



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Novas matérias-primas para travões de veículos pesados, outra toxicidade?

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão do Ambiente

Autor

Ana Margarida Rebelo da Silva Ferreira

Orientador

Doutor Pedro Alexandre de Almeida do Vale Antunes

Júri

Presidente	Professor Doutor Adélio Manuel Rodrigues Gaspar Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra
Vogais	Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira Professora Catedrática da Universidade de Coimbra
Orientador	Doutor Pedro Alexandre de Almeida do Vale Antunes Investigador Auxiliar da Universidade de Coimbra

Coimbra, setembro, 2015

“Quem tem luz dentro de si, não tem medo do escuro.”

Anónimo

RESUMO

A evolução do conhecimento científico permite-nos perceber cada vez melhor o mundo que nos rodeia. As nanopartículas sempre existiram, no entanto só recentemente é que começaram a ser estudadas. Atualmente, já possuímos informações suficientes para afirmar que estas são perigosas tanto para a saúde humana como para o meio ambiente.

Após uma imposição da legislação que impede a utilização de fibras de asbesto como material de enchimento das pastilhas de travão devido aos problemas que estas causavam na saúde humana, tentou procurar-se a utilização de compostos que fossem menos prejudiciais. Assim, o principal objetivo desta dissertação foi avaliar a toxicidade das partículas libertadas pelos novos materiais utilizados.

Neste trabalho, são identificados os principais componentes de pastilhas de travão. Posteriormente, simulou-se o processo de travagem em laboratório. As partículas libertadas por este processo foram então medidas utilizando e captadas para uma grelha. As grelhas com as partículas captadas foram depois analisadas para caracterizar o seu tamanho, forma e composição química.

As pastilhas de travão apresentaram composições e morfologias semelhantes. A nível das partículas libertadas, verificou-se que o perfil da gaussiana das partículas libertadas foi sempre diferente devido à grande heterogeneidade dos materiais da pastilha. Após a observação das grelhas identificaram-se várias partículas constituídas por aglomerados de partículas nanométricas. A análise química identificou alguns elementos das partículas libertadas, no entanto a toxicidade é difícil avaliar porque os elementos podem não ser tóxicos na sua forma elementar, mas serem extremamente prejudiciais quando combinados com outros elementos.

Palavras-chave: Nanopartículas, Pastilhas de Travão, Toxicidade, Asbesto

ABSTRACT

Evolution of scientific knowledge widens our global understanding of the world that surrounds us. Nanoparticles ever existed, however only recently they had started being studied. Nowadays, we have already significant knowledge to state that those particles are dangerous both for human health and for the environment.

After a legal enforcement that disallows asbestos fibers usage as filling for braking paddles, due to their negative impact over human health, a demand arose to use less harmful materials. Thus, the main objective of this dissertation was to evaluate the toxicity of the particles released by the most recent materials.

Within this work, the main components used at braking paddles are identified. Then, the braking process was simulated at the lab. The particles released by this process were captured by grids and were analysed afterwards in terms of size, shape and chemical composition.

Analysed braking paddles presented similar morphologies and compositions. When it comes for released particles, different Gaussian profiles were observed since paddles showed a huge material heterogeneity. After grids assessment, it were identified several particles composed by nanometric particle agglomerates. Chemical analyses revealed some chemical elements from the released particles, nevertheless, it is difficult to accurately evaluate the toxicity of those particles. Identified elements may not be toxic on their elemental form, but can interact to form very hazardous compounds.

Keywords Nanoparticles, Braking Paddles, Toxicity, Asbesto

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABELAS	vii
SIGLAS	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Nanomateriais	3
2.1.1. Classificação e caracterização das nanopartículas	4
2.1.2. Vias de exposição	5
2.1.3. Toxicidade das nanopartículas	8
2.2. Sistema de travagem	10
2.2.1. Materiais dos travões	11
2.2.2. Emissões pelo desgaste das pastilhas dos travões	13
3. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	16
3.1. Pastilhas	17
3.1.1. Materiais	17
3.1.2. Microscopia eletrónica de varrimento – Espectroscopia de dispersão de energia	17
3.1.3. Difração de raios-X	18
3.2. <i>Friction Assessment Screening</i>	19
3.3. Partículas emitidas	20
3.3.1. <i>Scanning Mobility Particle Sizer</i>	20
3.3.2. <i>Nanometer Aerosol Sampler</i>	22
3.3.3. Microscopia eletrónica de transmissão	23
3.3.4. Microscopia eletrónica de varrimento – Espectroscopia de dispersão de energia	24
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	25
4.1. Caracterização das pastilhas de travão	25
4.1.1. Morfologia e composição química	25
4.1.2. Composição física	30
4.2. Caracterização das partículas emitidas	32
4.2.1. Número e distribuição de tamanhos	32
4.2.2. Tamanho e forma	37
4.2.3. Morfologia e composição química	39
5. CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS	41
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

