para determinar os gases liberados pela degradação térmica da pastilha é a Análise Termogravimétrica (TGA). Essa análise é entendida como a técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da

amostra, em função da variação programada da temperatura (BUENO e GOMES, 2013).

A TGA mostra a perda e, ou ganho de massa da amostra em função do tempo ou temperatura. O principal equipamento da análise termogravimétrica é a termobalança, responsável pela execução do experimento. A termobalança é um instrumento que permite a pesagem contínua de uma amostra à medida que ela é aquecida ou resfriada (BUENO e GOMES, 2013).

Para esse experimento foram coletadas porções das pastilhas de freio, mantendo o mesmo padrão de aleatoriedade da coleta. Foram quatro amostras diferentes nesse caso, duas de cada modelo de pastilha de freio, sendo utilizadas para cada etapa da análise.

A análise foi realizada com amostras de aproximadamente 100mg em forma sólida da pastilha de freio do Gol e da Sprinter, aquecidas a partir de uma temperatura ambiente de 23°C até a temperatura de 1200°C. O aumento de temperatura ocorreu seguindo uma rampa de 10°C/minuto até chegar à temperatura de 250°C, mantendo-se em isotérmica por 5 minutos, seguindo depois desse intervalo para a mesma rampa de crescimento de 10°C/minuto até chegar ao valor final de temperatura de 1200°C.

O objetivo de programar a análise a uma isotérmica de 250°C em cinco minutos foi simular a situação de uso real da pastilha para dois indicadores especificados pelo manual Fras-le de funcionamento das pastilhas de freio: a temperatura de uso que, é em média de 250°C e o intervalo de tempo médio o qual a pastilha permanece nessa temperatura média (FRAS-LE, 2014).

Durante a análise pela técnica de TGA são liberados gases provenientes da degradação térmica da substância. E a forma de determinar quais são os gases liberados durante este processo foi feita uma espectrofotometria dos gases. Esta técnica acopla o equipamento de TGA ao FTIR, sendo o último caracterizado pela função de identificar materiais, qualitativamente, de uma amostra através da análise do espectro eletromagnético de cada molécula.

A espectroscopia no infravermelho é baseada nas vibrações dos átomos numa molécula. Um espectro no infravermelho é comumente obtido pela passagem de radiação infravermelha através de uma amostra e determinação

da fração da radiação incidente que é absorvida em cada frequência (energia) ou comprimento de onda. Ao absorver radiação infravermelha as moléculas são excitadas a estados de energia maiores. Esse processo é quantizado, ou seja, apenas certas frequências (energias) são absorvidas gerando espectro singular àquela molécula (HAACK, 2010).

O acoplamento dos dois equipamentos é feito por meio de uma linha aquecida ligada à saída do analisador térmico, pela qual os gases liberados pelo TGA são encaminhados para uma interface entre o analisador e o espectrofotômetro para que sejam recolhidos os espectros.

Os espectros de excitação das moléculas são registrados enquanto a análise térmica é realizada, em intervalos de tempo pré-definidos. Para que se tenha um bom resultado é necessário que ambas as análises sejam iniciadas ao mesmo tempo, já que são feitas por instrumentos diferentes. A análise dos resultados obtidos é feita em conjunto para cada estágio de degradação observado pela TGA FTIR, podendo assim ser determinado o produto liberado durante o estágio de degradação. No APÊNDICE A – Análise TGA acoplada à FTIR consta a descrição completa das etapas realizadas no experimento.

A atmosfera inerte de nitrogênio e a atmosfera com ar sintético foram utilizadas nesse experimento, enriquecendo o conjunto de informações coletadas. O objetivo de utilizar dois tipos de atmosfera foi analisar o comportamento dos elementos da amostra e verificar se há diferença.

Na atmosfera inerte, os elementos das amostras são experimentados de maneira isolada de outros elementos, essa situação mostra quais são as emissões caso não haja nenhuma interação com outros elementos. Dessa forma, para verificar se os elementos da amostra reagem com alguns outros elementos, presentes no ar quando submetidos aos testes, comparam-se com os resultados de emissão nos testes em atmosfera do ar. Caso haja alguma alteração, é possível afirmar que os elementos do ar influenciam nas emissões dos testes.

3.3.2 Análise da Concentração de CO - Bancada de Testes

Visando determinar os impactos ambientais potenciais das pastilhas de freio na fase de uso, a construção da bancada aproxima a análise experimental

da realidade do uso das pastilhas de freio, considerando interações com o ambiente, com o atrito com o disco de freio e com a temperatura atingida através do atrito.

A bancada de testes foi projetada para simular o desgaste da pastilha de freio de maneira simplificada com o intuito de coletar diretamente as emissões. A Figura 3 é a imagem CAD da bancada de testes montada para realização dos experimentos.

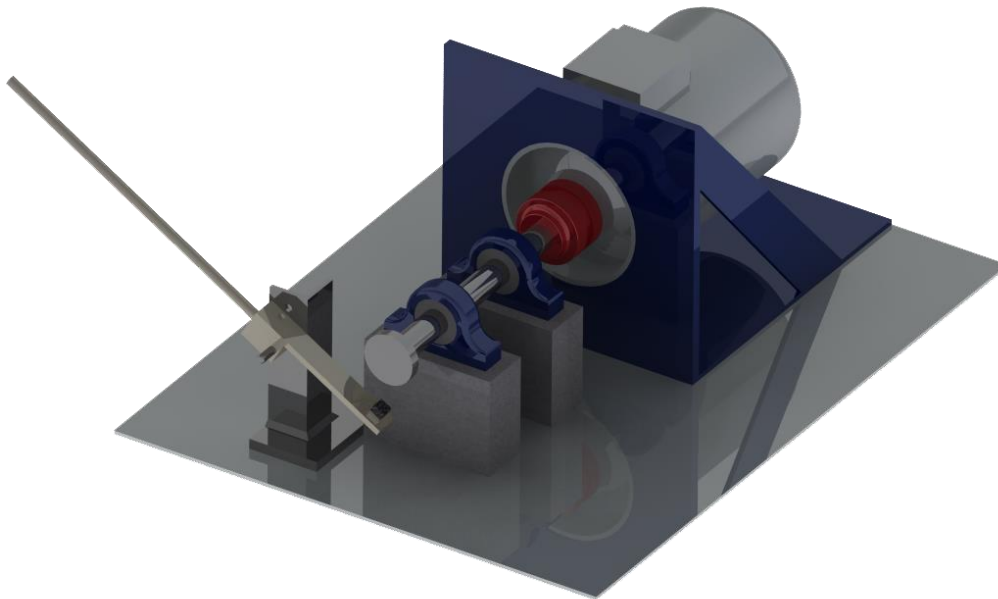


Figura 3 - Bancada de Testes

A bancada é composta por um motor, trifásico de 0,25 cv de potência, obtendo 1720 rotações por minutos quando conectado diretamente à rede, por dois mancais de apoio a um eixo passante. Essa disposição é capaz de simular a rotação de um eixo de roda, equivalente ao automóvel em movimento. No fim do eixo foi conectado um disco de 50 mm de diâmetro, composto pelo mesmo material de um disco de freio presentes nos automóveis.

Ao lado foram instalados um apoio e uma alavanca com uma amostra de pastilha de freio ao fim da alavanca, com o objetivo de simular a pressão exercida entre a pastilha de freio e o disco de freio.

Na Figura 4 é possível verificar a pastilha de freio instalada em um automóvel convencional. A pastilha é pressionada no disco de freio por meio de

uma pinça e com o atrito reduz a velocidade de rotação do disco, e consequentemente, da roda e do carro. Para o projeto da bancada de testes, a alavanca da bancada foi projetada para atender a pressão média de um automóvel convencional, visando simular as forças exercidas no conjunto de freio.

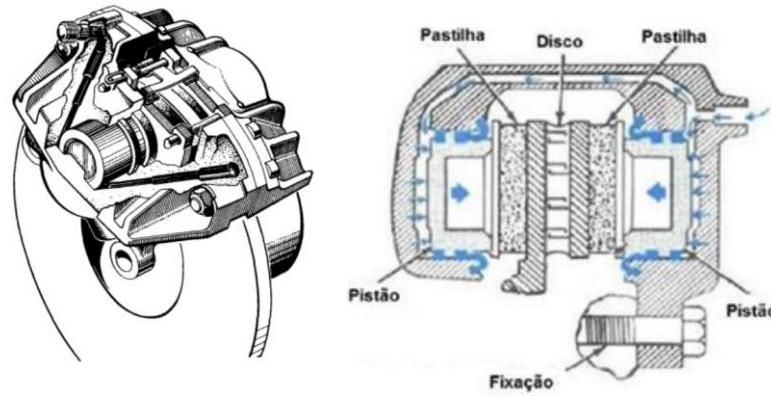


Figura 4 - Disco de Freio e Pinça Fixa. Fonte: (LIMPERT, 1999)

Considerando o dimensionamento do sistema de freio dianteiro de um automóvel, a força aplicada na roda, no disco e na pastilha a pressão média do sistema está entre 2 e 3 MPa (BORNHOLD, 2012).

Os cálculos da alavanca para a pressão média estabelecida foram realizados a partir do diagrama de forças de apoio demonstrado na Figura 5.

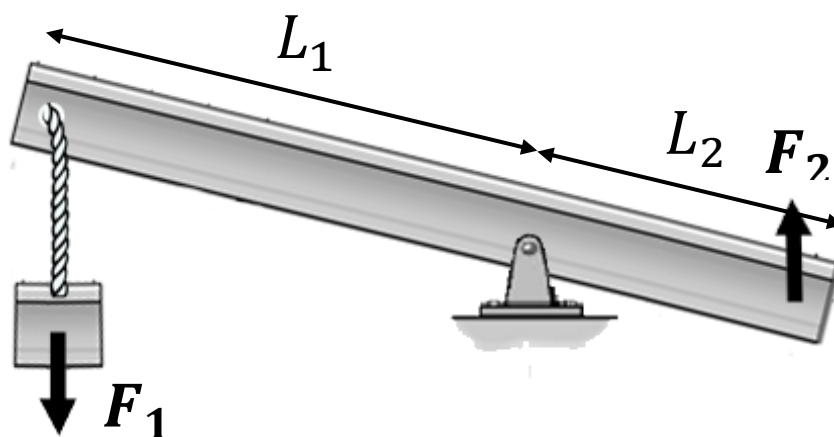


Figura 5 - Diagrama de forças de apoio da alavanca

Para essa situação as reações de momento para ambos os lados se conservam. Então:

$$Momento_1 = Momento_2$$

$$F_1 \cdot L_1 = F_2 \cdot L_2$$

Sabendo que a massa do peso é de 10 kg e os comprimentos 1 e 2 são 30 e 15 cm, respectivamente, é possível calcular a força no fim da alavanca:

$$F_1 = m \cdot g$$

$$F_1 = 10 \text{ kg} \cdot 9,8 \text{ m/s}^2$$

$$F_1 = 98 \text{ N}$$

Então,

$$98 \text{ N} \cdot 0,3 \text{ m} = F_2 \cdot 0,15 \text{ m}$$

$$F_2 = 196 \text{ N}$$

Por fim, a pressão exercida pela amostra de freio no disco é calculada levando em consideração a área de atrito, ou seja, a área da superfície da amostra, que possui dimensões 10x10 mm.

$$A_{amostra} = 10 \text{ mm} \cdot 10 \text{ mm}$$

$$A_{amostra} = 100 \text{ mm}^2 = 0,0001 \text{ m}^2$$

$$P_{exercida} = \frac{F_2}{A_{Amostra}} = \frac{196 \text{ N}}{0,0001 \text{ m}^2}$$

$$P_{exercida} = \frac{F_2}{A_{Amostra}} = \frac{196 \text{ N}}{0,0001 \text{ m}^2}$$

$$P_{exercida} = 2 \text{ MPa}$$

O projeto atende aos requisitos estabelecidos pela média da pressão exercida. Outra variável de controle para a bancada é o sistema simulado do ambiente que os gases e particulados são emitidos. Para a bancada essa situação foi estipulada levando em consideração o volume da câmara de

contenção, feita com uma caixa de plástico, com formato de paralelepípedo sem tampa, com um volume de 19 litros. A câmara de contenção foi instalada na bancada de teste com a face aberta para baixo e as peças passantes à câmara foram encaixadas por meio de furos vedados por fita adesiva, formando um volume vedado pelo contato com a mesa, Figura 6.

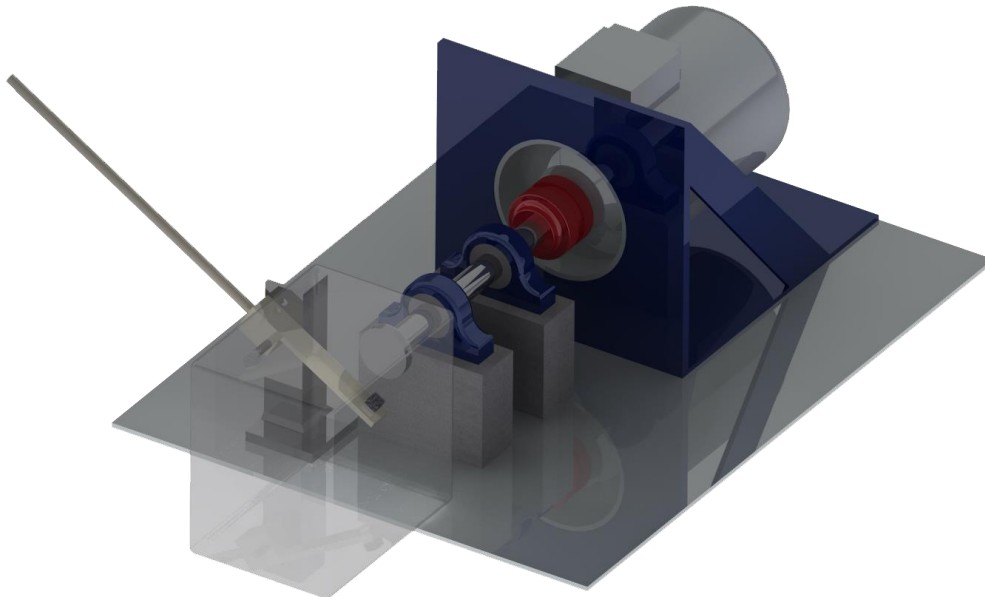


Figura 6 - Bancada de Testes com a Câmara de Contenção

Durante a realização dos experimentos foram mensuradas três variáveis, tempo, temperatura da pastilha de freio e a concentração de monóxido de carbono dentro do sistema fechado, seguindo a mesma metodologia em todas as repetições e variações de amostras.

O instrumento de análise da concentração do monóxido de carbono utilizado foi o BX170-LCD Portable Single Gas Detector capaz de mensurar em um intervalo de 0 a 1000 ppm de concentração de CO. O detector de gás é capaz de realizar a análise continuamente durante todo o experimento. A carcaça do equipamento utiliza material especial de alta resistência, com características à prova de água e à prova de poeira, ponto positivo para o projeto, pois há grande liberação de fuligem durante o experimento, (AMTECH INDUSTRY, 2009).



Figura 7 - Analisador concentração de CO - BX170-LCD Gas Detector

Para cada experimento foi definido um tempo de cinco minutos, com alterações nos intervalos de medição de CO (Tabela 1).

Tabela 1 – Intervalos de medições dos experimentos [CO]

Experimento (1)	Experimento (2)			
Tempo	Tempo			
00:00	00:00	00:45	02:30	04:45
01:00	00:05	00:50	02:45	05:00
02:00	00:10	00:55	03:00	
02:30	00:15	01:00	03:15	
03:00	00:20	01:15	03:30	
03:30	00:25	01:30	03:45	
04:00	00:30	01:45	04:00	
04:30	00:35	02:00	04:15	
05:00	00:40	02:15	04:30	

O Experimento (1) teve como objetivo apresentar impressões gerais de comportamento das amostras, mensurando os dois primeiros minutos com intervalo de um minuto e, em seguida, em intervalos de 30 segundos para a coleta de CO.

Para uma análise mais detalhada de todo o experimento, foi realizado o experimento (2), visando identificar mais pontos de coleta dentro do primeiro minuto, com intervalos de cinco segundos, e a partir desse ponto a medição de CO foi realizada em intervalos de 15 segundos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise dos resultados de cada experimento foi feita considerando-se que todos os dados e informações são complementares. Com isso, foram comparadas todas as informações obtidas para gerar as conclusões do projeto.

4.1 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS PASTILHAS

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Seguindo os padrões de análise estabelecidos na metodologia, todas as amostras foram analisadas em todas as fases de aumento de imagem, analisando as características de cada amostra.

As Figura 8 e Figura 9 são imagens da superfície de cada modelo de pastilha de freio estudado com aumento de 27 vezes. A comparação entre elas é capaz de mostrar diferenças, tais como a distribuição dos elementos, áreas e localização dos grãos.

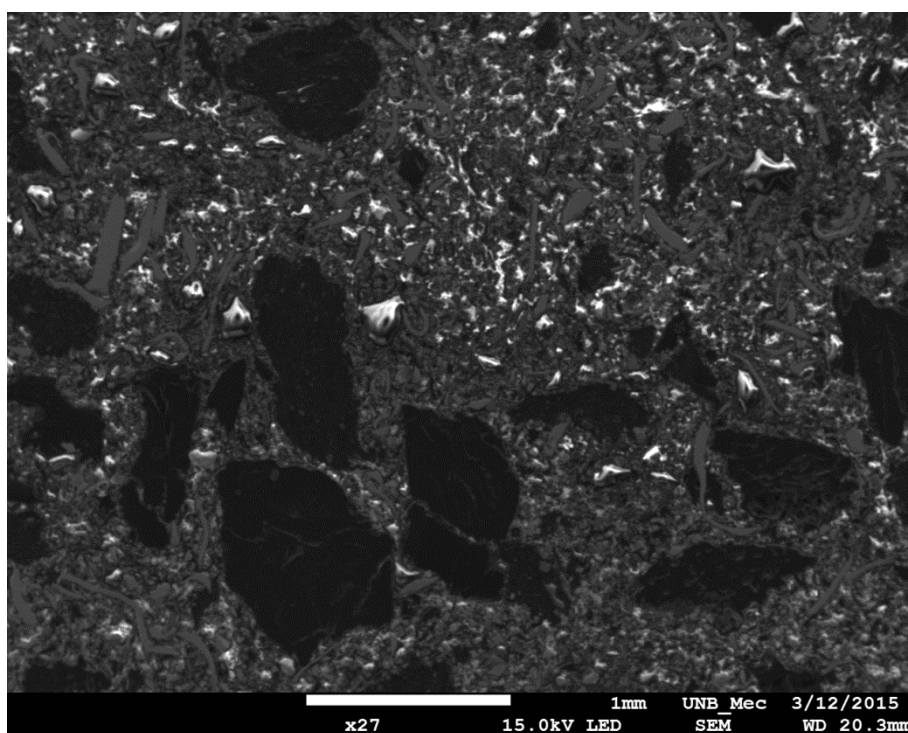


Figura 8 - Superfície Pastilha Gol x27

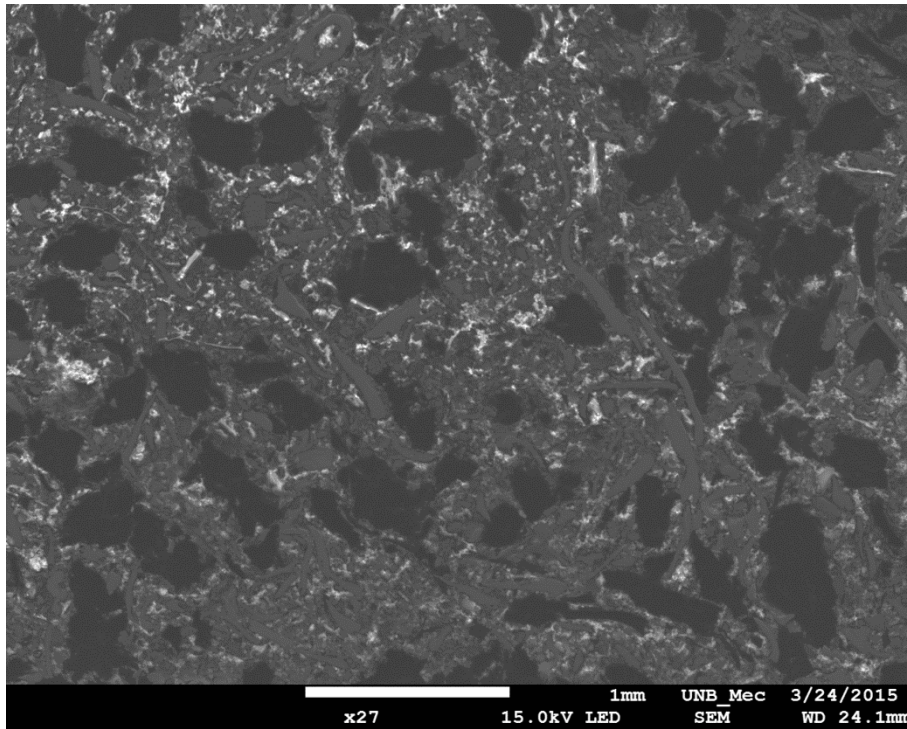
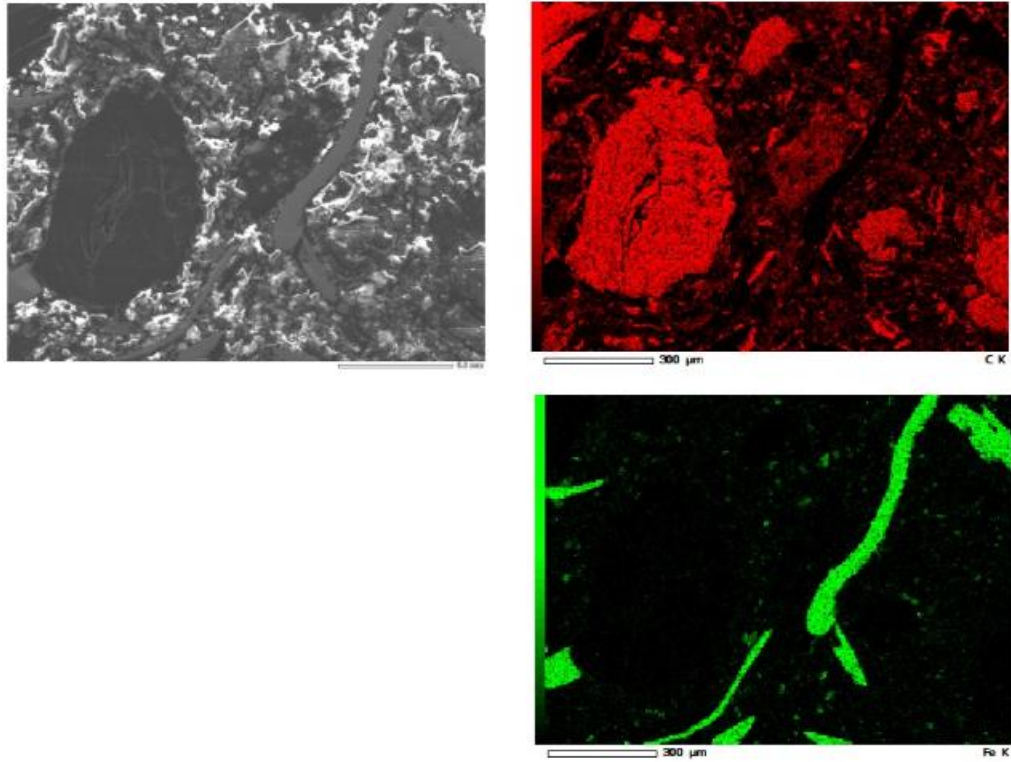


Figura 9 - Superfície Pastilha Sprinter x27

Com os dados da análise EDS foi possível gerar um mapa ilustrativo, identificando a presença dos principais elementos em uma determinada região da amostra, ressaltando as características de contorno de cada partícula identificada, como mostrado pelas Figura 10 e Figura 11.



Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation
C K	0.277	96.41	0.07	99.21			96.3528
Fe K	6.398	3.59	0.04	0.79			3.6472
Total		100.00		100.00			

Figura 10 - Relatório EDS por cores - Gol

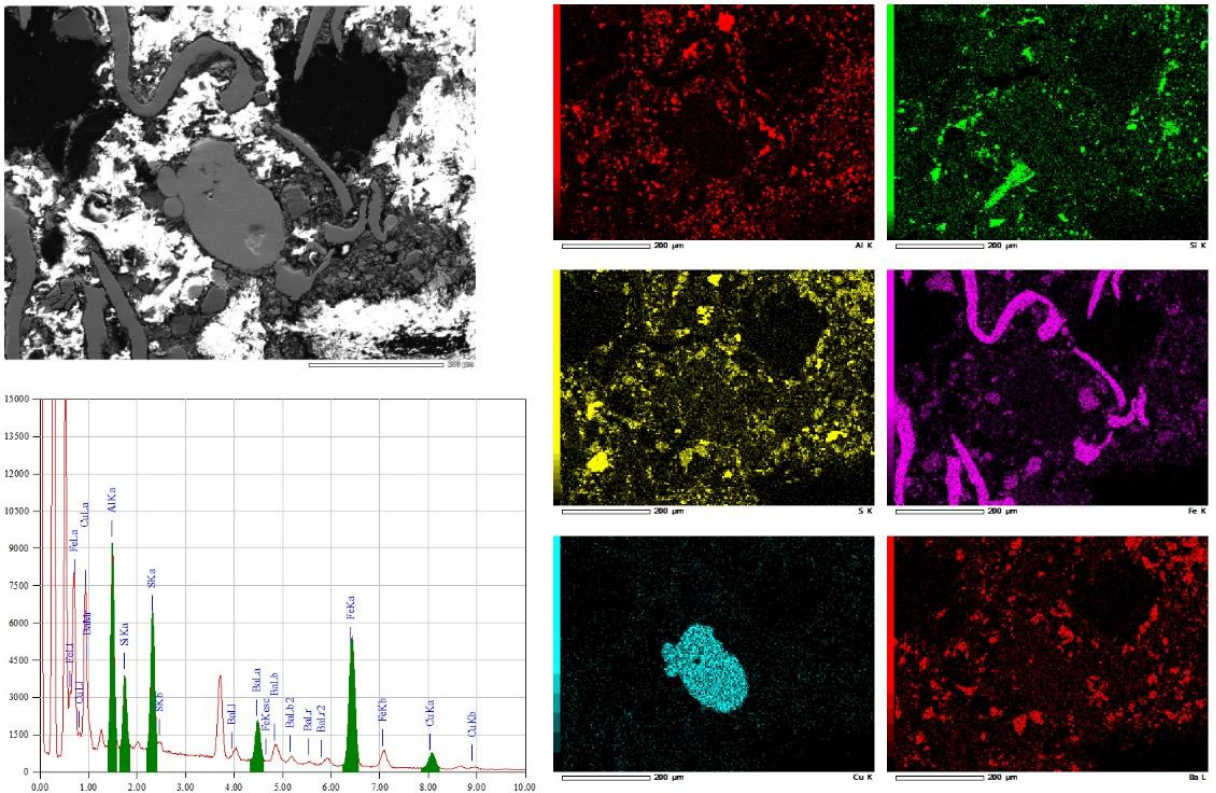


Figura 11 - Relatório EDS por cores - Sprinter

Por meio da técnica de caracterização EDS foi possível determinar quais os elementos presentes e a proporção na composição das amostras de pastilha de freio. O relatório completo da análise EDS na superfície da pastilha de freio está descrito no APÊNDICE J – Relatório EDX-720 Pastilha Gol para o modelo Gol e no APÊNDICE K – Relatório EDX-720 Pastilha Sprinter para o modelo Sprinter. A leitura dos dados foi utilizada para gerar a Tabela 2, associando a porcentagem de massa dos elementos encontrados para cada modelo de pastilha de freio.

Tabela 2 - Relatório EDS de caracterização e quantificação de elementos

Elementos	Massa	
	Gol	Sprinter
Carbono	49,41%	44,64%
Oxigênio	39,36%	27,04%
Ferro	1,35%	14,65%
Bário	0,71%	3,91%
Cálcio	1,95%	2,54%
Enxofre	1,18%	2,08%
Silício	1,03%	1,14%
Magnésio	1,02%	-
Alumínio	0,70%	2,13%
Cromo	0,02%	-
Titânio	2,39%	0,64%
Manganês	0,23%	1,11%
Escândio	0,37%	-
Níquel	0,12%	-
Cobre	0,02%	0,12%
Vanádio	0,14%	-

4.1.2 Fluorescência de Raios-X – EDX-XRF

A

Tabela 3 apresenta os dados sobre a concentração de elementos para cada amostra pela análise. A primeira observação realizada foi a identificação de concentração de Ferro, Bário, Cálcio e Enxofre nas duas pastilhas de freio.

Tabela 3 - Proporção dos elementos Identificados - EDX

Elementos	Quantidade	
	Gol	Sprinter
Ferro	28,091%	51,890%
Bário	26,553%	18,620%
Cálcio	17,702%	9,838%
Enxofre	6,662%	6,681%
Silício	5,660%	4,652%
Cromo	2,778%	-
Magnésio	2,651%	-
Alumínio	2,562%	6,005%
Zircônio	2,099%	-
Zinco	1,837%	0,381%
Cobre	1,330%	1,172%
Estrôncio	1,026%	0,145%
Potássio	0,608%	0,103%
Fósforo	0,441%	0,492%

Ao analisar as proporções desses quatro elementos em cada amostra foi possível notar diferença entre as concentrações, principalmente do Ferro, o que pode ser explicado pelas diferentes condições de frenagem a que cada pastilha é submetida.

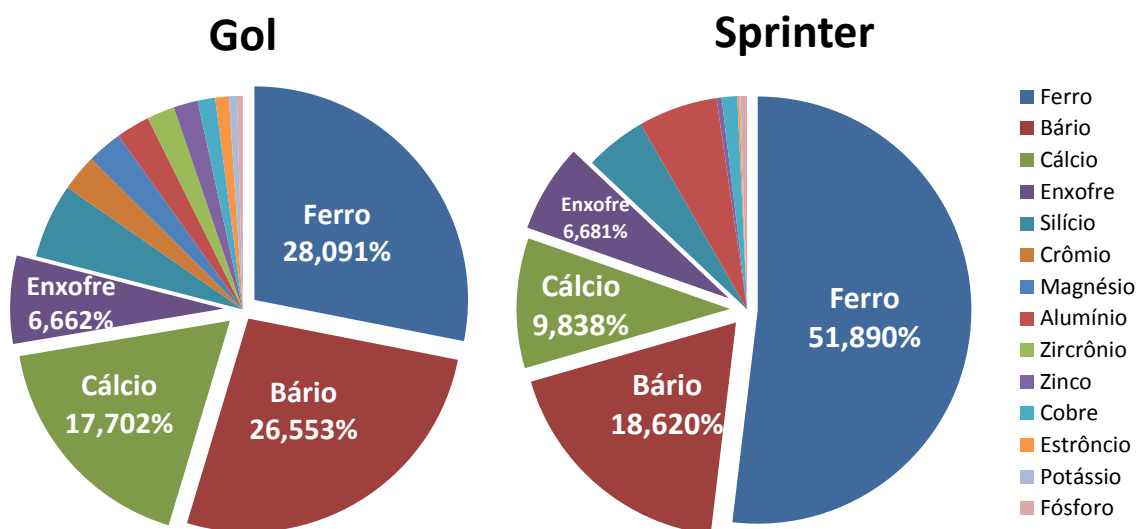


Gráfico 3 - Proporções dos elementos químicos das pastilhas

4.2 DETERMINAÇÃO DA EMISSÃO DAS PASTILHAS

Os resultados dos experimentos para identificar as emissões das pastilhas de freio foram analisados levando em consideração a simulação referente à fase de uso real das pastilhas.

4.2.1 Análise TGA acoplado a FTIR

A determinação dos elementos da emissão da pastilha de freio foi feita analisando-se os picos de infravermelho mais expressivos no espectro, comparando-se o número de onda encontrado com valores padrões de elementos específicos na literatura disponível.

Por meio da análise dos espectros dos Gráfico 4 e

Gráfico 5, correspondente à pastilha do Gol, e, Gráfico 6 e Gráfico 7 à pastilha Sprinter, foi possível identificar o número de ondas específicos que se assemelham com valores apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Bandas de absorção de elementos relevantes às amostras

Elemento	Comprimento de onda	Referência
CO ₂	2363 cm ⁻¹	(YANG, YAN, <i>et al.</i> , 2006)
CO	2167 cm ⁻¹	(YANG, YAN, <i>et al.</i> , 2006)
CH ₄	3017 cm ⁻¹	(YANG, YAN, <i>et al.</i> , 2006)

H ₂ O	1600 e 3550 cm ⁻¹	(MARÉCHAL, 2011)
Fenóis	3337 e 1390 cm ⁻¹	(SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2006)
Alcenos	670 a 700 cm ⁻¹	(SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2006)
Alcenos	670 a 700 cm ⁻¹	(SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2006)