ANEXO A	47
ANEXO B	48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Tipo de partículas.....	5
Figura 2.2 – Vias de exposição do corpo humano a nanopartículas, possíveis órgãos afetados e doenças associadas. Adaptado de (Buzea, <i>et al.</i> , 2007).....	6
Figura 2.3 – Sistema de travagem de: a) disco; b) tambor (sem cobertura exterior).....	10
Figura 3.1 – Superfície polida das pastilhas, visualizadas em microscopia ótica.	17
Figura 3.2 – Equipamento de SEM. Adaptado de (CEMUP, 2010).....	18
Figura 3.3 – Equipamento FAST.....	20
Figura 3.4 – Equipamento SMPS, Modelo 3034. Adaptado de (TSI, 2015).....	21
Figura 3.5 – Equipamento NAS, Modelo TSI 3089.....	22
Figura 3.6 – Esquema de funcionamento do NAS. Adaptado de (TSI, 2013).	23
Figura 3.7 – Equipamento de TEM. Adaptado de (Andreas, 2011).....	24
Figura 4.1 – Micrografias da pastilha ATV a) sem ensaio de travagem; b) após ensaio de travagem.	26
Figura 4.2 – Micrografias da pastilha Acer-China a) sem ensaio de travagem; b) após ensaio de travagem.	26
Figura 4.3 – Micrografia da pastilha ATV, sem ser sujeita ao ensaio de travagem.	27
Figura 4.4 – Espectros EDS da pastilha ATV sem ser sujeita ao ensaio de travagem da zona 1 à 7.....	28
Figura 4.5 – Micrografia da pastilha Acer-China, sem ser sujeita ao ensaio de travagem..	29
Figura 4.6 – Espectros EDS da pastilha Acer-China sem ser sujeita ao ensaio de travagem da zona 1 à 6.....	30
Figura 4.7 – Difratoograma de raios-X da pastilha ATV sem ter sido sujeita ao ensaio de travagem.	31
Figura 4.8 - Difratoograma de raios-X da pastilha Acer-China sem ter sido sujeita ao ensaio de travagem.	32
Figura 4.9 – Partículas libertadas durante o ensaio de travagem, da pastilha ATV, a, b e c e respetivo branco.	34
Figura 4.10 - Partículas libertadas durante o ensaio de travagem, da pastilha Acer-China, a, b e c e respetivo branco.	36
Figura 4.11 – Imagens de TEM das partículas libertadas pelo ensaio de travagem da pastilha ATV (a e b) e da pastilha Acer-China (c e d).	38

Figura 4.12 – Forma foliar observada nas grelhas de TEM da pastilha ATV (a) e da pastilha Acer-China (b).	38
Figura 4.13 – Micrografia das grelhas com partículas captadas dos ensaios de travagem da pastilha ATV (a) e Acer-China (b), observadas no SEM.....	39
Figura 4.14 – Micrografia e espectro de EDS da pastilha ATV.....	40
Figura 4.15 – Micrografia e espectro de EDS da pastilha Acer-China.	40

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Várias definições de nanopartícula.....	3
Tabela 2.2 - Comparação das características gerais, biocinética e efeitos entre nanopartículas (< 100 nm) e partículas de dimensões superiores (> 500 nm), considerando a exposição por via inalatória. Adaptado de (Oberdörster G. , 2010).	8
Tabela 2.3 - Resumo das concentrações dos metais presentes nas pastilhas dos travões e das poeiras geradas pelo seu desgaste. Adaptado de (Thorpe, <i>et al.</i> , 2008).....	14
Tabela 3.1 – Esquematização das fases, tarefas e equipamentos necessários para o trabalho experimental.	16
Tabela 3.2 – Expressões numéricas para a caracterização das partículas captadas.....	22
Tabela 4.1 – Condições do ensaio de travagem e dimensões da pastilha ATV, iniciais, finais e % de perdas.....	34
Tabela 4.2 – Diâmetro médio e desvio-padrão dos ensaios a, b e c da pastilha ATV.....	35
Tabela 4.3 – Condições do ensaio de travagem e dimensões da pastilha Acer-China, iniciais, finais e % de perdas.	37
Tabela 4.4 – Diâmetro médio e desvio-padrão dos ensaios a, b e c da pastilha Acer-China.	37

SIGLAS

BSED – Detetor de Eletrões Retrodifundidos (*Backscattered Electron Detector*)

CE – Comissão Europeia

CEMUC – Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra

CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto

EDS – Espectroscopia de Dispersão de Energia (*Energy Dispersive Spectroscopy*)

FAST – *Friction Assessment Screening Test*

ICDD – *International Centre for Diffraction Data*

NAS – *Nanoparticle Aerosol Sampler*

SEM – Microscopia Eletrónica de Varrimento (*Scanning Electron Microscopy*)

SMPS – *Scanning Mobility Particle Sizer*

TEM – Microscopia Eletrónica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy*)

XRD – Difração de Raios X

1. INTRODUÇÃO

Os efeitos na saúde humana e os impactes da poluição atmosférica levaram a que nas últimas décadas, a União Europeia dedicasse uma especial atenção às questões relacionadas com a qualidade do ar ambiente. Em setembro de 2005, a Comissão Europeia adotou a Estratégia Temática sobre a poluição atmosférica, tendo estabelecido objetivos até 2020, para melhorar a saúde humana e a qualidade ambiental. Uma das medidas fundamentais consistiu na publicação da Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à qualidade do ar para um ar mais limpo na Europa. Apesar das metas estabelecidas nesta legislação serem ambiciosas, ainda não contemplam a toxicidade ambiental resultante de taxas elevadas de nanopartículas.