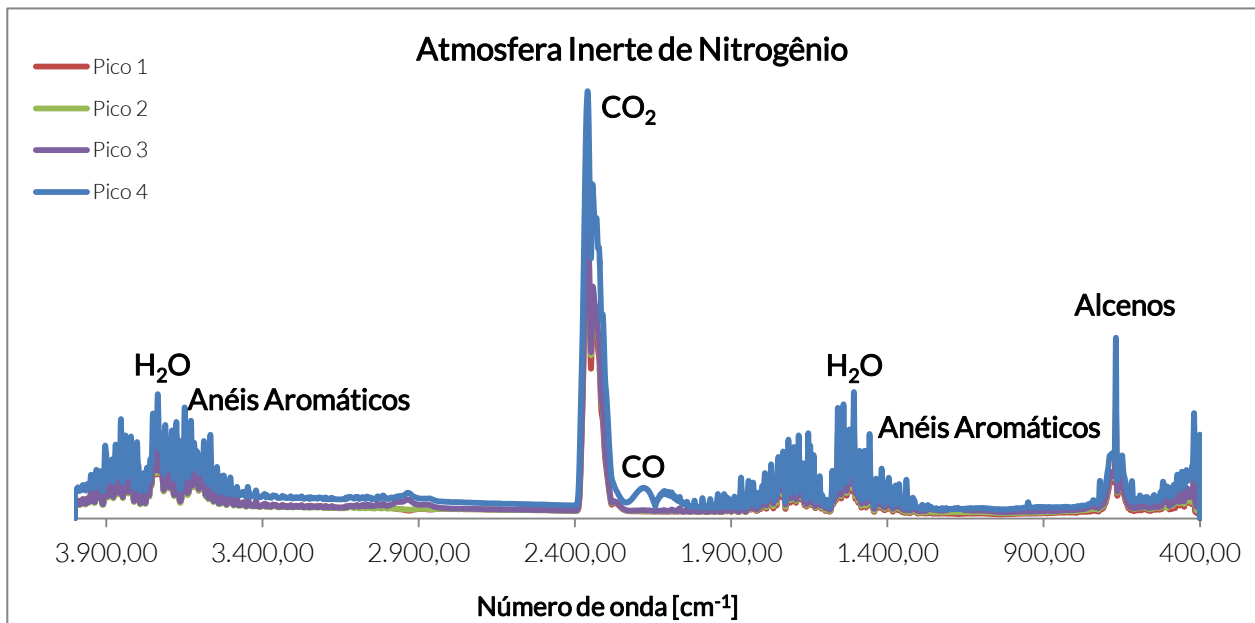


Gráfico 4 - Espectro dos gases liberados em Atmosfera Inerte – Gol

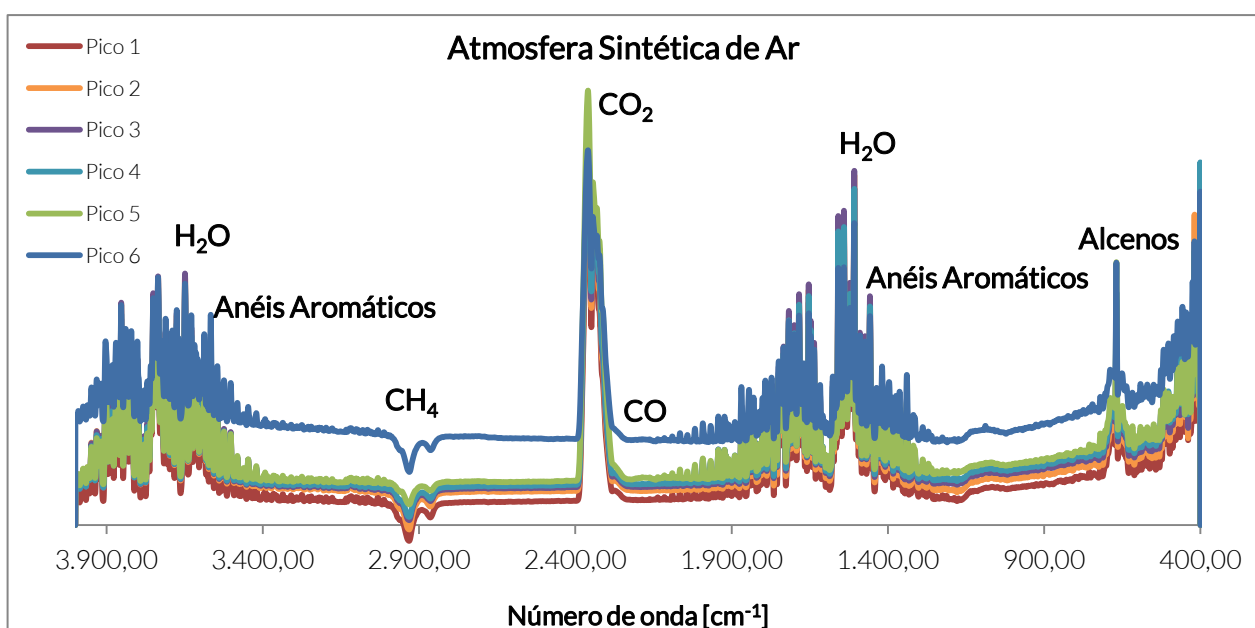


Gráfico 5 - Espectro dos gases liberados Atmosfera Ar - Gol

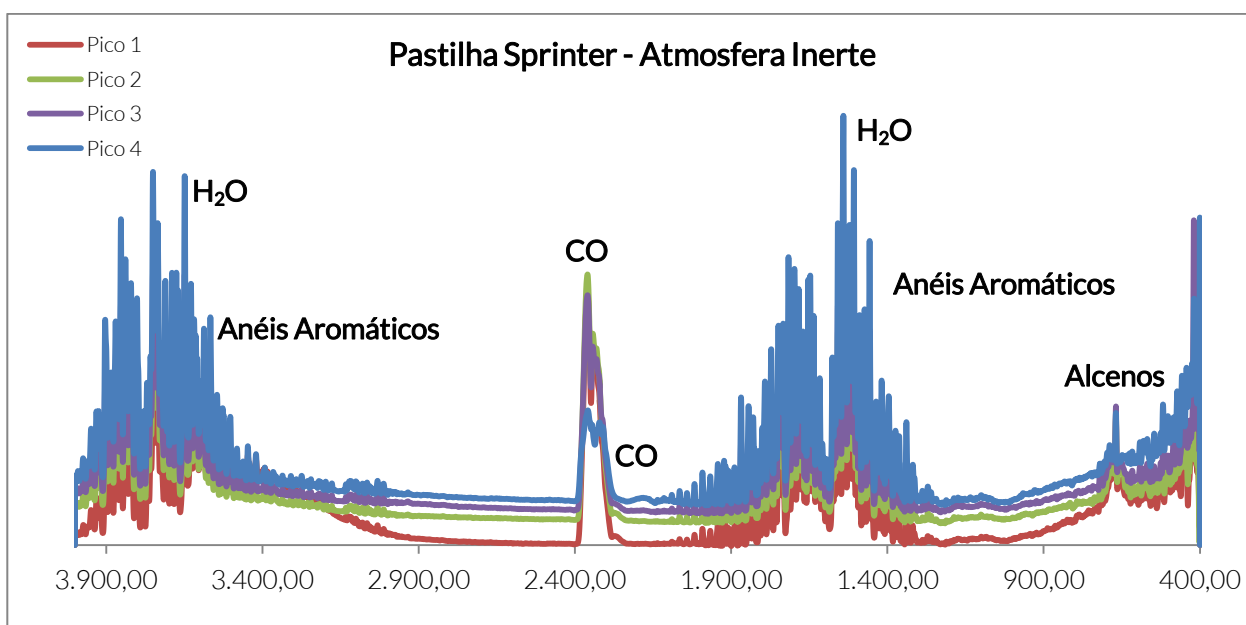


Gráfico 6 - Espectro dos gases liberados em Atmosfera Inerte – Sprinter

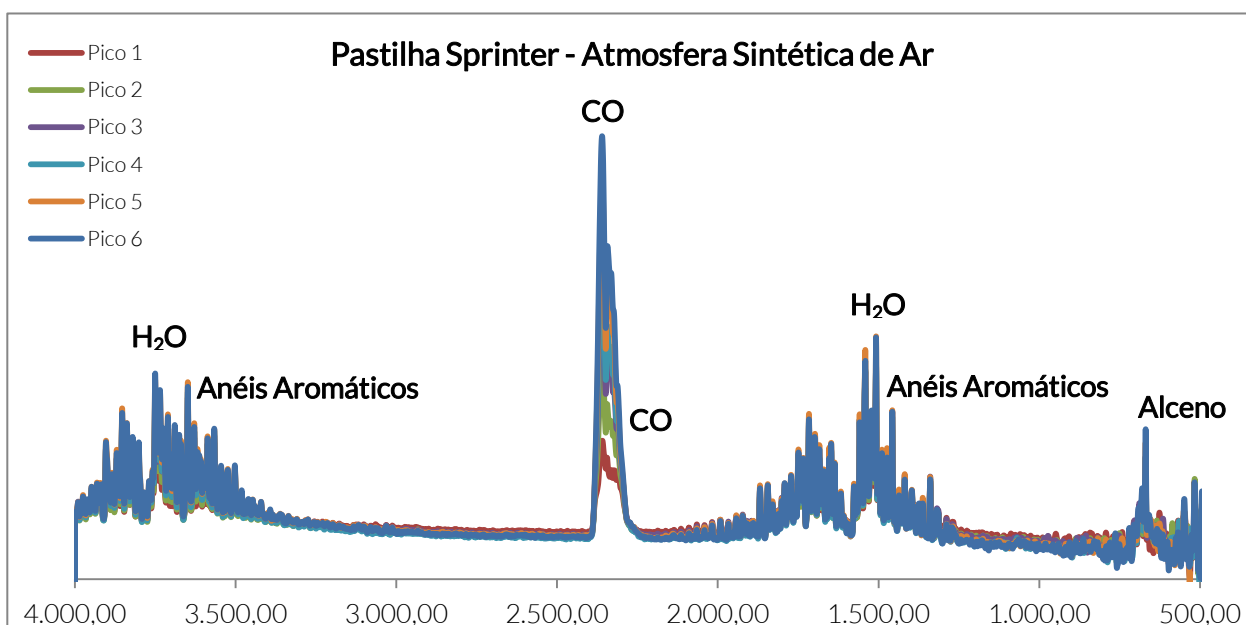


Gráfico 7 - Espectro dos gases liberados Atmosfera Ar - Sprinter

Analisando os espectros foi possível observar um comportamento semelhante das amostras nos dois diferentes tipos de atmosfera. A primeira constatação foi o fato de ambos os espectros apresentarem excitações de número de onda referentes ao CO₂ e CO, mostrando que a pastilha possui quantidades expressivas de oxigênio em sua composição, já que não há a presença desse elemento na atmosfera inerte (YANG, YAN, *et al.*, 2006).

Além do indício de presença desses dois compostos, nas amostras Gol, o pico referente ao valor em torno de 3000 cm⁻¹ demonstrou que a amostra libera gás metano (CH₄) na análise TGA (YANG, YAN, *et al.*, 2006). Em outro ponto, na região de 670 a 700 cm⁻¹, nas duas atmosferas, há um pico característico de elementos alcenos (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2006).

Uma diferença entre as emissões das pastilhas do modelo Gol e Sprinter foi evidenciada, verificando-se liberação de Metano (CH₄) pela pastilha Gol e não ocorrendo excitação referente a esse gás na pastilha Sprinter, nas condições testadas.

Comparando-se os dois espectros FTIR pode-se notar duas faixas uma série de excitações próximas em cada atmosfera, a primeira entre 1200 a 1900 cm⁻¹ e a outra entre 3400 a 3900 cm⁻¹. De acordo com Silverstein (2006), essas duas faixas fazem referência a excitações de grupos de compostos iguais, ou seja, o fato espectro apresentar essas duas faixas confirma a presença de grupos orgânicos específicos, como vapor d'água e também anéis aromáticos.

Para avaliar qualitativamente os elementos e compostos específicos dessa faixa são necessários testes mais precisos, pois são faixas de excitações próximas, e nesse caso indicação de algumas bandas do polímero torna-se difícil (MATTOS e DUTRA, 2004).

4.2.2 Bancada de Testes

As medições de emissão de monóxido de carbono e temperatura nos intervalos de tempo determinados coletadas no Experimento (1), para as duas pastilhas estão organizados na Tabela 5.

Ao analisar os dados relativos ao Experimento (1) para cada amostra, foi percebida uma diferença entre o aumento da temperatura e da concentração de CO em relação ao tempo na comparação dos modelos das amostras, durante a duração de cinco minutos (Tabela 5). A análise possibilitou identificar uma diferença no preparo da amostra entre as pastilhas. Essa conclusão foi possível devido ao fato da amostra Sprinter já ter sofrido aquecimento prévio em sua preparação para o experimento.

Portanto, considerando os dados obtidos pela amostra Gol.1, na Tabela 5, decidiu-se submeter a amostra ao desgaste por mais cinco minutos, alcançando-se a temperatura de 418°C.

Tabela 5 – Resultados do experimento (1) - Sprinter e Gol.1

Sprinter - Experimento (1)			Gol.1 - Experimento (1)		
Tempo	[CO] ppm	Temperatura °C	Tempo	[CO] ppm	Temperatura °C
00:00	0	22	00:00	0	30
01:00	12	134	01:00	0	124
02:00	36	184	02:00	0	172
02:30	67	218	02:30	12	189
03:00	116	254	03:00	16	208
03:30	193	300	03:30	23	226
04:00	283	344	04:00	32	243
04:30	359	373	04:30	46	260
05:00	416	408	05:00	65	275
			07:00	125	333
			08:00	245	365
			09:00	275	384
			10:00	345	418

Dessa forma, foi realizada uma nova análise na amostra do Gol, obtendo-se, enfim, valores semelhantes de temperatura aos obtidos pela amostra Sprinter, no Experimento (1), como pode ser verificado na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados do experimento (1) - Sprinter e Gol.2

Sprinter - Experimento (1)			Gol.2 - Experimento (1)		
Tempo	[CO] ppm	Temperatura °C	Tempo	[CO] ppm	Temperatura °C
00:00	0	22	00:00	0	30
01:00	12	134	01:00	0	133
02:00	36	184	02:00	17	202
02:30	67	218	02:30	30	243
03:00	116	254	03:00	52	287
03:30	193	300	03:30	82	328
04:00	283	344	04:00	109	350
04:30	359	373	04:30	170	381
05:00	416	408	05:00	208	408

Os dados coletados pelo Experimento (2) são apresentados pela

Tabela 7. Os Gráfico 8 e Gráfico 9 demonstram a curva de aumento da temperatura e da concentração de CO em relação ao tempo. Nesses gráficos o intervalo do tempo foi determinado em 15 segundos, sendo os Gráfico 10 e Gráfico 11 constam os resultados do aquecimento de cada amostra no primeiro minuto.

Por meio da diminuição do intervalo de coleta de dados para cinco segundos, foi possível identificar o ponto que se inicia o aumento da concentração de CO. Os pontos evidenciados em verde são os pontos em que o detector de concentração de monóxido de carbono registrou os primeiros valores acima de zero da concentração de CO na câmara de contenção.

Tabela 7 - Dados Experimento (2) - Sprinter e Gol

Sprinter - Experimento (2)			Gol - Experimento (2)		
Tempo	[CO] ppm	Temperatura °C	Tempo	[CO] ppm	Temperatura °C
00:00	0	35	00:00	0	28
00:05	0	64	00:05	0	61
00:10	0	87	00:10	0	88
00:15	0	103	00:15	0	92
00:20	0	115	00:20	0	109
00:25	0	125	00:25	0	112
00:30	0	135	00:30	0	115
00:35	0	145	00:35	0	122
00:40	0	153	00:40	0	125
00:45	0	160	00:45	0	131
00:50	11	175	00:50	0	134
00:55	13	185	00:55	0	140
01:00	16	195	01:00	0	141
01:15	25	228	01:15	0	160
01:30	41	252	01:30	0	176
01:45	58	272	01:45	0	195
02:00	77	291	02:00	14	220
02:15	101	314	02:15	21	254
02:30	125	330	02:30	31	282
02:45	150	350	02:45	47	295
03:00	167	363	03:00	63	320
03:15	197	385	03:15	86	340
03:30	221	401	03:30	107	350
03:45	246	420	03:45	133	361
04:00	263	430	04:00	166	382

04:15	297	445
04:30	322	455
04:45	356	470
05:00	389	483

04:15	199	398
04:30	235	414
04:45	270	430
05:00	297	447

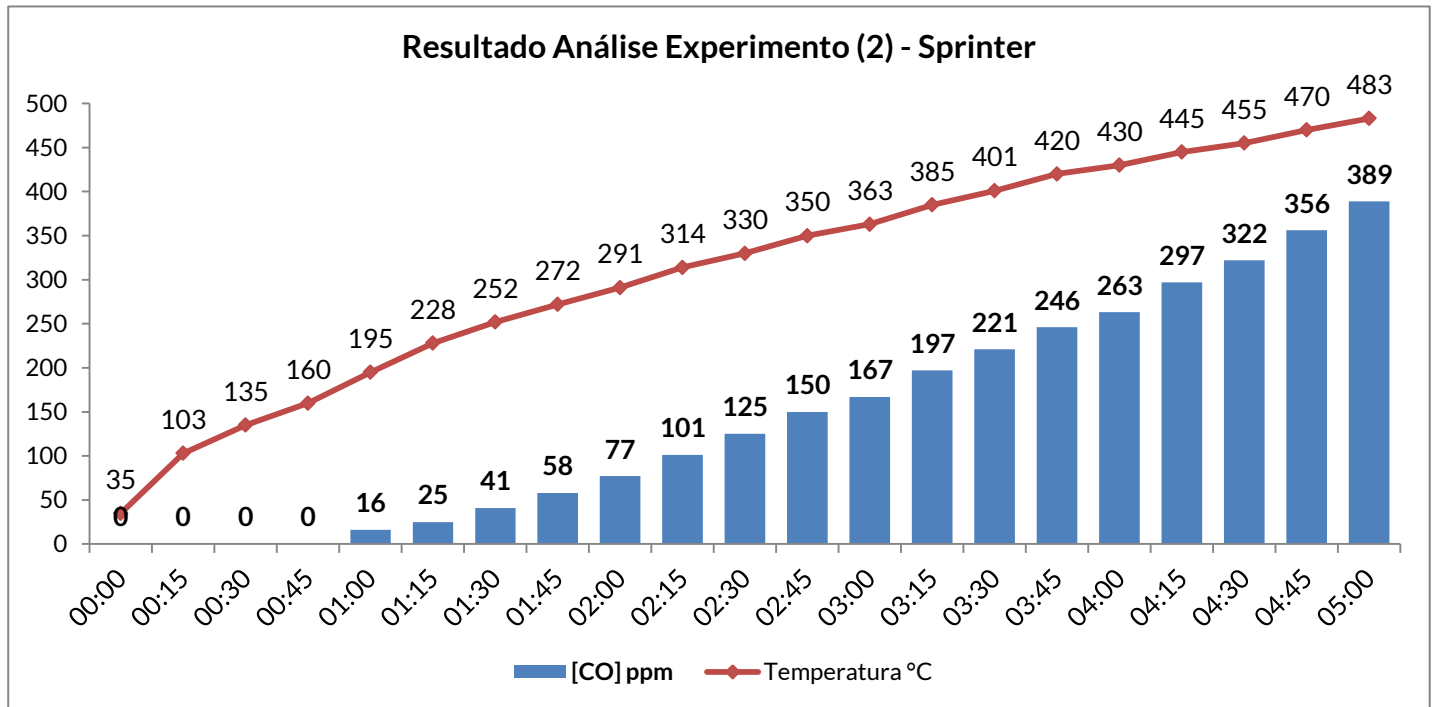


Gráfico 8 - Resultado Experimento (2) - Sprinter

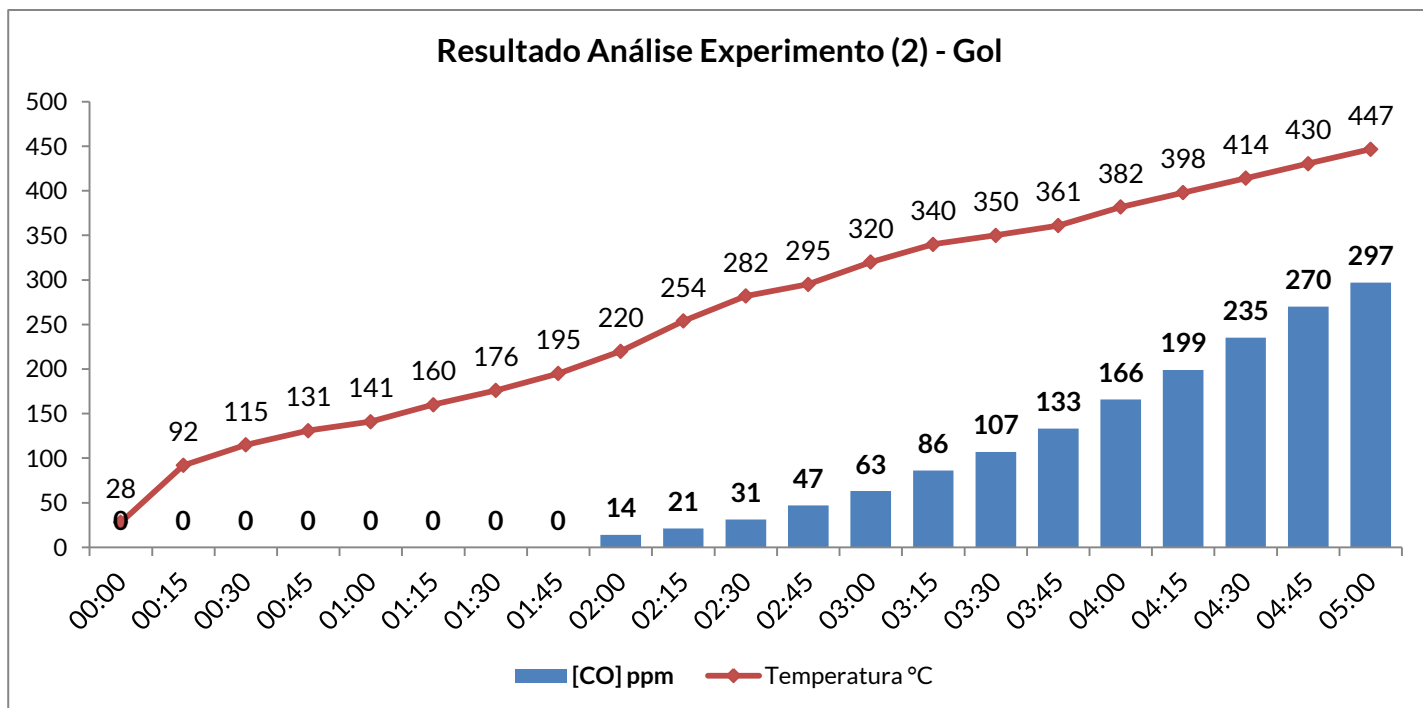


Gráfico 9 - Resultado Experimento (2) - Gol

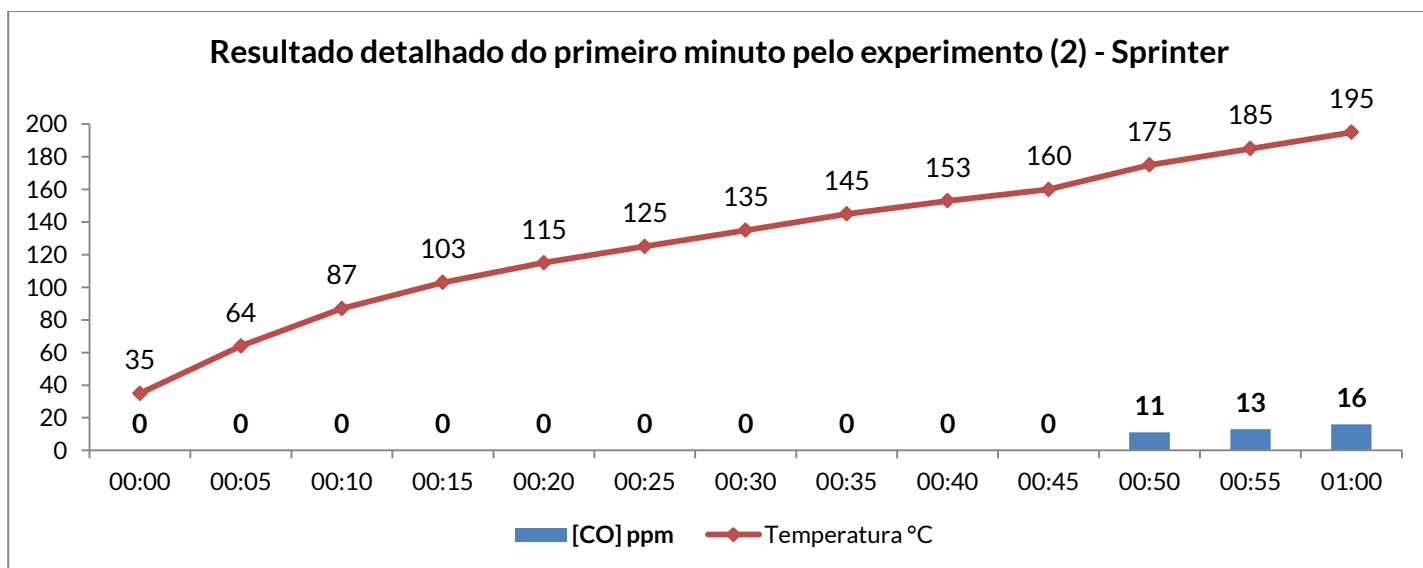


Gráfico 10 - Detalhado do primeiro minuto pelo Experimento (2) - Sprinter

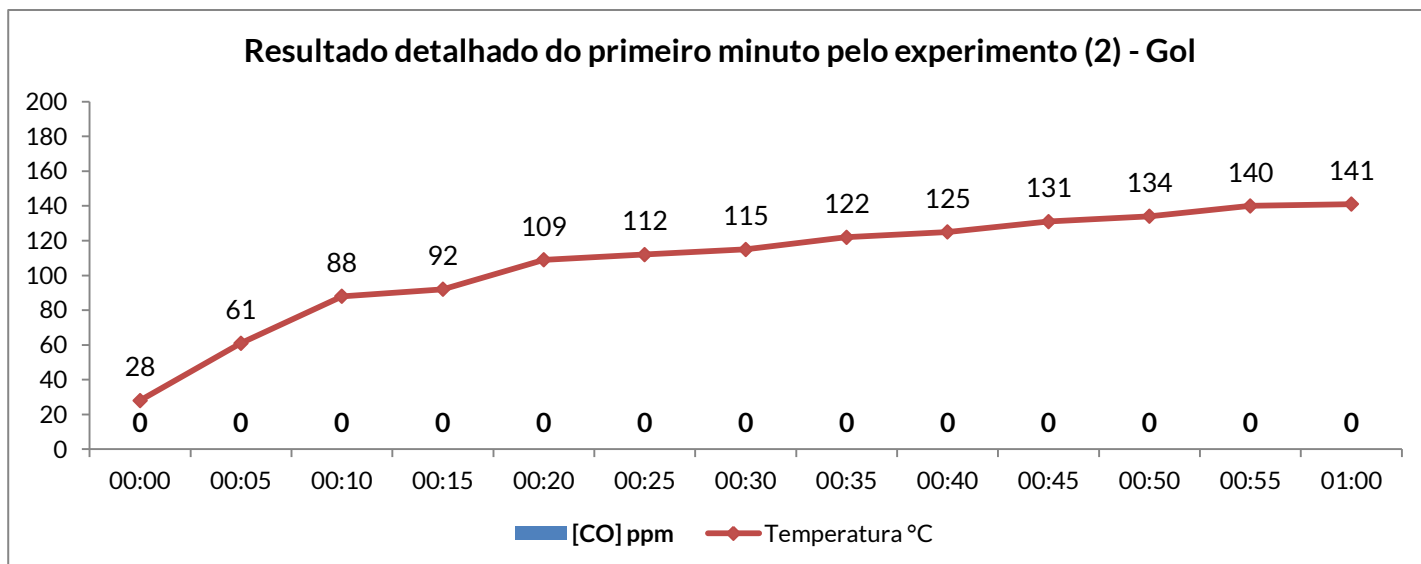


Gráfico 11 - Detalhado do primeiro minuto pelo Experimento (2) - Gol

A análise de todos os gráficos demonstra que o aumento da concentração de CO no ambiente é devido, exclusivamente pelo aumento da temperatura. Essa conclusão é embasada no fato de o valor das concentrações de CO seguirem um mesmo padrão de aumento às mesmas temperaturas, e, nos experimentos, essa relação ocorreu em diferentes pontos do eixo do tempo.

Os dados dos Gráfico 8 e Gráfico 9 reforçam essa afirmação, mostrando que o primeiro ponto de concentração identificado pelo detector ocorreu em pontos diferentes, não sendo verificado durante o primeiro minuto da amostra Gol.

A média de temperatura relacionada aos primeiros pontos detectados de concentração de monóxido de carbono é de 178 °C. É possível afirmar que o início de emissões detectadas ocorre antes do valor médio de uso de uma pastilha de freio, que é de 250°C, temperatura que pode chegar aos 800°C dependendo da maneira que o sistema de freio for solicitado pelo condutor (BELLI, 2014).

Com os dados coletados nos experimentos da bancada de testes foi possível calcular o valor da massa de monóxido de carbono liberada em relação à massa total liberada das amostras durante o experimento. A perda de massa das amostras foi calculada pesando-se a amostra antes e depois da

execução do experimento, obtendo os valores de $m_{inicial} = 7\text{ g}$ e $m_{final} = 6\text{ g}$, caracterizando a $m_{liberada} = 1\text{ g}$, Figura 12.

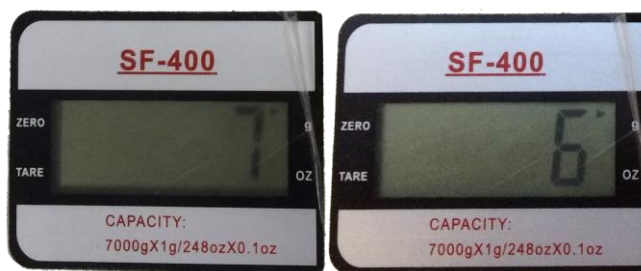


Figura 12 - Pesagem das amostras antes e depois do experimento

O cálculo foi feito por meio da Equação de Clapeyron:

$$P \cdot V = \frac{m \cdot R \cdot T}{M}$$

$$P_{ar} \cdot V_{CO} = \frac{m_{CO} \cdot R_{CO} \cdot T_{ar}}{M_{ar}}$$

$$m_{CO} = \frac{R_{CO} \cdot T_{ar}}{P_{ar} \cdot V_{CO} \cdot M_{ar}}$$

$$\left[\begin{array}{l} P_{ar} = 1\text{ atm} \\ M = 29,8\text{ mol} \\ R = 62,3 \frac{\text{atm} \cdot \text{mm} \cdot \text{g}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \\ T_{ar} = 299\text{ K} \\ V_{CO} = \frac{389}{10^6} \text{ mm}^3 \end{array} \right.$$

$$m_{CO} = 0,19\text{ g}$$

Para cada grama de pastilha desgastada nas condições utilizadas pelo experimento, são liberados 0,19 grama de CO. Considerando os dados disponibilizados pela ANFAVEA que apontam que a média de massa

desgastada durante o vida da pastilha é de 200g foi possível realizar o cálculo de proporção para essa quantidade. Dessa forma, a massa de monóxido de carbono liberada com o desgaste da pastilha de freio foi de $38g \text{ de CO} / 200g \text{ de Pastilha}$.

Considerando que a vida útil é, pela média brasileira, de um ano e que são liberados 38 gramas de CO para cada pastilha do carro em um ano, então são, em média, 152 gramas de monóxido de carbono liberadas a cada ano, para cada carro.

4.3 POTENCIAIS IMPACTOS AMBIENTAIS

Este estudo, de caráter exploratório e natureza qualitativa, foi desenvolvido por meio da análise dos resultados obtidos ao longo do projeto, que de acordo com Yin (2005), deve basear-se em várias fontes de evidência de modo que os dados possam ser validados pela triangulação dos mesmos.

Dessa forma, a análise de potenciais impactos ambientais foi realizada relacionando-se os elementos identificados na amostra e na emissão da amostra com as informações presentes na base de dados CML-IA Characterisation Factors 2001 do Instituto de Ciências Ambientais da Universidade de Leiden. Essa base de dados possui informações sobre a caracterização dos fatores para avaliação do ciclo de vida, apontando os potenciais impactos ambientais referentes a cada atividade e elemento.

Pela análise da composição da pastilha de freio foram identificados, além do carbono (C) e do oxigênio (O) (em média 75% da composição da amostra), elementos como o ferro (Fe), bário (Ba) e enxofre (S), avaliando as suas relações a impactos ambientais. Por outro lado, os resultados da determinação das emissões das pastilhas de freio na fase de uso evidenciaram a presença de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e fenóis.

A Tabela 8 apresenta os potenciais impactos ambientais anuais dos principais elementos evidenciados anteriormente. Então, por meio dos resultados obtidos pelos experimentos é possível afirmar que os elementos evidenciados contribuem para o valor calculado para cada potencial impacto ambiental apresentado pela tabela.

Tabela 8 - Potenciais Impactos Ambientais. Fonte: (CML, 2001)

Impactos Ambientais	Análise da Composição			Análise da Emissão				Unidade	Unidade de Cálculo	Fonte
	Fe	Ba	S	CO ₂	CO	CH ₄	Fenol			
Potencial de Depleção de Recursos Abióticos - ADP	3,17E+04	2,30E+04	1,15E+07	-	-	-	-	kg	kg antimony eq.	Guinee et al. 2001
Potencial de Aquecimento Global - GWP	-	-	-	2,85E+13	1,04E+12	7,47E+12	-	kg	kg CO ₂ eq.	IPCC, 2007
Potencial Criador de Oxidantes Fotoquímicos - POCP	-	-	-	-	2,82E+10	1,79E+09	-	kg	kg ethylene eq	Jenkin & Hayman, 1999
Potencial Tóxico ao Homem - HTP	-	-	-	-	-	-	1,88E+04	kg	kg 1,4-dichlorobenzene eq.	Huijbregts, 1999 & 2000
Potencial Tóxico à Água Doce - FAETP	-	-	-	-	-	-	9,07E+07	kg	kg 1,4-dichlorobenzene eq.	Huijbregts, 1999 & 2000
Potencial Tóxico ao Solo - TETP	-	-	-	-	-	-	9,52E-01	kg	kg 1,4-dichlorobenzene eq.	Huijbregts, 1999 & 2000

Sobre as relações apresentadas pela Tabela 8, o primeiro ponto a ser considerado é que o potencial de depleção de recursos abióticos está relacionado aos elementos evidenciados pela análise elementar da matriz das pastilhas de freio.

A emissão da pastilha de freio contribui para o valor calculado do potencial de aquecimento global e de criação de oxidantes fotoquímicos, relacionados à emissão de dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO) e metano (CH₄). No entanto, a emissão de fenol está relacionada diretamente ao potencial impacto tóxico ao homem, à água doce e ao solo, apresentado pela Tabela 8.

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho teve caráter exploratório. Os resultados obtidos confirmaram a hipótese de que as emissões das pastilhas de freio na fase de uso apresentam impactos ambientais potenciais.

O conjunto de métodos utilizados possibilitou o alcance de resultados qualitativos e quantitativos, identificando a presença de elementos estáveis.

No desgaste das amostras foram evidenciadas por meio da análise TGA-FTIR, além das reações químicas pelo aumento da temperatura no sistema, reações químicas entre elementos componentes das pastilhas devido ao atrito, que geram emissões de CO, CO₂, CH₄, Anéis Aromáticos, entre outros.

É possível que a análise eletroquímica característica do funcionamento do analisador de CO mensure moléculas com picos de excitação similares ao do monóxido de carbono, tais como fenóis. Essa constatação não invalida os resultados obtidos pelas análises de concentração de CO. Pelo contrário, com o objetivo de identificar potenciais impactos ambientais das pastilhas de freio na fase de uso, as moléculas de dióxido de carbono e fenóis têm potenciais poluidores ainda maiores que o monóxido de carbono, fato que agrava o potencial poluidor do uso das pastilhas de freio (THOMAS, 2002).

Há uma lacuna na identificação dos impactos ambientais na fase de uso do ciclo de vida das pastilhas de freio, pois a falta de informações da composição das pastilhas pelos fabricantes, dificulta a avaliação do ciclo de vida desse produto.

Outro ponto identificado pela pesquisa foi a falta de dados sobre a quantidade de pastilhas e a composição de pastilhas produzidas e comercializadas sem o controle de qualidade, fora do mercado regulado.

A responsabilidade do ciclo de vida desse produto deve ser compartilhada por todos os atores envolvidos na cadeia produtiva, desde o fabricante, importadores, comerciantes e consumidor, por determinação legal, o que implica na importância da pesquisa acadêmica sobre o assunto e a responsabilidade de estender à sociedade os resultados encontrados.

Sugere-se a continuidade desta pesquisa com elaboração do inventário do ciclo de vida do produto e a avaliação dos impactos ambientais potenciais. Somente a partir desse passo será possível dar embasamento para a definição de políticas públicas e desenvolvimento de tecnologia para evitar, e, ou minimizar os impactos ambientais.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. **Norma Técnica ABNT NBR 10004:2004. ABNT Catálogo. Portal da Associação Brasileira de Normas Técnicas.** [S.l.]. 2004.

AMTECH INDUSTRY. **Manual BX170-LCD Portable Single Gas Detector.** Amtech Industry Co Ltd. [S.l.]. 2009.

ANFAVEA. **Desempenho da Indústria Automobolística Brasileira.** [S.l.]. 2014.

ANFAVEA. **Produção, vendas e exportação de autoveículos.** [S.l.]. 2014.

AUTOMOTIVE, B., 2014. Disponível em:
<http://www.automotivebusiness.com.br/noticia_det.aspx?id_noticia=17323>.

BECKHOFF, B. et al. **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis.** [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007.

BELLI, M. Discos de Freio de Carbono, nas Ruas e nas Pistas.
Autoentusiastas, 25 jul. 2014.

BÖHM, P. D. G. M. Como os principais poluentes provocam doenças, 2014.
Disponível em: <www.saudetotal.org.br/artigos/meioambiente/poluição>.

BORNHOLD, A. M. **DIMENSIONAMENTO DE UM SISTEMA DE FREIO PARA VEÍCULO.** [S.l.]: [s.n.], 2012.

BRASIL. referencia Política Nacional de Meio ambiente, por meio da Lei 6.938 em 31 de agosto de 1981. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, 1981. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L6938.htm>.
Acesso em: 17 Julho 2015.

BRASIL. Política Recursos Hídricos (PNRH), pela Lei 9.433 em 8 de janeiro de 1997. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, 1997. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L9433.htm>. Acesso em: 17 Julho 2015.

BRASIL. Política Nacional de Educação Ambiental, pela Lei 9.795 em 27 de abril de 1999. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, 1999.

Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9795.htm>. Acesso em: 17 Julho 2015.

BRASIL. Política Nacional de Saneamento Básico, por meio da Lei 11.445 em 5 de janeiro de 2007. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, 2007. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2007/lei/l11445.htm>. Acesso em: 17 Julho 2015.

BRASIL. Política Nacional Mudança do Clima (PNMC), pela Lei 12.187 em 29 de dezembro de 2009. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, 2009. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2009/lei/l12187.htm>. Acesso em: 17 Julho 2015.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF**, 2010. ISSN v. 147, n.147, p.3, 03 ago. 2010. Seção 1. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm>. Acesso em: 17 Julho 2015.

BRASIL. Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída pela Lei 12.305 em 2 de agosto de 2010. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 17 Julho 2015.

BRASIL. Produção e Consumo Sustentável (PPCS), lançada em 23 de novembro de 2011. **Mistério do Meio Ambiente**, 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/producao-e-consumo-sustentavel/plano-nacional>>. Acesso em: 17 Julho 2015.

BUENO, G.; GOMES, É. **Princípios e aplicações de análise térmica**. [S.l.]: [s.n.], 2013.

CALDAS, C. Automóveis: Excesso e suas consequências, 2008. Disponível em: <www.comciencia.com.br>.

CETESB. Relatório Anual Qualidade do Ar, 2014. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>>.

- CML, C. F. **CML-IA Characterisation Factors**. Universidade de Leiden. Netherlands. 2001.
- CONAMA. **RESOLUÇÃO CONAMA Nº 001**. [S.l.]. 1986.
- CONAMA. **CONAMA nº 3, de 28 de junho de 1990**. [S.l.]. 1990.
- DETRAN/DF. **Frota de Veículos Registrados no Distrito Federal**. [S.l.]. 2014.
- FILHO, V. F. N. **Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia e po Reflexão Total**. [S.l.]. 1999.
- FRAS-LE. **Manual Técnico da Linha Leve 2014**. [S.l.]: [s.n.], 2014.
- GARG, B. D. et al. **Brake wear particulate matter emission**. [S.l.]: Environ. Sci. Technol. Vol.34, 2000. ISBN pp. 4463-4469.
- HAACK, M. D. S. **Análise de Materiais por Espectroscopia no Infravermelho dentro do Sistema de Gestão de Qualidade conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Instituto de Química**, 2010.
- HOFFMAN, A. J. **From heresy to dogma: an institutional history of corporate environmentalism**. San Francisco: Lexington Press, 1997. ISBN 253p.
- IBAMA. **Sistema Nota Verde**, 2014.
- LAGOEIRO, L. E. **Microscópio Eletrônico de Varredura. Departamento de Geologia da USP**, 2015. Disponível em:
<<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>>.
- LIMPERT, R. **Brake design and safety**. [S.l.]: Ed. Warrendale - EUA: SAE International, 1999.
- MARÉCHAL, Y. **The molecular structure of liquid water delivery by absorption spectroscopy in the whole IR region completed with thermodynamics data**. [S.l.]: J. Mol, 2011.

MATTOS, E. C.; DUTRA, R. C. L. Avaliação do uso de técnicas FT-IR para caracterização de cobertura polimérica de material energético, São Carlos, Polímeros vol.14, n. Apr./June, 2004.

MERCEDES-BENZ. **Mercedes-Benz alcança o marco de produção de 200.000 veículos Sprinter.** [S.l.]. 2011.

MMA. **Padrões de Qualidade do Ar.** [S.l.]. 2014.

OLIVEIRA, J. M. D. Caracterização Térmica e Espectrofotométrica de Diferentes Ligninas Extraídas do Bagaço de Cana-de-Açúcar. **Univerisidade de Brasília - FGA**, 2014.

OMS, O. M. D. S. **Guia de Qualidade do Ar OMS.** [S.l.]. 2005.

ÖSTERLE, W.; URBAN, I. **Friction layers and friction films on PMC brake pads.** [S.l.]: [s.n.], 2004. ISBN Wear (257) pp. 215–226.