Esta preocupação levou ao desenvolvimento de técnicas de avaliação dos níveis de nanopartículas presentes quer no exterior, quer no interior de por exemplo habitações, unidades industriais e garagens. No entanto, este esforço mostrou uma nova realidade – há nanopartículas nos locais que menos se espera, desde ambientes industriais convencionais quer de locais onde o arejamento não é suficiente, como o caso de garagens, armazéns de carga/descarga de mercadorias. Esta questão é grave, pois as pessoas/trabalhadores não estão cientes dos riscos de estarem a “conviver” com nanopartículas, ao contrário dos operadores em ambientes vocacionados para a produção/manipulação de material nanoparticulado.

Acresce o facto que existe uma tendência de substituir materiais considerados “não-amigos” do ambiente por outros que aparentemente o são. Tal ocorre em várias situações relacionadas com a indústria automóvel, onde algumas opções assumidas pelos fornecedores de componentes, podem induzir alterações significativas na percentagem de nanopartículas expelidas para o ambiente envolvente.

As emissões dos gases de escape, tal como a investigação da libertação de partículas pela interação do pneu com a estrada dos veículos rodoviários têm sido extensivamente estudados. No entanto, ainda não existem estudos em número relevante que caracterizem e analisem as emissões de nanopartículas que resultam dos materiais utilizados nas pastilhas dos travões.

Os sistemas de travagem sofreram uma alteração de materiais devido a vários problemas no ambiente e na saúde humana, uma vez que no passado estes eram feitos com recurso a asbesto. Atualmente, as pastilhas dos travões possuem uma composição muito variável, e cada fabricante possui uma formulação específica. É obrigatório o conhecimento sobre os diferentes constituintes usados, no que concerne à sua composição química, morfologia/dimensão e estrutura. As emissões das pastilhas dos travões são na maior parte das vezes são desconhecidas (Kukutschová, *et al.*, 2011).

De modo a que o legado do asbesto não se repita com os novos materiais, é necessário efetuar estudos.

No presente trabalho, pretende-se analisar as possíveis emissões de nanopartículas de pastilhas de travagem usadas por diversos veículos pesados. Em Portugal, é de destacar a empresa Auto Travões Viseu – Recondicionamento de Travões e Embraiagens, Lda.

Uma vez que os constituintes das novas pastilhas são variáveis de fornecedor para fornecedor, a primeira parte deste trabalho é a identificação dos seus principais componentes. De seguida, foram realizados ensaios de travagem de modo a simular condições de travagem. Durante esta fase, foi medido o teor de partículas compreendidas entre 10 e os 487 nm, tendo uma referência à medição antes do ensaio (“branco”). Posteriormente, foram identificados os principais elementos libertados e estabelecido uma relação entre materiais da pastilha do travão vs materiais libertados com principal incidência nos componentes nanoparticulados.

O presente estudo, após a introdução, encontra-se dividido em quatro capítulos principais. O primeiro capítulo apresentado corresponde à revisão bibliográfica. Neste capítulo estão compiladas as principais informações recolhidas na literatura sobre as nanopartículas, sistema de travagem e os estudos existentes sobre as emissões. No capítulo seguinte são apresentados os materiais, equipamentos e técnicas experimentais utilizadas durante todo o procedimento experimental. No último capítulo são delineadas as principais conclusões e salientada a possibilidade de executar estudos futuros de forma a completar o conhecimento nesta área.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Nanomateriais

Um nanomaterial, segundo a Comissão Europeia, é definido como um material em que 50 % ou mais das partículas que o constituem, numa distribuição numérica de tamanhos, apresenta pelo menos uma das suas dimensões na gama de 1 a 100 nm. Estes materiais podem ter uma origem natural, incidental ou serem deliberadamente produzidos encontrando-se num estado disperso, agregado ou aglomerado (European Commission, 2012).

Os nanomateriais podem ser divididos em três grupos principais:

- nanoparticulados – possuem tamanho de partícula de pó nanométrico;
- nanoestruturados – têm estrutura e grãos nanométricos;
- nanocompósitos – são constituídos por mais de um tipo de material, e pelo menos um dos componentes é nanométrico, quer seja nanoparticulado ou nanoestruturado.

Atualmente, várias definições de nanopartícula têm sido utilizadas, o que aumenta a ambiguidade, tanto para os especialistas diretamente envolvidos na regulamentação, como para o público em geral. Apesar desta grande multiplicidade de aceções, ainda não existe uma definição única, clara e inequívoca (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 – Várias definições de nanopartícula.

Organização	Nanopartícula	Referência
ISO-CEN	Nano-objeto com todas as dimensões externas na escala nanométrica, onde o tamanho dos eixos mais curtos ou mais longos do nano-objeto não diferem significativamente.	(ISO/TS 80004-2, 2015)
EU SCENIHR	Entidade individual que possui as suas três dimensões na ordem dos 100 nm ou menos.	(SCENIHR, 2007)

Organização	Nanopartícula	Referência
EU SCCP	Partícula com uma ou mais dimensões na nanoescala.	(SCCP, 2007)

As nanopartículas criaram um novo mundo físico e químico em que é extremamente complexo definir os termos de medição (American Ceramic Society, 2008). Apesar de ter havido um aumento do número de técnicas usadas na medição de partículas com estas dimensões, torna-se difícil conseguir precisão, confiança e resoluções adequadas na sua avaliação.