PARREIRA, P. S. **Metodologia de EDXRF e Aplicações com um Sistema Portátil.** Londrina. 2006.

SCHIRMER, W. N.; LISBOA, H. D. M. Química da Atmosfera: Constituintes Naturais, Poluentes e suas Reações. **Tecno-Logica**, Florianópolis, Santa Catarina, 2008.

SHIMADZU, C. **Eletronic Balance Instruction Manual.** Kyoto, Japão. 2009. (321-56867-21A).

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** [S.l.]: LTC, 2006.

THOMAS, S. Degradation of phenol and compounds. **World Jornal Microbiology & Biotechnology**, 2002.

VOLKSWAGEN. Volkswagen Gol chega ao 27º ano consecutivo como o veículo mais vendido no Brasil., 2013. Disponível em: <<http://ofertas.vw.com.br/artigo/18>>.

YANG, H. et al. Characteristics of Hemicelluloses, Celluloses and Lignin Pyrolysis. **Science Direct, Fuel**, 2006.

YIN, R. K. **Estudo de caso:** planejamento e métodos. 3ª ed. ed. Porto Alegre: Bookman, 2005.

7 APÊNDICES

APÊNDICE A – Análise TGA acoplada à FTIR

Após a revisão teórica, foram realizados três testes Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) em ambas as pastilhas de freio, sendo a pastilha do Gol ainda no desenvolvimento do TCC1 e a pastilha Sprinter no TCC2. O detalhamento do experimento será referente à pastilha do automóvel Gol, repetindo todos os passos para a pastilha do veículo Sprinter.

A amostra retirada da pastilha de freio da marca Fras-le referente ao modelo do Volkswagen Gol. A retirada de uma pequena amostra da pastilha de freio foi feita em uma bancada do laboratório de química utilizando de um arco de serra, usado para serrar a pastilha, e um alicate, para fixação da pastilha Figura 1.



Figura 1 - Ferramentas usadas na coleta da amostra. 1. Alicate. 2. Pastilha de Freio. 3. Arco de Serra.

Após a coleta da amostra foi realizada para a pesagem. A pesagem foi feita em dois equipamentos diferentes.

O primeiro equipamento foi a balança eletrônica Shimadzu TX323L, com precisão de 0,005 gramas (SHIMADZU, 2009). Essa primeira pesagem foi feita com o objetivo de verificar se tal amostra se enquadra na primeira

recomendação dos equipamentos de teste, na faixa em 50 a 100mg. A amostra foi aferida em 0,098 gramas, como demonstrado na Figura 2.



Figura 2 - Amostra na balança Shimadzu TX323L.

O segundo equipamento é a própria balança do equipamento de TGA/DSC da marca TA descrição SDT Q600. Essa balança interna apresenta maior precisão, 0,00005 mg, obtendo-se dados mais precisos sobre a amostra: apresentando 99,9379 mg, como demonstrado na Figura 3.



Figura 3 - Resultado da balança do TGA/DSC.

Após aferir a massa da amostra, o passo seguinte foi a preparação dos equipamentos de teste. Essa fase é denominada de Varredura de Background. Nessa etapa é realizada a análise do ambiente para avaliar a umidade, CO₂ e outros fatores que irão influenciar nos resultados dos testes, a fim de subtrair os valores desses componentes ao final do experimento, obtendo somente os dados da amostra.

Depois de definir os parâmetros do ambiente, foram feitas as definições da Espectroscopia de Infravermelho. Definindo o tempo de coleta da amostra de 123 minutos e espectro de 400 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 128 varreduras. Com essas condições é possível coletar 46 varreduras.

O último passo antes da realização propriamente dita dos experimentos é alocar a amostra nos cadinhos do equipamento. Para tal, além de especificar a massa da amostra é necessário que a mesma tenha geometria que caiba dentro do cadinho. Com a amostra certa, a instalação é feita primeiramente com a abertura do forno colocando o cadinho de referência e o cadinho que contém a amostra (Figura 4). Por fim, é necessário “zerar” o cadinho com a amostra, ou seja, alinha a marcação do cadinho de referência com o da amostra. Dessa forma, todos os equipamentos estão ajustados para a realização dos testes.

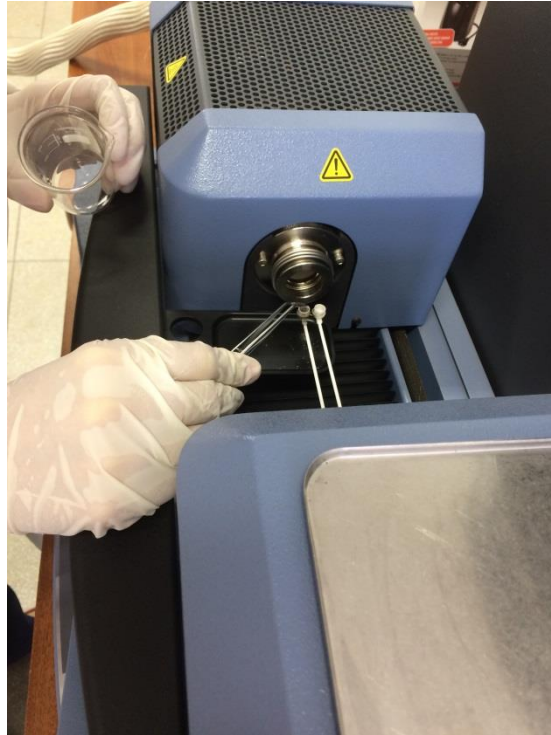


Figura 4 - Instalação dos cadinhos no forno.

Após a preparação, realizou-se a análise termogravimétrica em um analisador SDT Q600 TA (Figura 5). Esse equipamento é capaz de realizar medições em intervalo de amostra em temperatura ambiente até uma temperatura de 1500°C. Esse analisador realiza o TGA, medindo a variação de massa instantânea, como também o DSC, a calorimetria exploratória diferencial.

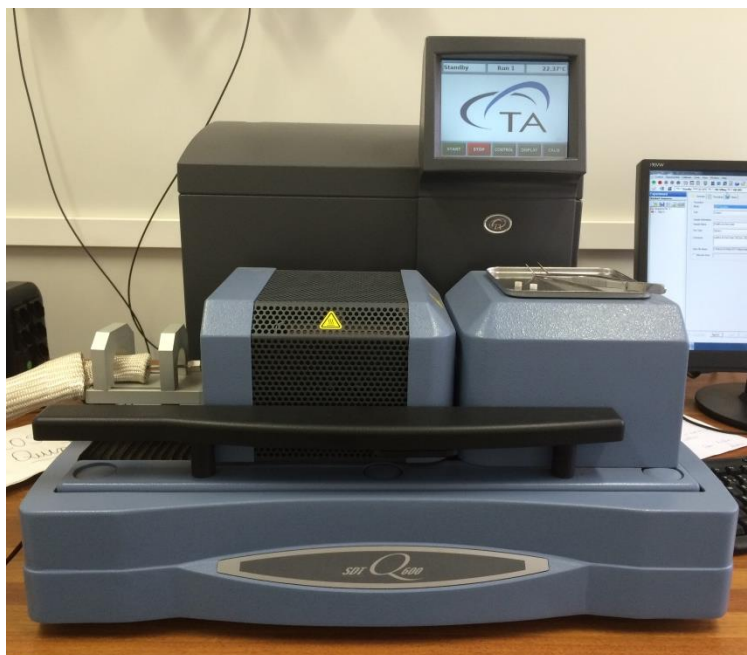


Figura 5 - Analisador Térmico TGA/DSC simultâneo.

Para a análise FTIR dos gases liberados da amostra durante a termogravimetria foi utilizado um equipamento de interface a análise TGA e FTIR, o Thermo Scientific TGA/FTIR acoplado a um espectrofotômetro Nicolet IS10, apresentados na Figura 6.



Figura 6 - Equipamentos acoplados: Interface Thermo Scientific TGA/FTIR e Espectrofotômetro Nicolet IS10.

Essa unidade permitiu que os gases provenientes da análise termogravimétrica fossem guiados por meio de uma linha de transferência aquecida até uma célula de fluxo da interface TGA-IR, onde os espectros de infravermelho foram recolhidos. A célula de gás é niquelada, 100 mm de comprimento e volume interno de 23 mL com janelas de KBr, capaz de suportar temperaturas de até 325°C. A linha de transferência é feita de vidro revestido de aço inoxidável e é conectada diretamente ao tubo do forno TGA, proporcionando uma passagem de gases totalmente inerte para a célula de gás (OLIVEIRA, 2014).



Figura 7 - Linha de Transferência de Gases.

A análise foi realizada com a amostra de 99 mg em forma sólida da pastilha de freio do Volkswagen Gol, aquecendo-a de uma temperatura ambiente de 23°C até a temperatura de 1200°C. A escada de temperatura ocorreu seguindo uma rampa de 10°C/minuto até chegar à temperatura de 250°C, mantendo-se em isotérmica por 5 minutos, seguindo depois desse intervalo para a mesma rampa de crescimento de 10°C/minuto até chegar ao valor final de temperatura de 1200°C. O intuito de programar a análise a uma isotérmica de 250°C em 5 minutos é em simular a situação de uso real da pastilha para dois fatores: a temperatura de uso que é em média de 250°C e o intervalo de tempo médio o qual a pastilha permanece nessa temperatura média.

Análise dos dados dos testes.

Após a realização dos testes, os equipamentos transformam todas as informações coletadas em dados numéricos em tipos de formatos de arquivos diferentes, de acordo com o teste. Para FTIR, os arquivos foram dispostos em formato .csv com duas séries de dados, sendo a primeira o Comprimento de onda em micrômetros e a segunda coluna o percentual de Absorbância. Para TGA e DSC o equipamento gera um arquivo composto por todas as informações da análise, desde a programação inicial até os dados finais coletados, em formato .txt. O arquivo com os dados finais é composto por cinco séries de dados, tais como tempo, temperatura (°C), massa (mg), DTG e DSC. Vale ressaltar que a análise foi feita em duas situações de atmosfera, gerando o dobro de dados coletados, para a atmosfera do ar e para atmosfera sintética.

Com a análise TGA é possível acompanhar a perda de massa em função da temperatura programada. Com os dados obtidos, foi possível construir as curvas TGA para as amostras na atmosfera de ar sintético e atmosfera inerte de nitrogênio, apresentadas na Figura 8.

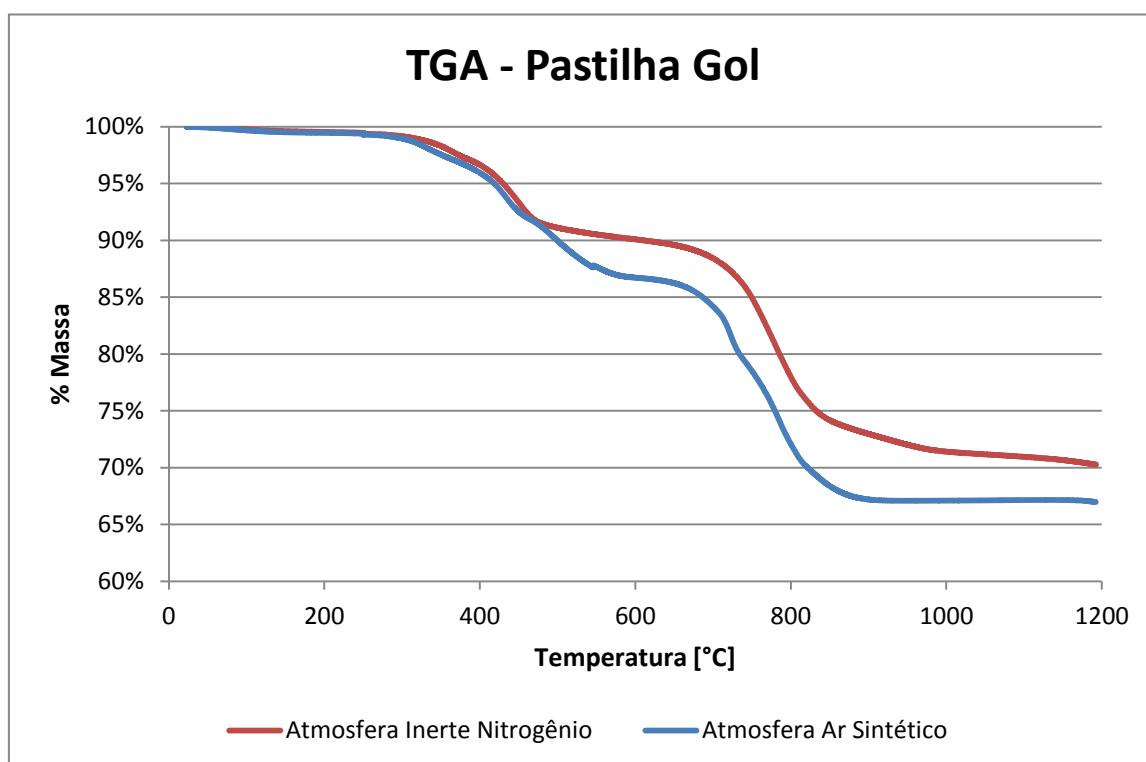


Figura 8 - Curva Termogravimétrica obtida a 10°C/min em atmosfera inerte de nitrogênio e atmosfera sintética do ar para amostras da mesma pastilha de freio do Gol.

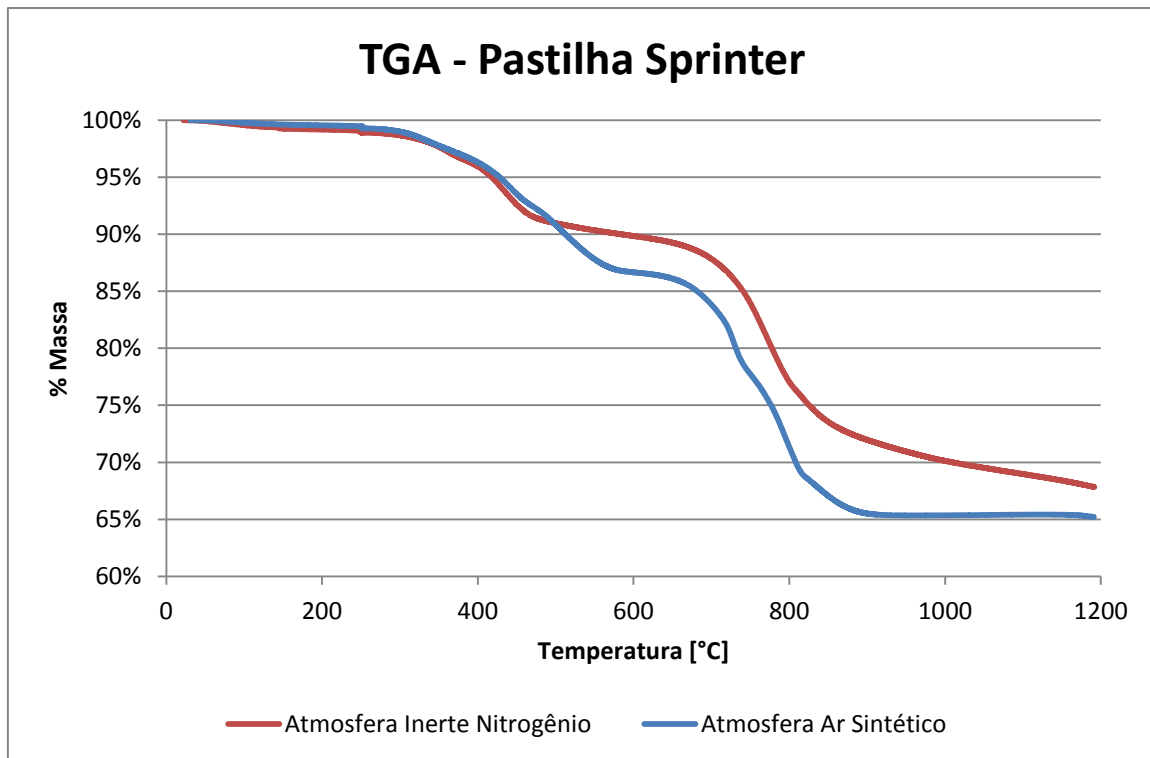


Figura 9 - Curva Termogravimétrica obtida a 10°C/min em atmosfera inerte de nitrogênio e atmosfera sintética do ar para amostras da mesma pastilha de freio do Sprinter.

A primeira análise aos gráficos é sobre a estabilidade térmica das amostras, que se mostra estável até a temperatura de uso das pastilhas de freio. Foi possível notar que a pastilha de freio se degradou a taxas baixas de 0,5% do valor da massa inicial nas condições dos testes, dentro do intervalo de temperatura de uso.

Na atmosfera inerte de nitrogênio, as amostras dos dois modelos de pastilhas passaram por quatro estágios de degradação, e em atmosfera sintética de ar foi possível notar dois estágios a mais, totalizando seis estágios de degradação, também em ambos os casos. Nas duas situações o primeiro pico iniciou em torno de 350°C e ocorreram maiores perdas de massa no último estágio, em torno de 780°C para cada análise.

A diferença de quantidade de estágios de degradação entre as duas análises pode ser explicada pelo fato que em atmosfera não inerte, como a atmosfera sintética do ar, ocorrem reações secundárias com compostos de baixa massa molar adicionalmente à liberação de energia exotérmica

(SCHIRMER e LISBOA, 2008). As Figuras 10 e 15 apresentam as curvas de TGA DTG para cada situação e em seguida à sobreposição dos dados das análises em atmosferas diferentes, comparando cada pico nas duas atmosferas.

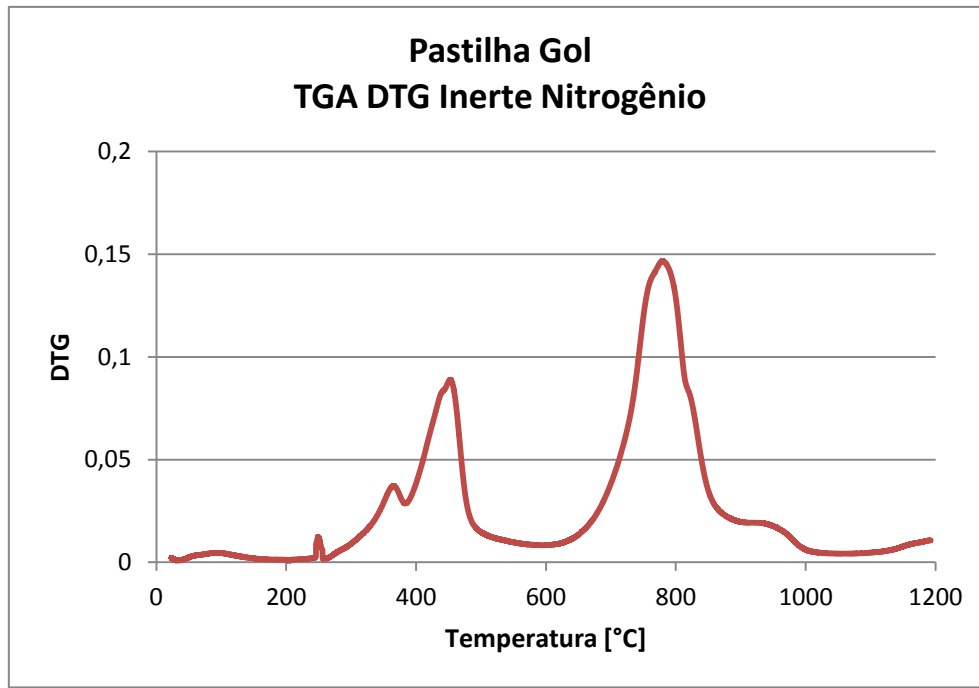


Figura 10 - Curva TGA DTG para Atmosfera Inerte de Nitrogênio para a pastilha Gol.