As nanopartículas podem originar-se de forma natural nas florestas, oceanos e fenómenos atmosféricos, ou então através de fenómenos esporádicos como incêndios, erupções vulcânicas ou tempestades de poeiras. Estas partículas são abundantes e sempre existiram na atmosfera terrestre (Kumar, *et al.*, 2010). Por outro lado, também podem ser geradas pelo Homem de forma incidental, caso sejam um subproduto de alguma atividade antrópica, tal como, cozinhar, queima de combustíveis fósseis e durante a condução do veículo, por exemplo no processo de travagem. Os processos de engenharia também podem ser fontes de nanopartículas, quando os nanomateriais são deliberadamente produzidos para apresentarem propriedades específicas (Kumar, *et al.*, 2014).

Apesar das aparentes melhorias, que se prevê que advenham da utilização de materiais nanoparticulados, é necessário que haja uma perceção real dos perigos que a utilização indiscriminada pode levantar. Segundo Antonietta M. Gatti, “poderemos enfrentar uma guerra invisível no século XXI onde as nanopartículas serão as balas utilizadas” (Gatti, 2007). A maior parte destas partículas são inorgânicas e conseqüentemente eternas.

2.1.1. Classificação e caracterização das nanopartículas

A caracterização e classificação das nanopartículas é a “chave” para se entender as suas propriedades e funções. As nanopartículas geralmente classificam-se com base na sua dimensão, morfologia, composição química e aglomeração ou agregação. A dimensão e a morfologia são as características mais estudadas e caracterizadas. Segundo a norma ISO/TS 80004-6/2013 as nanopartículas podem ser caracterizadas, tendo em conta os seguintes parâmetros (ISO/TS 80004-6, 2013):

- tamanho da partícula – dimensão linear;

- distribuição do tamanho das partículas – distribuição das partículas em função do seu tamanho;
- fator de forma da partícula – forma geométrica da partícula, esta varia em função da esfericidade e do achatamento, é a razão entre o comprimento de uma partícula pela sua largura.

A nível da composição química, as nanopartículas podem ser constituídas por um único material ou ser composto por vários.

As nanopartículas podem existir como partículas dispersas, em forma de aglomerados ou agregados (Figura 2.1). A capacidade de formarem aglomerados ou agregados determina a dimensão real das partículas. Os aglomerados de partículas primárias estão unidos por forças de Van der Waals (forças fracas), assim as suas propriedades são fortemente influenciadas pelo meio em que se encontram. Se as partículas estiverem agregadas, as suas ligações já são de cariz químico (ligações mais fortes), e podem começar a comportar-se como se fossem partículas maiores, perdendo as características fundamentais dos nanomateriais (Oberdörster G. , 2010). Nos agregados a superfície externa resultante pode ser significativamente menor que a soma das áreas de superfície dos componentes individuais. Por outro lado, nos aglomerados este valor tende a ser semelhante, tal como está exemplificado na Figura 2.1.



Figura 2.1 – Tipo de partículas.

2.1.2. Vias de exposição

Todas as partículas da ordem dos nanómetros podem ser consideradas ubíquas: encontram-se no meio-ambiente e nos produtos que utilizamos diariamente. A exposição humana pode ocorrer durante várias fases do ciclo de vida das nanopartículas, desde a síntese, produção e inclusão nos produtos (exposição ocupacional), na utilização desses mesmos produtos (exposição do consumidor) até à sua eliminação e conseqüente deposição

no meio ambiente (exposição ambiental) (Som, *et al.*, 2010). Existem três potenciais vias de exposição do ser humano a nanopartículas: inalação, ingestão e contacto dérmico.

A Figura 2.2 mostra como o corpo humano pode ser afetado pelo contacto com as nanopartículas e as possíveis doenças associadas.

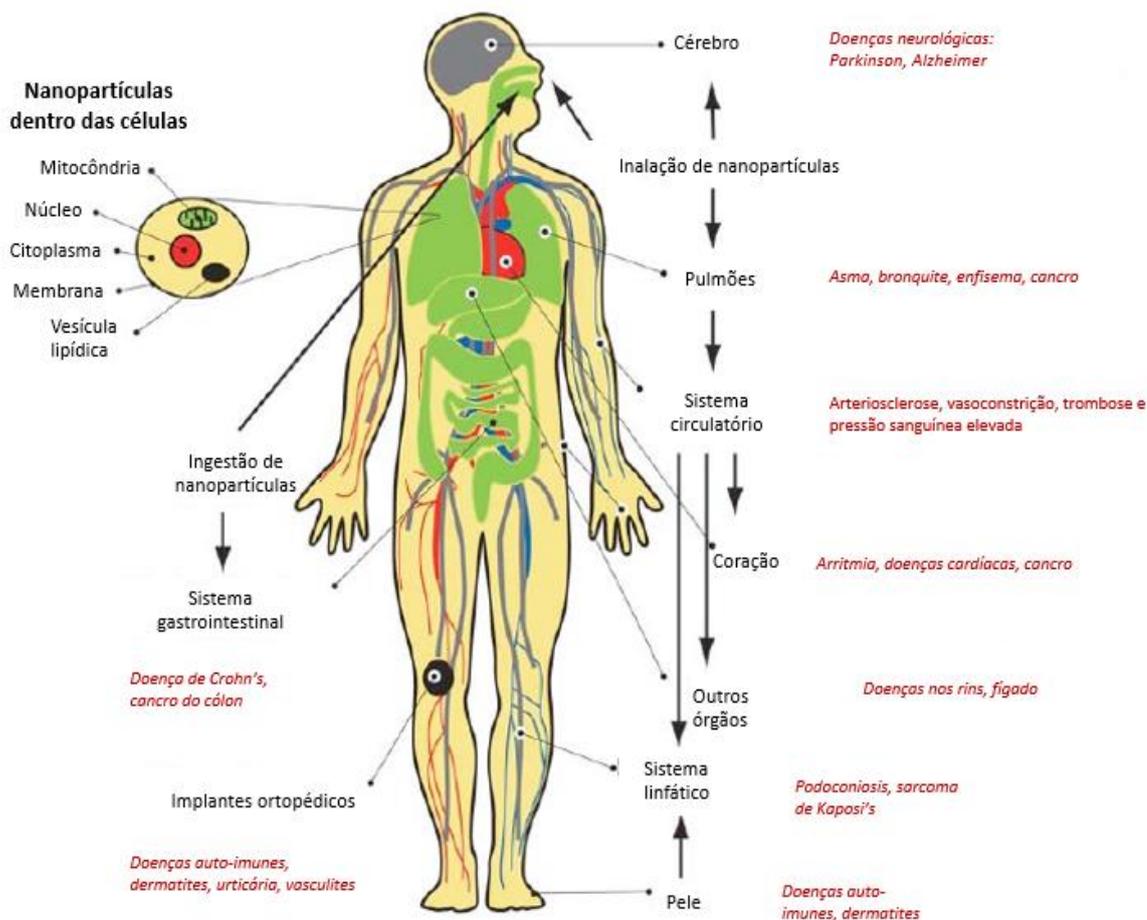


Figura 2.2 – Vias de exposição do corpo humano a nanopartículas, possíveis órgãos afetados e doenças associadas. Adaptado de (Buzea, *et al.*, 2007).

2.1.2.1. Inalação

O aparelho respiratório constitui a via principal de penetração de material nanoparticulado no organismo humano (Oberdorster, 2001). Após a inalação das nanopartículas, estas podem ser libertadas ou depositadas ao longo do sistema respiratório. A deposição não ocorre de forma uniforme, varia em função do diâmetro, do grau de aglomeração ou agregação e da reatividade das nanopartículas. As partículas com diâmetros superiores tendem a ficar depositadas no trato respiratório superior não atingindo os

pulmões, já partículas com diâmetros menores (nanopartículas) são mais afetadas pela difusão, assim tendem a deslocar-se mais profundamente nos pulmões, até aos alvéolos pulmonares (Hoet, *et al.*, 2004). As nanopartículas chegam à corrente sanguínea, podendo causar danos nos tecidos e órgãos do ser humano. As nanopartículas também podem deslocar-se através do nervo olfativo e alojarem-se no cérebro, causando assim danos cerebrais (Yah, *et al.*, 2012).

2.1.2.2. Ingestão

As nanopartículas podem ser encontradas no sistema digestivo após deglutição, depois de inalados ou após a sua ingestão. A extensão da absorção de partículas no trato intestinal pode ser afetada pela superfície específica, reatividade da superfície, carga, quantidade ingerida e do tempo de ingestão (Bergin, *et al.*, 2013).

O nosso organismo não se encontra preparado para eliminar partículas nanométricas. Estas partículas tendem então a penetrar no intestino, atingindo assim o sistema linfático e sanguíneo de onde são transportadas para todo o organismo (Bergin, *et al.*, 2013).

2.1.2.3. Contacto dérmico

A pele é o maior órgão do corpo humano, e como tal é o que está mais exposto ao contacto com o material nanoparticulado. Esta exposição tem sido extensivamente estudada, dado que muitos cosméticos utilizam nanopartículas na sua composição. Os estudos de absorção/penetração das nanopartículas através da pele apresentam ainda algumas limitações e conclusões díspares. Por um lado, existem estudos que demonstram uma penetração profunda, enquanto que outros, admitem que ocorre apenas uma penetração superficial (Forbe, *et al.*, 2011).

Por outro lado, um estudo mais recente demonstra que as nanopartículas só penetram as camadas superficiais da pele, mesmo que esta se encontre parcialmente danificada, e é extramamente improvável que consigam atingir a epiderme (Campbell, *et al.*, 2012).

2.1.3. Toxicidade das nanopartículas

O comportamento dos materiais depende normalmente das suas características físico-químicas e de fatores externos como a humidade, a pressão atmosférica e a temperatura. No caso das nanopartículas, as suas propriedades distintas devem-se principalmente às reduzidas dimensões e às modificações que ocorrem ao nível da estrutura. Estas modificações conduzem a um aumento de superfície específica, tendo por consequência um aumento do número de átomos e moléculas na superfície e portanto um aumento da reatividade da partícula. Estima-se que as nanopartículas com 20 nm apresentem 20 % dos átomos totais localizados à superfície, enquanto que nanopartículas com 10 nm possuem 40 % (Peralta-Videa, *et al.*, 2010).