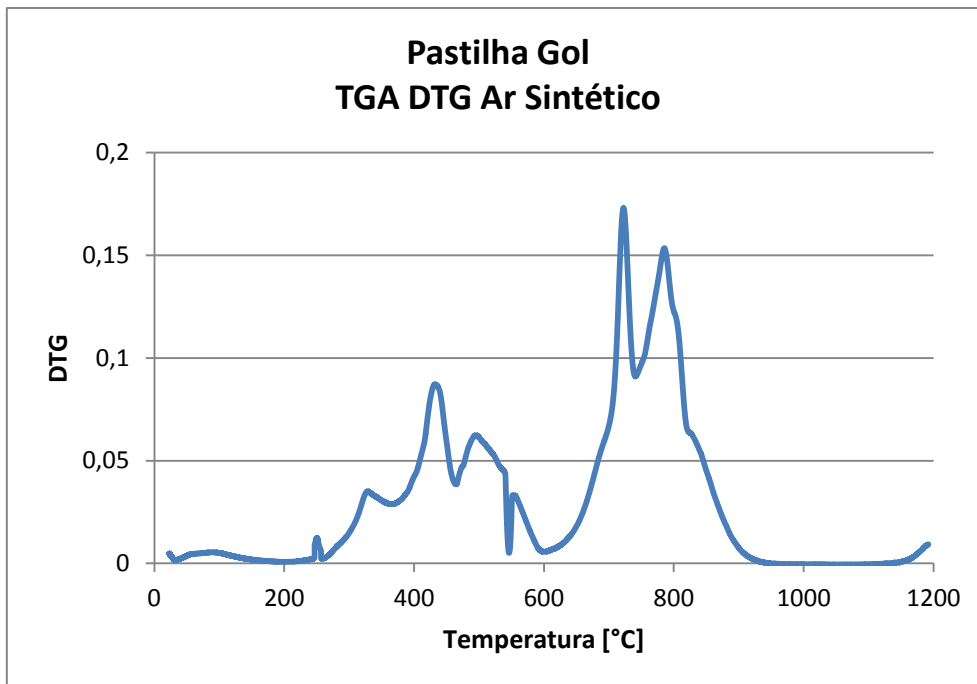


Figura 11 - Curva TGA DTG para atmosfera de ar sintético para a pastilha Gol.

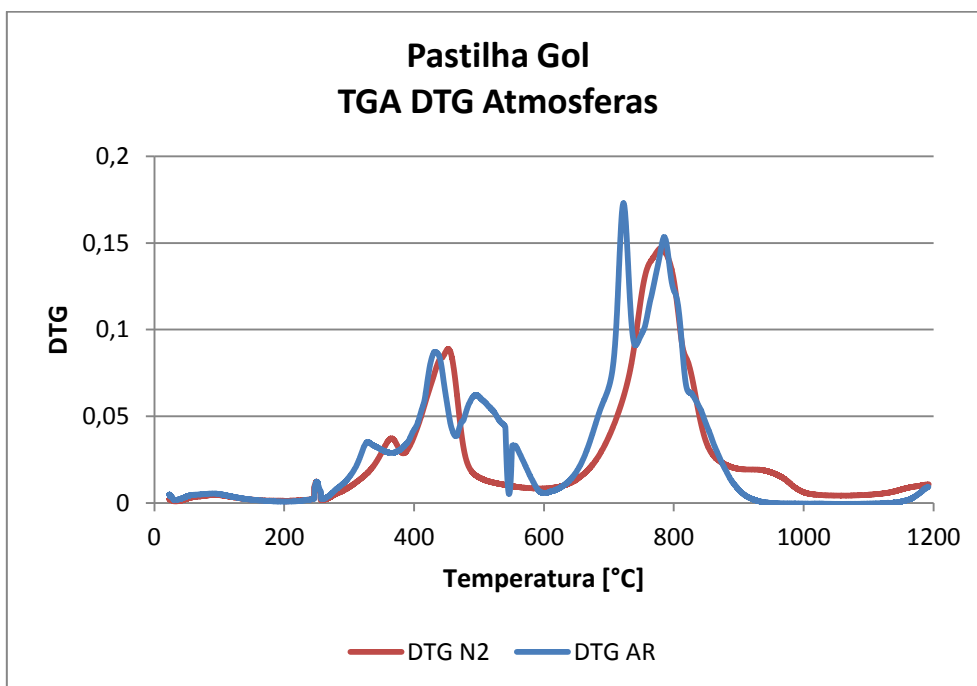


Figura 12 - Curvas TGA DTG para atmosfera de ar sintético e atmosfera inerte de nitrogênio para a pastilha Gol.

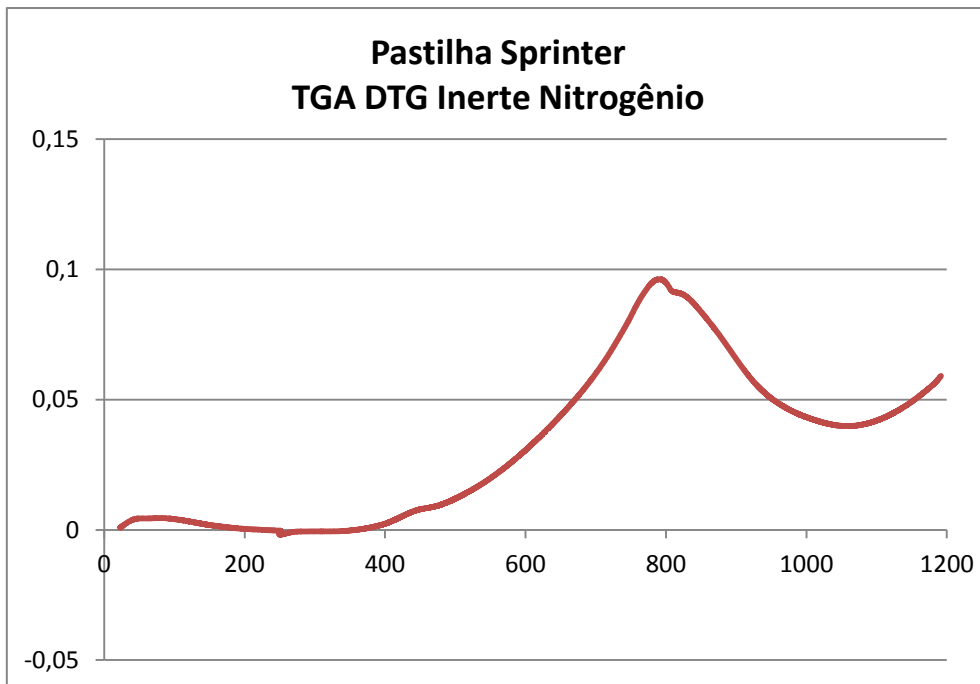


Figura 13 - Curvas TGA DTG para atmosfera de ar sintético e atmosfera inerte de nitrogênio para a pastilha Sprinter.

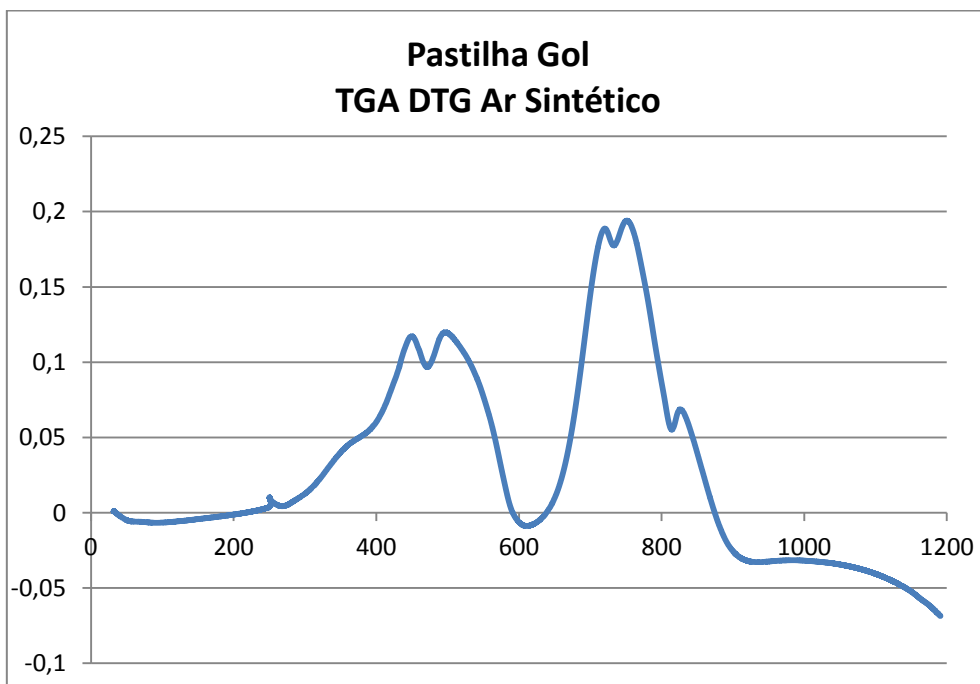


Figura 14 - Curva TGA DTG para atmosfera de ar sintético para a pastilha Sprinter.

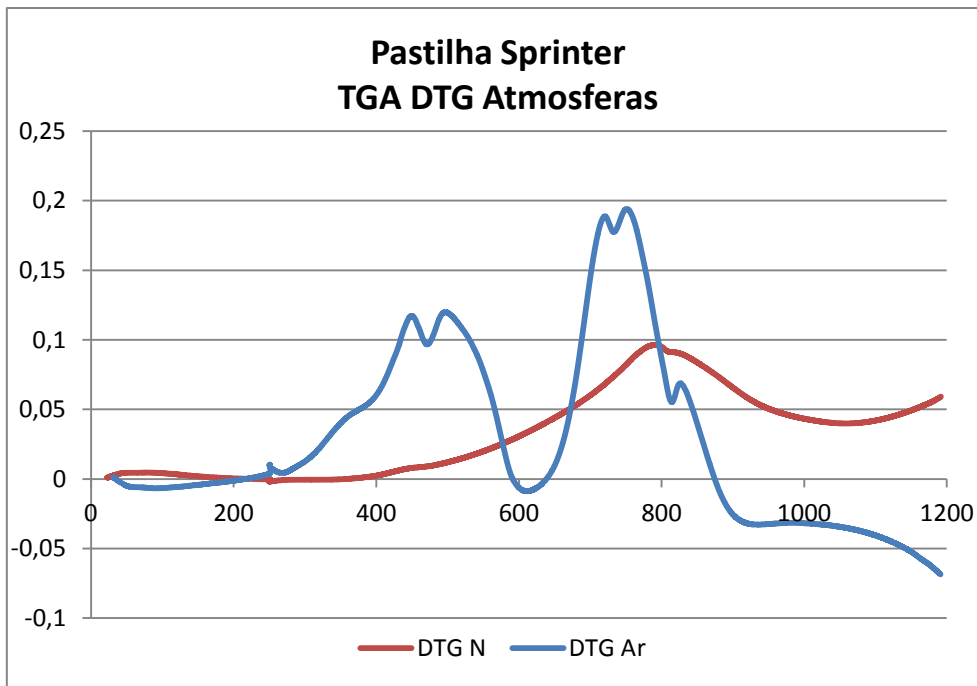


Figura 15 - Curvas TGA DTG para atmosfera de ar sintético e atmosfera inerte de nitrogênio para a pastilha Sprinter.

Com o intuito de determinar qualitativamente quais foram os produtos obtidos, os gases liberados pela análise de TGA foram enviados para o equipamento de análise FTIR. Como dito anteriormente na programação do equipamento, à medida que os gases eram emitidos do TGA os espectros eram recolhidos com 128 varreduras por um período de 123 minutos, resultando em 46 varreduras para cada situação de atmosfera.

Dessa forma, é possível apresentar os espectros dos gases liberados para cada pico de degradação, comparando esse espectro com as curvas de TGA, para a determinação dos gases. A determinação foi feita analisando-se os picos de infravermelho mais expressivos no espectro, comparando o número de onda encontrado com valores padrões de elementos específicos encontrados na literatura. Nesse sentido, analisando os espectros das Figuras 16 à 19 foi possível encontrar valores de número de ondas específicos que se assemelham com valores apresentados na Tabela 1:

Tabela 1 - Bandas de Absorção de elementos com padrões similares ao da amostra.

Elemento	Comprimento de onda	Referência
CO ₂	2363 cm ⁻¹	(YANG, YAN, <i>et al.</i> , 2006)
CO	2167 cm ⁻¹	(YANG, YAN, <i>et al.</i> , 2006)
CH ₄	3017 cm ⁻¹	(YANG, YAN, <i>et al.</i> , 2006)
H ₂ O	1600 e 3550 cm ⁻¹	(MARÉCHAL, 2011)
Fenóis	3337 e 1390 cm ⁻¹	(SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2006)
Alcenos	670 a 700 cm ⁻¹	(SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2006)

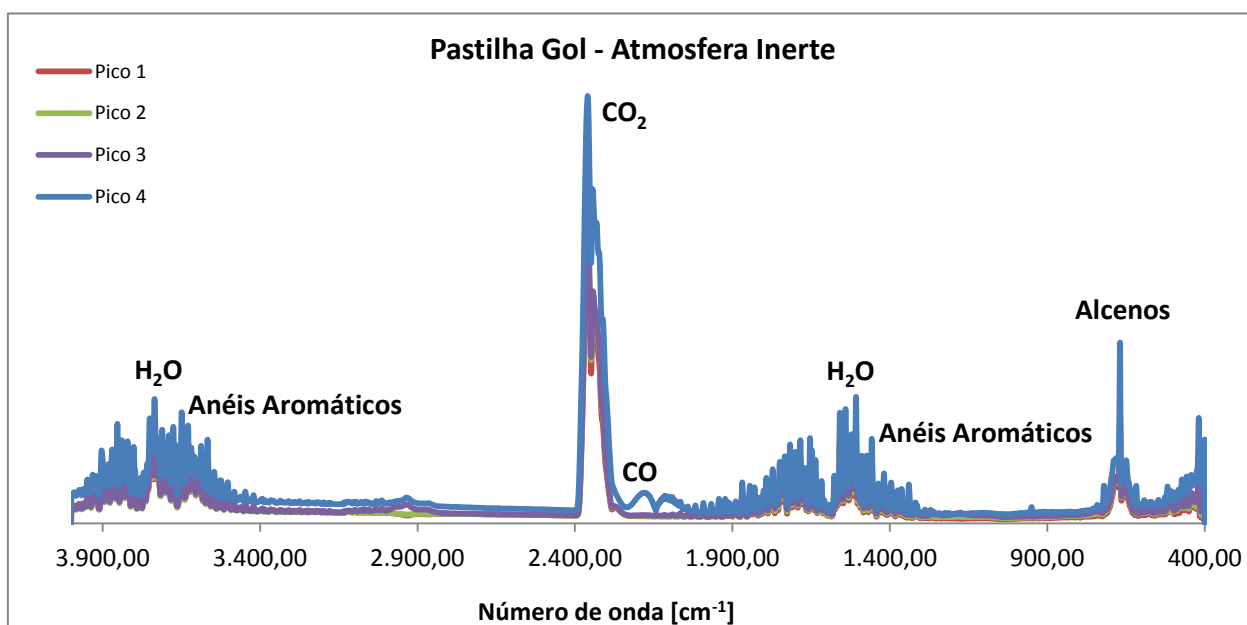


Figura 16 - Espectro dos gases liberados em Atmosfera Inerte para a pastilha Gol.

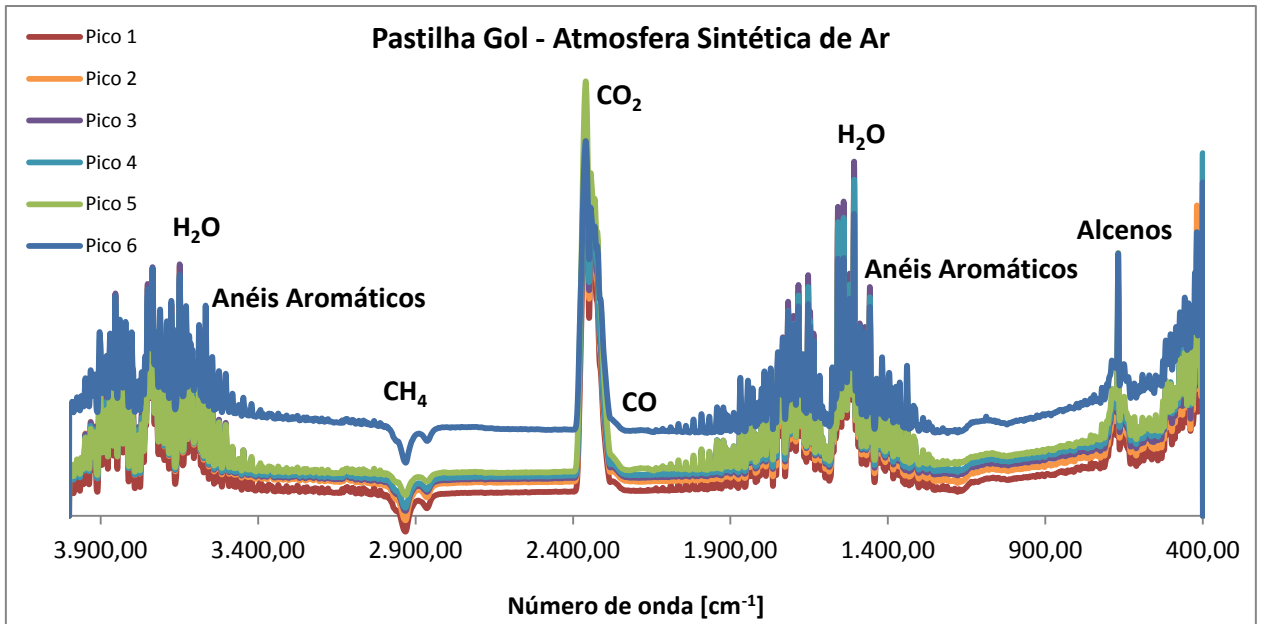


Figura 17 - Espectro dos gases liberados em Atmosfera Sintética do Ar para a pastilha Gol.

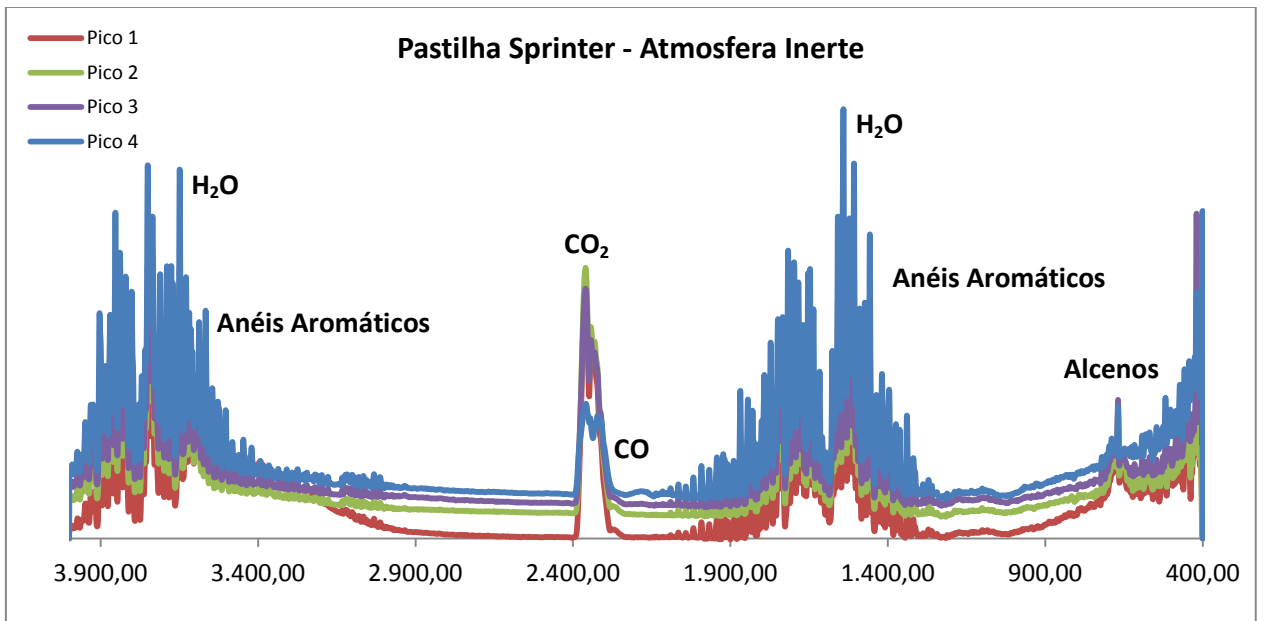


Figura 18 - Espectro dos gases liberados em Atmosfera Inerte para a pastilha Sprinter.

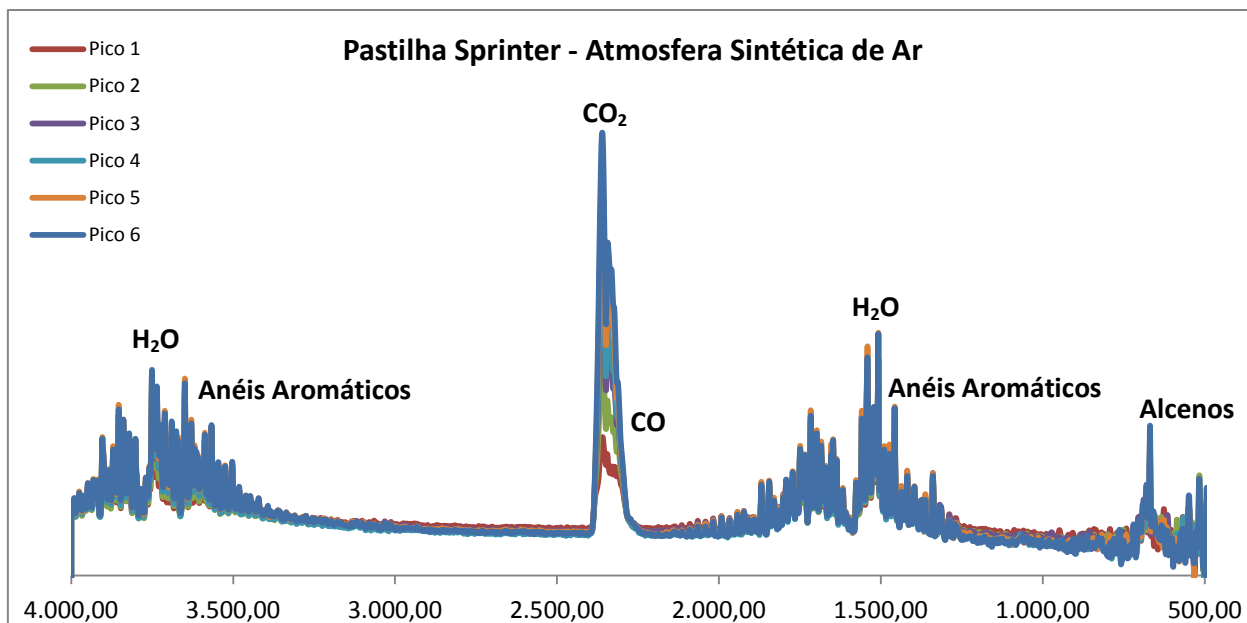


Figura 19 - Espectro dos gases liberados em Atmosfera Sintética do Ar para a pastilha Sprinter.

Analisando os espectros é possível notar um comportamento semelhante da amostra nos dois diferentes tipos de atmosfera. A primeira constatação é o fato de ambos os espectros apresentarem excitações de número de onda referentes ao CO_2 e CO , mostrando que a pastilha possui quantidades relevantes de oxigênio em sua composição, já que não há a presença desse elemento na atmosfera inerte. Além do indício de presença desses dois compostos, o pico referente ao valor em torno de 3000 cm^{-1} demonstra que a amostra libera gás metano (CH_4) na análise TGA. Em outra análise, na região de 670 a 700 cm^{-1} , nas duas atmosferas, há um pico característico de elementos alcenos.

Há, no entanto uma diferença entre as emissões das pastilhas do modelo Gol e Sprinter, ocorrendo liberação de Metano (CH_4) pela pastilha Gol e não ocorrendo excitação referente à essa molécula na pastilha Sprinter.

Por fim, a partir dos espectros FTIR pode-se notar duas faixas de ruído em cada atmosfera, a primeira entre 1200 a 1900 cm^{-1} e a outra entre 3400 a 3900 cm^{-1} . De acordo com Silverstein (2006), essas duas faixas fazem referência a excitações de grupos de compostos iguais, ou seja, o espectro apresentar essas duas faixas corroboram a presença de grupos orgânicos específicos, como vapor d'água e também anéis aromáticos. Porém,

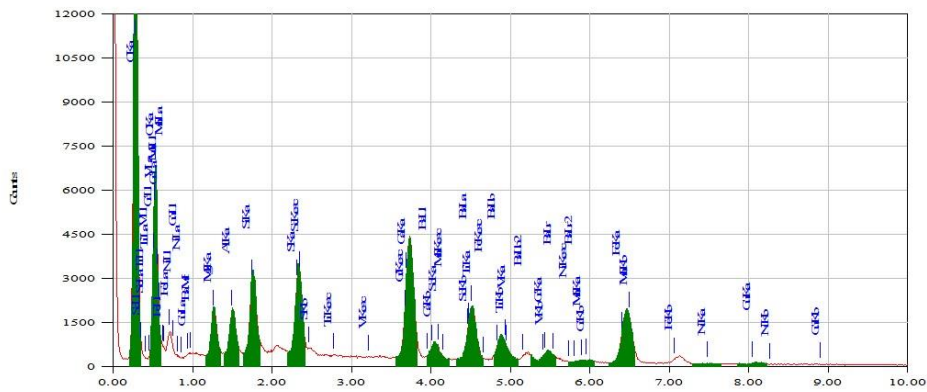
caracterizar qualitativamente os elementos e compostos específicos dessa faixa necessita de outros testes mais preciso, pois é uma faixa de ruído muito elevado.

APÊNDICE B – Relatório EDS Pastilha Gol 1

Gol 1



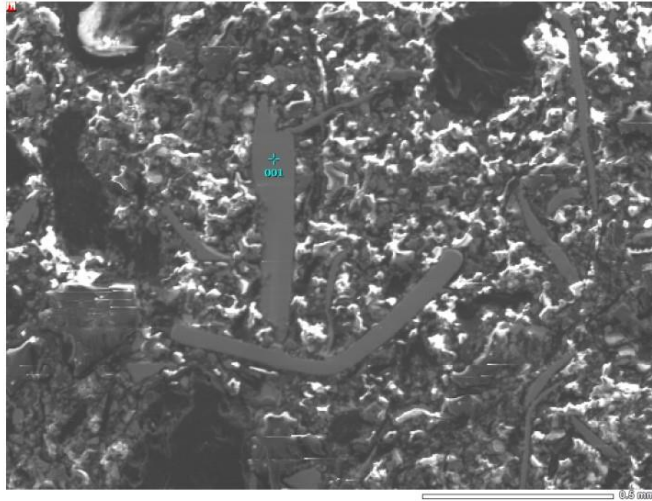
Type: IMG1
 Keyword: EDS
 Modified: Thursda
 Thursday



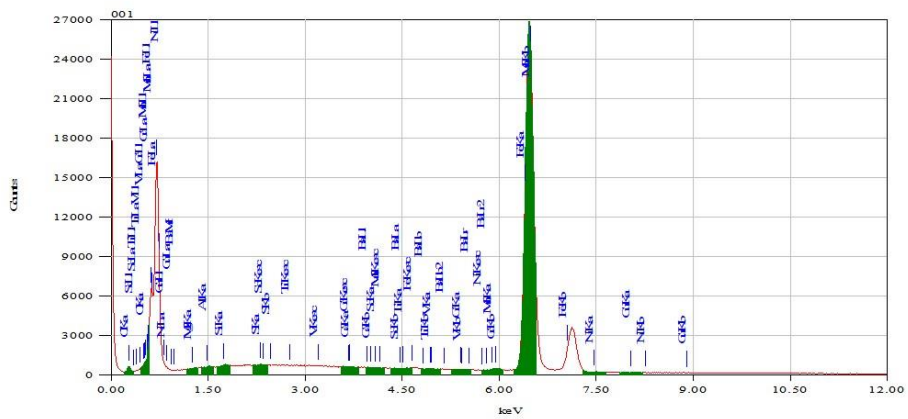
Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation
C K	0.277	49.41	0.07	59.96			41.297
O K	0.525	39.36	0.17	35.85			38.644
Mg K	1.253	1.02	0.01	0.61			1.1221
Al K	1.486	0.70	0.01	0.38			1.0675
Si K	1.739	1.03	0.01	0.54			1.6490
S K	2.307	1.18	0.01	0.54			2.5254
Ca K	3.690	1.95	0.02	0.71			4.2949
Sc K	4.088	0.37	0.01	0.12			0.6863
Ti K	4.508	2.39	0.02	0.73			4.2605
V K	4.949	0.14	0.01	0.04			0.2465
Cr K	5.411	0.02	0.01	0.01			0.0369
Mn K	5.894	0.23	0.01	0.06			0.3866
Fe K	6.398	1.35	0.02	0.35			2.3491
Ni K	7.471	0.12	0.01	0.03			0.2172
Cu K							
Ba L	4.464	0.71	0.03	0.08			1.2153
Total		100.00		100.00			

APÊNDICE C – Relatório EDS Pastilha Gol 2

Gol 2



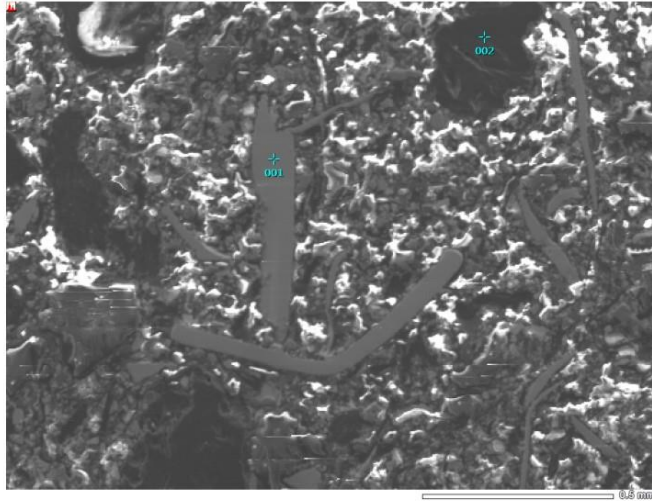
Type: IMG1
 Keyword: IMG1
 Modified: Thursda
 EDS: EDS
 EDS, SEQ: EDS, SEQ



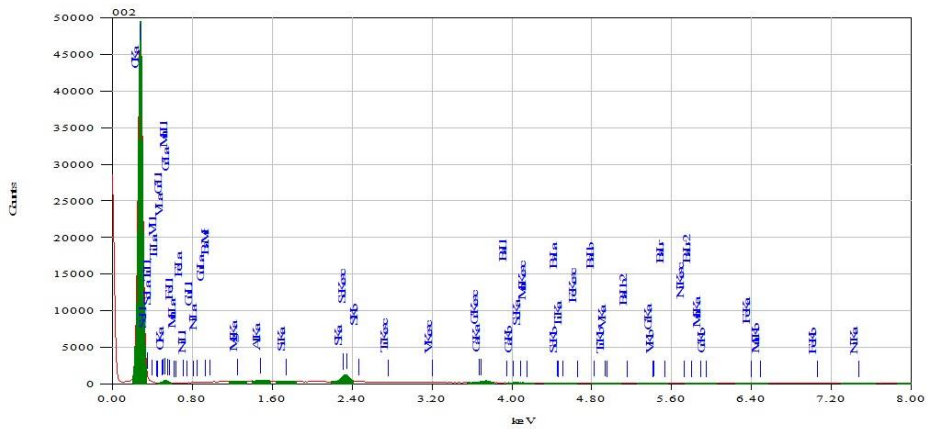
Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C	0.277	13.85	0.11	42.60			3.5108	
O								
Mg	1.253	0.11	0.06	0.17			0.0404	
Al	1.486	0.11	0.05	0.16			0.0647	
Si	1.739	0.38	0.05	0.51			0.2544	
S	2.307	0.05	0.03	0.06			0.0513	
Ca	3.690	0.03	0.04	0.03			0.0360	
Sc								
Ti								
V	4.949	0.08	0.04	0.06			0.0987	
Cr	5.411	0.07	0.04	0.05			0.0920	
Mn	5.894	2.24	0.07	1.51			2.4687	
Fe	6.398	80.80	0.31	53.45			91.0715	
Ni	7.471	2.28	0.09	1.43			2.3115	
Cu								
Ba								
Total		100.00		100.00				

APÊNDICE D – Relatório EDS Pastilha Gol 7

Gol 3

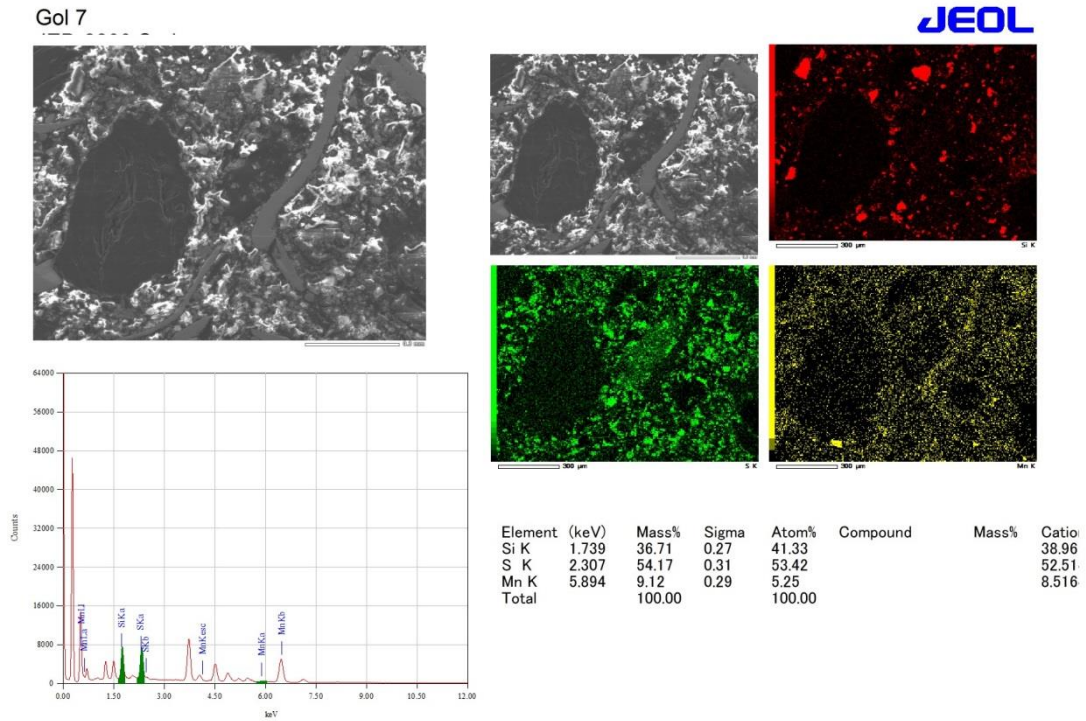


Type Keyword Modific
 IMG1 IMG1 Thursda
 EDS EDS Thursda
 EDS EDS , SEQ
 EDS EDS , SEQ

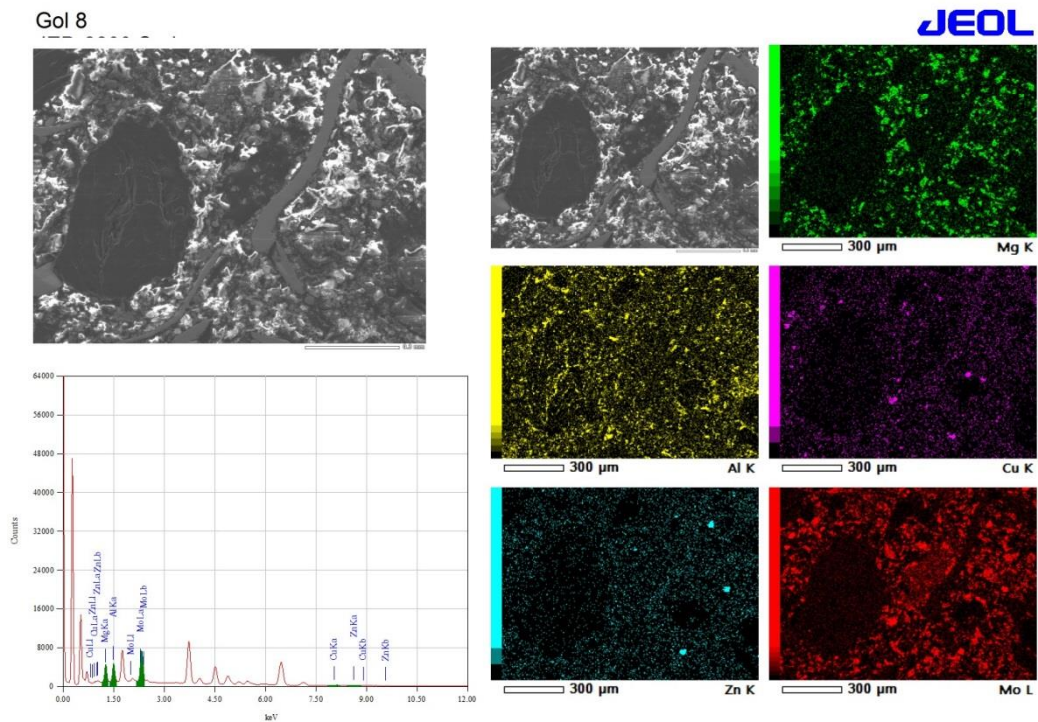


Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C	0.277	94.11	0.07	95.82			97.2550	
O	0.525	5.09	0.10	3.89			1.6897	
Mg	1.253	0.03	0.01	0.01			0.0220	
Al	1.486	0.04	0.01	0.02			0.0496	
Si	1.739	0.00	0.01	0.00			0.0005	
S	2.307	0.47	0.01	0.18			0.6659	
Ca	3.690	0.15	0.01	0.05			0.2047	
Sc	4.088	0.04	0.01	0.01			0.0439	
Ti	4.508	0.02	0.01	0.01			0.0231	
V	4.949	0.02	0.01	0.00			0.0214	
Cr								
Mn	5.894	0.00	0.01	0.00			0.0044	
Fe	6.398	0.01	0.01	0.00			0.0065	
Ni								
Cu	8.040	0.01	0.01	0.00			0.0134	
Ba	L							
Total		100.00		100.00				