Na Tabela 2.2 apresentam-se algumas características das nanopartículas, em comparação com os seus análogos de dimensão superior a 500 nm.

Tabela 2.2 - Comparação das características gerais, biocinética e efeitos entre nanopartículas (< 100 nm) e partículas de dimensões superiores (> 500 nm), considerando a exposição por via inalatória. Adaptado de (Oberdörster G., 2010).

	Nanopartículas (< 100 nm)	Pós (> 500 nm)
Características gerais:		
Área superficial por volume	Elevada	Baixa
Agglomeração no ar e líquidos	Provável (depende do meio)	Menos provável
Deposição no trato respiratório	Difusão	Sedimentação, deposição, captura
Translocação para órgãos secundários:		
Células epiteliais, circulação linfática e sanguínea, sistema nervoso	Sim	Não, só em condições de sobrecarga
Mucociliaridade	Provável	Eficiente
Fagocitose por macrófagos	Baixa	Eficiente
Penetração nas células:	Sim	Sobretudo células fagocíticas
Mitocôndria	Sim	Não
Núcleos celulares	Provável (< 40 nm)	Não

	Nanopartículas (< 100 nm)	Pós (> 500 nm)
Efeitos diretos (dependendo da dose):		
Na via de entrada (trato respiratório)	Sim	Sim
Em órgãos-alvo secundários	Sim	Não
Inflamação, <i>stress</i> oxidativo, ativação de vias de sinalização	Sim	Sim

Vários materiais contém na sua composição elementos nanoestruturados, que costumam estar fixos a um material maior. Neste caso, quando o material é tratado de forma adequada não representa nenhum risco para a saúde. Exemplo disso é a nanotecnologia que incorpora nanopartículas em vários produtos que utilizamos no dia-a-dia.

A toxicidade das nanopartículas é muito variável, no entanto sabemos que:

- partículas menores apresentam uma razão mais elevada do número, em função da área superficial por volume e é mais provável que se aglomerem no ar do que as partículas maiores;
- consoante a área de superfície das nanopartículas, estas podem ter uma toxicidade variável (em vez de considerar apenas o número ou a concentração na avaliação da toxicidade);
- a toxicidade dos nanomateriais, o modo de atuação da superfície e a velocidade de dissolução são influenciados pelas suas características físico-químicas;
- as nanopartículas conseguem penetrar no trato respiratório através de difusão, ultrapassando várias barreiras naturais do organismo.

As propriedades químicas das nanopartículas, tais como a carga, a hidrofobicidade, o estado de dispersão e adsorção de proteínas na superfície são determinantes para percebermos se são absorvidos, metabolizados e eliminados ou acumulados no organismo. Estas propriedades podem ser constantemente modificadas quando ficam expostas a condições ambientais distintas e apresentarem toxicidades muito variáveis.

2.2. Sistema de travagem

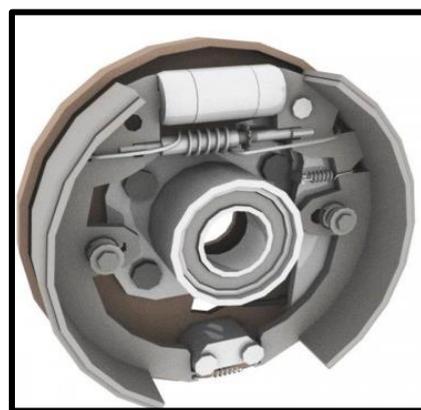
O sistema de travagem é um dos elementos mais importantes dos veículos, pois trata-se de um componente de segurança. A sua projeção e dimensionamento ocorre de modo a que se mantenha a capacidade de desaceleração do veículo consideravelmente maior que a sua capacidade de aceleração.

Atualmente, o sistema de travagem pode ser composto por um disco ou tambor, ou então por ambos. Caso o sistema de travagem seja por disco, este acompanha o movimento da roda e caso surja a necessidade de travar são acionadas duas pastilhas que o prendem e impedem o movimento, este sistema está representado na Figura 2.3 a). O tambor possui um calço que exerce uma pressão e que impede assim o seu movimento, este sistema está representado na Figura 2.3 b). Os travões com tambor têm mais peças e são mais difíceis de reparar do que os travões a disco, porém a sua produção é mais barata.

Os veículos pesados normalmente utilizam travões com disco. Esta tendência continua a verificar-se porque estes travões são mais leves, apresentam um desempenho mais consistente e a sua verificação e manutenção são mais fáceis. Contudo, para tarefas mais exigentes, os travões com tambor oferecem uma maior durabilidade, resistência à lama, gravilha e impactos inesperados (Scania, 2009).



a)



b)

Figura 2.3 – Sistema de travagem de: a) disco; b) tambor (sem cobertura exterior).

2.2.1. Materiais dos travões

2.2.1.1. Evolução histórica

Os primeiros veículos utilizaram um sistema de travagem muito rudimentar e atingiam baixas velocidades. Aos travões não lhes era exigido um desempenho elevado e usavam-se materiais como o couro, a madeira e tecidos revestidos com borracha (Blau, 2001).

No final do século XIX surgiram os primeiros automóveis. O seu sistema de travagem era constituído por uma alavanca que empurrava uma sapata contra a roda. No ano de 1897, Herbert Froad criou a *Ferodo Company*, que começou a produzir de forma industrial os travões, constituídos por fibras de algodão e fios de latão. No entanto, estes materiais apresentavam um baixo desempenho quando se atingiam temperaturas acima de 150 °C (Blau, 2001). Com a evolução dos veículos foi necessário melhorar o desempenho das pastilhas dos travões. Os materiais tinham de ser mais resistentes ao calor e ao desgaste e capazes de produzir um atrito suficiente para induzir travagem.

No início de 1920 começou-se a utilizar as fibras de asbesto unidas com resinas, como material constituinte dos travões para todo o tipo de veículos. Este material possuía uma elevada resistência ao desgaste, flexibilidade, resistência ao calor, e ainda tinha valores elevados de atrito. Apesar de todas estas vantagens, em 1986 a *US Environmental Protection Agency* anunciou que pretendia banir o asbesto, uma vez que pesquisas médicas comprovaram que este material podia alojar-se nos pulmões e provocar vários problemas respiratórios. Esta proposta pretendia que todos os novos veículos não tivessem asbesto na constituição dos travões até setembro de 1993, e que todos os veículos em circulação teriam que substituir as suas pastilhas do travão até 1996. A proposta foi recusada em tribunal, mas ocorreu uma mudança importante na maioria dos fornecedores e fabricantes de veículos (Blau, 2001). Na Europa, só em 1998 é que a utilização do asbesto nos travões foi proibida pela Diretiva 98/12/CE.

Vários materiais têm entretanto sido estudados como substitutos do asbesto, como é o caso dos: compósitos, fibras de vidro, minerais, fibras poliméricas, fibras metálicas, e mais recentemente fibras de carbono e sintéticas (Lu, *et al.*, 2001). No entanto, ainda não se encontrou nenhum material que conseguisse aliar o baixo custo com as boas propriedades de travagem que o asbesto apresentava.

2.2.1.2. Composição atual

A composição exata dos materiais das pastilhas dos travões é considerada pelos fabricantes como sua propriedade. No entanto, as pastilhas dos travões têm tipicamente cinco componentes principais (Chan, *et al.*, 2004):

- fibras – conferem resistência mecânica à pastilha do travão podem ser de diversos materiais como metais, carbono, vidro e Kevlar (nome de uma marca de fibras sintéticas, leves e com excepcional resistência a temperaturas elevadas e ao desgaste), e são usadas em menor quantidade minerais e fibras cerâmicas; as fibras são responsáveis por 6 – 35 % da massa da pastilha do travão;
- abrasivos – servem para aumentar o atrito e manter a limpeza entre as superfícies de contacto, ao mesmo tempo que limitam a acumulação de filmes de transferência; uma grande variedade de substâncias têm sido utilizadas, incluindo a alumina, óxido de ferro, quartzo e zircão (silicato de zircóna); os abrasivos são responsáveis por cerca de 10 % da massa da pastilha do travão;
- lubrificantes – auxiliam na estabilização das propriedades de atrito, particularmente a altas temperaturas de travagem; os materiais mais comuns são a grafite e vários sulfuretos, como por exemplo o sulfureto de antimónio (Sb_2S_3); os lubrificantes são responsáveis por cerca de 5 – 29% da massa da pastilha do travão;
- enchimento – incorporam-se de modo a reduzir os custos de produção e melhorar assim a capacidade de fabrico; os materiais mais utilizados são a barite ($BaSO_4$), calcite ($CaCO_3$) e micas (um grupo mineral de silicatos); o enchimento varia entre 15 – 70% da massa da pastilha do travão;
- ligantes – mantêm a integridade estrutural da pastilha de travagem quando está sujeita a tensões mecânicas e térmicas; os materiais normalmente utilizados são resinas fenólicas; a proporção de ligante na pastilha do travão varia normalmente entre 20 – 40%.

As proporções dos diferentes componentes variam dependendo do tipo de pastilha e do desempenho requerido. Existem três tipos de pastilhas (Thorpe *et al.*, 2008):

- metálicas – são constituídas por elementos predominantemente metálicos, aço, fibras de aço e fibras de cobre;
- semi-metálicas – os principais componentes são uma mistura de elementos metálicos (30 – 65 %) com materiais orgânicos;
- orgânica sem asbestos – esta pastilha é maioritariamente orgânica e possui fibras minerais e grafite.

Os três tipos de pastilha podem ser utilizados em veículos pesados, no entanto o tipo semi-metálico tem uma formulação específica para travagens mais exigentes. Os materiais e as quantidades utilizados nas pastilhas exercem também uma grande influência nas partículas geradas aquando a abrasão dos travões.

Os discos e os tambores são geralmente de ferro fundido cinzento com matriz perlítica. Este material apesar de ser frágil e com ductilidade quase nula, quando submetido à tração, é muito bom absorvedor de vibrações (Infantini, 2008).

2.2.2. Emissões pelo desgaste das pastilhas dos travões

O desgaste das pastilhas dos travões é uma fonte de emissões relevante no tráfego rodoviário. Este é um estudo muito complexo, uma vez que existe uma grande variedade de materiais que são utilizados nas pastilhas dos travões e existem vários fatores que influenciam a sua taxa de desgaste (velocidade, pressão, temperatura, entre outros) (Kukutschová, *et al.*, 2011).