APÊNDICE E – Relatório EDS Pastilha Gol 7

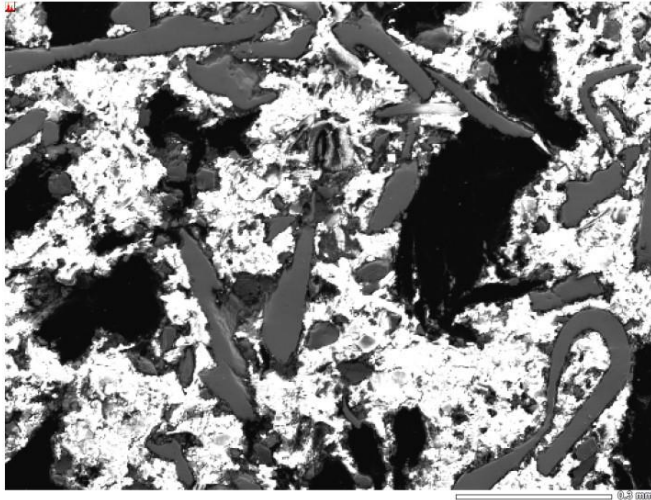


APÊNDICE F – Relatório EDS Pastilha Gol 8

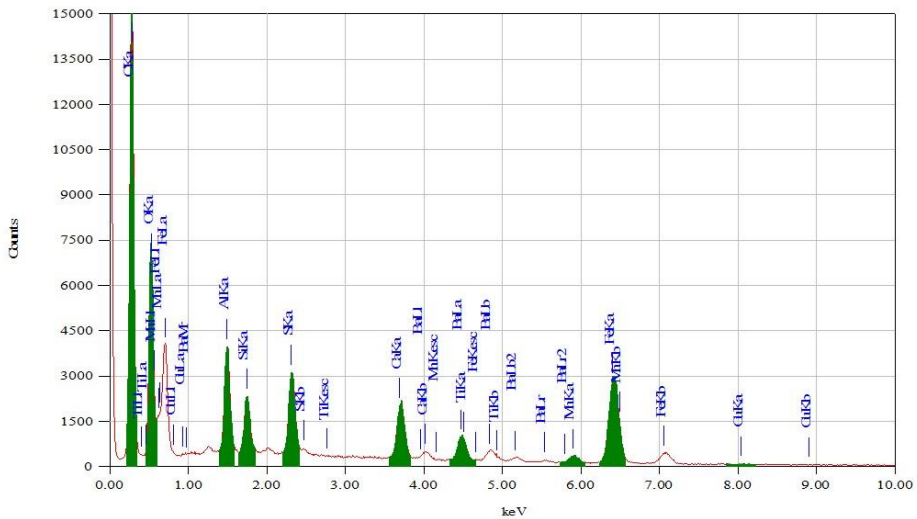


APÊNDICE G – Relatório EDS Pastilha Sprinter 1

Sprinter



Type: IMG1
 Keyword: IMG1
 Modified: Tuesday
 EDS: EDS
 Modified: Tuesday

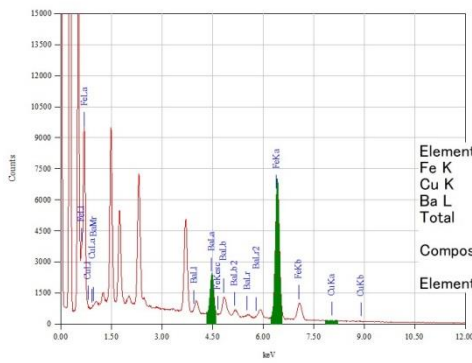
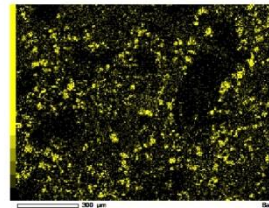
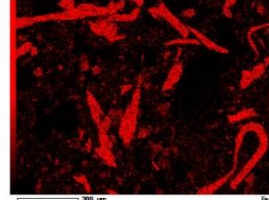
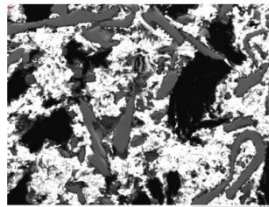
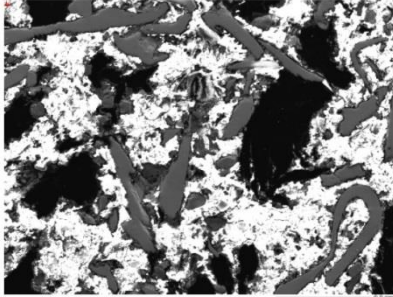


Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation
C K	0.277	44.64	0.06	62.14			29.368
O K	0.525	27.04	0.10	28.26			28.460
Al K	1.486	2.13	0.02	1.32			2.8022
Si K	1.739	1.14	0.01	0.68			1.5841
S K	2.307	2.08	0.01	1.08			3.4958
Ca K	3.690	2.54	0.02	1.06			4.6519
Ti K	4.508	0.64	0.02	0.22			0.9726
Mn K	5.894	1.11	0.02	0.34			1.6120
Fe K	6.398	14.65	0.08	4.39			21.481
Cu K	8.040	0.12	0.03	0.03			0.1686
Ba L	4.464	3.91	0.05	0.48			5.4018
Total		100.00		100.00			

APÊNDICE H – Relatório EDS Pastilha Sprinter 2

Sprinter

JEOL

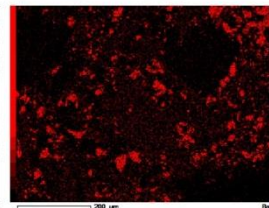
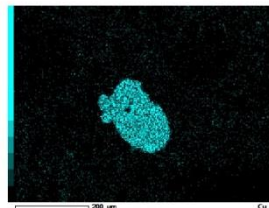
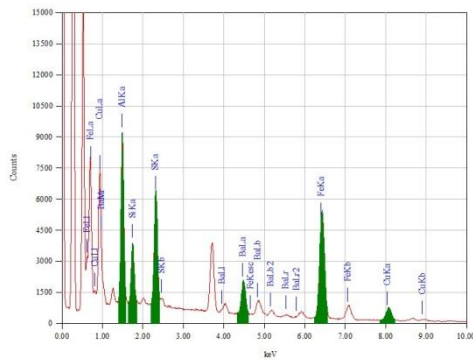
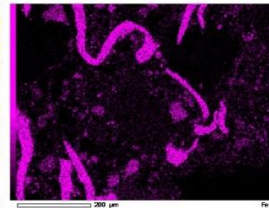
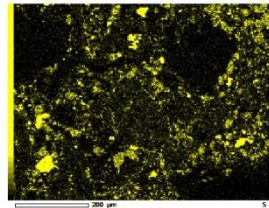
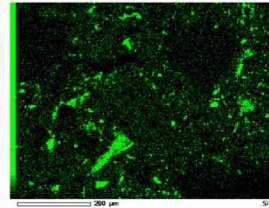
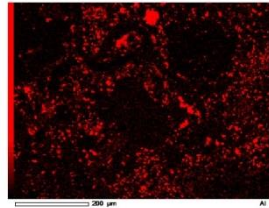
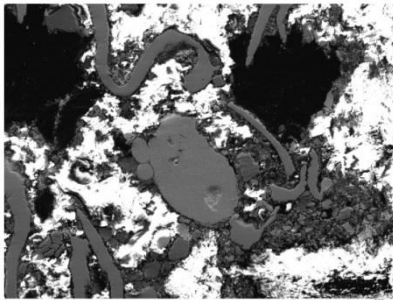


Element (keV)	Mass%	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
Fe K	6.398	74.08	0.27	87.40		75.1568	
Cu K	8.040	0.30	0.10	0.31		0.2852	
Ba L	4.464	25.62	0.16	12.29		24.5580	
Total		100.00		100.00			

APÊNDICE I – Relatório EDS Pastilha Sprinter 4

Sprinter

JEOL



APÊNDICE J – Relatório EDX-720 Pastilha Gol

Sample : PASTILHA GOL,

Comment : 5mm_5um PP_Vac_Metal,

Group : Análise Padrao_5mm,

Date : 2015-05-15 10:27:31,

Measurement Condition,

-----,
Instrument : EDX-720 Atmosphere : Vac. Collimator : 5(mm) Spin : No,
-----,

Analyte TG kV uA FI Acq.(keV) Anal.(keV) Time(sec) DT(%),
-----,

Ti-U Rh 50 53-Auto ---- 0 - 40 0.0 - 40.0 Live - 99 41,

Na-Sc Rh 15 414-Auto ---- 0 - 20 0.0 - 4.4 Live - 100 39,

Peak List,

-----,
Channel Line keV Net Int.(cps/uA),
-----,

Ti-U AlKa 1.46 0.2440,

SiKa 1.72 1.9200,

ZrLa 2.00 0.3739,

S Ka 2.28 8.8019,

RhLa 2.68 2.7750,

K Ka 3.30 0.4320,

K Kb 3.58 0.1207,

CaKa 3.68 23.3149,

CaKb 3.98 3.6668,

BaLa 4.46 17.4692,

BaLb1 4.82 11.3162,

BaLb2	5.14	3.4938,
CrKa	5.40	7.4308,
CrKb	5.90	1.1593,
FeKa	6.38	94.5009,
FeKb	7.04	14.1751,
CuKa	8.04	6.6591,
ZnKa	8.62	10.7974,
CuKb	8.96	1.0993,
ZnKb	9.58	1.6196,
SrKa	14.14	13.1146,
ZrKa	15.76	30.7009,
SrKb	15.84	2.5911,
ZrKb	17.66	5.8487,
----	18.02	0.9289,
RhKaC	19.22	3.5766,
RhKa	20.18	7.2585,
RhKbC	21.44	0.7064,
RhKb	22.72	1.5672,
BaKa2	31.82	11.2999,
BaKa1	32.20	20.0802,
BaKb	36.38	4.7801,
NdKa1	37.26	1.0514,

Na-Sc	S KaESC	0.57	0.0664,
	CuLa	0.96	0.0140,
	MgKa	1.25	0.0480,
	AlKa	1.48	0.1423,
	SiKa	1.75	1.0129,
	P Ka	2.05	0.1395,
	S Ka	2.31	4.5888,

```

RhLa      2.71  1.2896,
RhLb1     2.87  0.4119,
K Ka      3.32  0.2457,
K Kb      3.59  0.0344,
CaKa      3.70  9.4957,
CaKb      4.01  1.4693,
BaLa      4.47  4.9023,
BaLb1     4.84  2.9857,
BaLb2     5.16  0.9065,
CrKa      5.41  1.5681,
BaLg2     5.78  0.1194,
CrKb      5.93  0.2352,
MnKa      5.93  0.0799,
FeKa      6.40  13.5560,
MnKb      6.49  0.0120,
FeKb      7.05  1.9976,
CuKa      8.04  0.6241,
ZnKa      8.63  0.9340,
CuKb      8.92  0.1020,
ZnKb      9.56  0.1495,
Fe SUM    10.07  0.0458,

```

-----,

Quantitative Result,

-----,

Analyte	Result	Std.Dev.	Proc.-Calc.	Line	Int.(cps/uA),
---------	--------	----------	-------------	------	---------------

-----,

====[No. 1 Layer]====< Layer1 >=====,

Layer1	5.000 um	(-----)	Fix	-----,
--------	----------	---------	-----	--------

C3H6	100.000 %	(-----)	Fix	-----,
------	-----------	---------	-----	--------

====[No. 2 Layer]====< Base >=====,

Fe	28.091 %	(0.039) Quan-FP	FeKa	94.5009,
Ba	26.553 %	(0.089) Quan-FP	BaLa	17.4692,
Ca	17.702 %	(0.028) Quan-FP	CaKa	9.4957,
S	6.662 %	(0.016) Quan-FP	S Ka	4.5888,
Si	5.660 %	(0.030) Quan-FP	SiKa	1.0129,
Cr	2.778 %	(0.016) Quan-FP	CrKa	7.4308,
Mg	2.651 %	(0.076) Quan-FP	MgKa	0.0480,
Al	2.562 %	(0.040) Quan-FP	AlKa	0.1423,
Zr	2.099 %	(0.006) Quan-FP	ZrKa	30.7009,
Zn	1.837 %	(0.008) Quan-FP	ZnKa	10.7974,
Cu	1.330 %	(0.007) Quan-FP	CuKa	6.6591,
Sr	1.026 %	(0.004) Quan-FP	SrKa	13.1146,
K	0.608 %	(0.008) Quan-FP	K Ka	0.2457,
P	0.441 %	(0.012) Quan-FP	P Ka	0.1395,

Pastilha Gol

Elementos	Quantidade
Ferro	28,091%
Báριο	26,553%
Cálcio	17,702%
Enxofre	6,662%
Silício	5,660%
Cromo	2,778%
Magnésio	2,651%
Alumínio	2,562%
Zircrônio	2,099%
Zinco	1,837%
Cobre	1,330%
Estrôncio	1,026%
Potássio	0,608%
Fósforo	0,441%

APÊNDICE K – Relatório EDX-720 Pastilha Sprinter

Sample : Pastilha Sprinter,

Comment : 5mm_5um PP_Vac_Metal,

Group : Analise Padrao_5mm,

Date : 2015-05-15 10:34:19,

Measurement Condition,

-----,
Instrument : EDX-720 Atmosphere : Vac. Collimator : 5(mm) Spin : No,
-----,

Analyte TG kV uA FI Acq.(keV) Anal.(keV) Time(sec) DT(%),
-----,

Ti-U Rh 50 45-Auto ---- 0 - 40 0.0 - 40.0 Live - 100 39,

Na-Sc Rh 15 307-Auto ---- 0 - 20 0.0 - 4.4 Live - 100 39,

Peak List,

-----,
Channel Line keV Net Int.(cps/uA),
-----,

Ti-U AlKa 1.46 0.7414,

SiKa 1.72 1.7943,

P Ka 1.98 0.4592,

S Ka 2.28 10.6931,

RhLa 2.68 1.3491,

---- 2.82 1.3953,

CaKa 3.68 17.7565,

CaKb 4.00 2.7209,

BaLa 4.46 17.9822,

BaLb1 4.82 11.6485,

BaLb2 5.14 3.5964,

BaLg1	5.52	1.1989,
V Kb	5.52	0.2763,
BaLg3	5.88	0.2198,
FeKa	6.38	240.3847,
FeKb	7.04	36.0577,
CuKa	8.04	6.0261,
ZnKa	8.64	2.3033,
CuKb	8.88	0.9039,
Fe SUM	10.08	0.2134,
PbLa	10.50	0.2654,
FeKaSUM	12.78	0.8205,
SrKa	14.16	2.0045,
SrKb	15.82	0.3988,
NbKa	16.64	0.3560,
RhKaC	19.26	2.6447,
RhKa	20.20	7.0531,
RhKbC	21.62	0.6171,
RhKb	22.74	1.5633,
BaKa2	31.82	8.2953,
BaKa1	32.20	14.8298,
BaKb	36.38	3.5870,
NdKa1	37.30	0.8440,

-----,

Na-Sc	S KaESC	0.57	0.0707,
	AlKa	1.49	0.3868,
	SiKa	1.74	0.9277,
	P Ka	2.01	0.1793,
	S Ka	2.31	5.4934,
	S Kb	2.51	0.3812,
	RhLa	2.70	0.7811,

```

----      2.85  0.6143,
K Ka      3.33  0.0517,
K Kb      3.59  0.0080,
CaKa     3.70  6.8192,
CaKb     4.01  1.0540,
BaLa     4.47  4.6255,
BaLb1    4.83  2.4515,
CeLa     4.83  0.3466,
PrLa     5.03  0.1137,
BaLb2    5.16  0.9214,
CeLb1    5.26  0.1872,
BaLg1    5.54  0.2775,
PrLb1    5.54  0.0625,
MnKa     5.90  2.7681,
FeKa     6.40 34.9539,
MnKb     6.49  0.4152,
FeKb     7.05  5.0492,
CuKa     8.03  0.4429,
Fe SUM   8.64  0.1851,
CuKb     8.93  0.0659,
Fe SUM   10.10 0.0661,
FeKaSUM  12.80  0.1177,

```

-----,

Quantitative Result,

-----,

Analyte	Result	Std.Dev.	Proc.-Calc.	Line	Int.(cps/uA),
---------	--------	----------	-------------	------	---------------

-----,

====[No. 1 Layer]====< Layer1 >=====,

Layer1	5.000 um	(-----)	Fix	-----,
--------	----------	---------	-----	--------

C3H6	100.000 %	(-----)	Fix	-----,
------	-----------	---------	-----	--------

```

====[No. 2 Layer]====< Base          >=====,
Fe          51.890 %   ( 0.049) Quan-FP  FeKa  240.3847,
Ba          18.620 %   ( 0.065) Quan-FP  BaLa  17.9822,
Ca          9.838 %   ( 0.022) Quan-FP  CaKa   6.8192,
S           6.681 %   ( 0.017) Quan-FP  S Ka   5.4934,
Al          6.005 %   ( 0.060) Quan-FP  AlKa   0.3868,
Si          4.652 %   ( 0.030) Quan-FP  SiKa   0.9277,
Cu          1.172 %   ( 0.007) Quan-FP  CuKa   6.0261,
P           0.492 %   ( 0.011) Quan-FP  P Ka   0.1793,
Zn          0.381 %   ( 0.004) Quan-FP  ZnKa   2.3033,
Sr          0.145 %   ( 0.002) Quan-FP  SrKa   2.0045,
K           0.103 %   ( 0.006) Quan-FP  K Ka   0.0517,
Nb          0.021 %   ( 0.001) Quan-FP  NbKa   0.3560,

```

Pastilha Sprinter

Elementos	Quantidade
Ferro	51,890%
Báριο	18,620%
Cálcio	9,838%
Enxofre	6,681%
Alumínio	6,005%
Silício	4,652%
Cobre	1,172%
Fósforo	0,492%
Zinco	0,381%
Estrôncio	0,145%
Potássio	0,103%
Nióbio	0,021%