A maioria dos estudos existentes sobre esta problemática não contemplam as nanopartículas, incidem apenas em partículas de maiores dimensões (Garg, *et al.*, 2000), (Sanders, *et al.*, 2003), e, (Iijima, *et al.*, 2007). Além disso, os estudos realizados em laboratórios têm uma incerteza associada sobre se as condições simuladas são similares às existentes na condução real (Blau, *et al.*, 2005). Para os testes em laboratório tem de se ter em conta que vários fatores influenciam o desgaste da pastilha do travão, incluindo a severidade da travagem (taxa de desaceleração), a velocidade, o peso, as condições e o histórico de manutenções do veículo (Sanders, *et al.*, 2001). No entanto, estes estudos têm a vantagem de ter uma eficiência elevada de recolha de partículas emitidas. A distribuição de partículas pode ser assim quantificada com mais fiabilidade, permitindo conhecer a distribuição do tamanho das partículas.

As partículas resultantes do desgaste dos travões podem ser classificadas em dois tipos distintos (Kukutschová, *et al.*, 2011):

- partículas em suspensão – são libertadas para a atmosfera e normalmente depositam-se em áreas distantes da fonte de emissão;
- partículas não aéreas – ficam retidas no veículo ou no sistema de travagem e posteriormente depositam-se sobre a superfície da estrada.

Nos estudos sobre a emissão de nanopartículas pelo desgaste dos travões não existem dados relevantes, no entanto vários artigos científicos descrevem os elementos químicos presentes a nível de partículas do tamanho maior, como as PM₁₀. Em 2005, Lough *et al.*, realizaram medições de concentrações de PM₁₀ em 2 túneis em Wisconsin nos EUA. As PM₁₀ provenientes do desgaste de travões foram identificadas quimicamente como sendo, bário, cobre e antimónio (Lough, *et al.*, 2005).

Os elementos emitidos pelo desgaste dos travões variam muito de fabricante para fabricante. Contudo, o ferro, cobre, chumbo e zinco parecem ser ubíquos em vários estudos. A Tabela 2.3 apresenta a relação entre os metais presentes nas pastilhas de travão e as poeiras geradas pelo desgaste dos travões. O material nanoparticulado não tem uma massa relevante, como tal é usual as suas medições incidirem no número de partículas ou na área superficial, no entanto para partículas das dimensões de micrómetros, esta é a dimensão mais relevante e como tal é a que está apresentada na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Resumo das concentrações dos metais presentes nas pastilhas dos travões e das poeiras geradas pelo seu desgaste. Adaptado de (Thorpe, *et al.*, 2008).

Metais	Pastilhas dos travões (mg_{elemento}/kg_{pastilha})	Poeira gerada pelo desgaste dos travões (mg_{elemento}/kg_{pastilha})
Alumínio (Al)	3 765	330-2 500
Arsénio (As)	< 2 – 18	< 2 – 11
Bário (Ba)	2 638	5 900 – 74 400
Cálcio (Ca)	14 300	920 – 8 600
Cádmio (Cd)	< 1 – 41,4	< 0,06 – 2,6
Cobalto (Co)	6,4 – 45,8	12 – 42,4
Crómio (Cr)	< 10 – 411	135 – 1 320

Metais	Pastilhas dos travões (mg_{elemento}/kg_{pastilha})	Poeira gerada pelo desgaste dos travões (mg_{elemento}/kg_{pastilha})
Cobre (Cu)	11 – 234 000	70 – 39 400
Ferro (Fe) (%)	1,2 – 63,7	1,1 – 53,7
Potássio (K)	857	190 – 5 100
Lítio (Li)	55,6	-
Magnésio (Mg)	6 140	83 000
Manganês (Mn)	181 – 3 220	620 – 5 640
Molibdénio (Mo)	0,4 – 215	5 – 740
Sódio (Na)	15 400	80
Níquel (Ni)	306 – 660	80 – 730
Chumbo (Pb)	1,3 – 119 000	4 – 1 290
Antimónio (Sb)	0,07 – 201	4 – 16 900
Selénio (Se)	< 1 – 15	4.5 – 115
Estrôncio (Sr)	81,4	300 – 990
Zinco (Zn)	25 – 188 000	120 – 27 300

Durante o processo de travagem também ocorre desgaste dos discos ou dos tambores. Uma camada fina de detritos pode formar-se na interface entre a pastilha e o disco ou tambor, a esta camada chama-se película de transferência. Estas películas contêm uma grande variedade de elementos e compostos que advêm de aditivos utilizados nos componentes do sistema de travagem. Enquanto uma parte do material de desgaste dos travões pode ser emitido rapidamente para a atmosfera, algumas partes remanescentes ficam presos no filme de transferência e formam óxidos antes de serem libertados para a atmosfera (Thorpe, *et al.*, 2008).

3. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

O trabalho experimental dividiu-se em três fases fundamentais. A primeira consistiu na identificação dos vários elementos presentes nas pastilhas dos travões. Na fase seguinte, através da simulação de travagem, efetuaram-se captações e contagem das partículas libertadas pelo desgaste das pastilhas dos travões. Na fase final tentou-se identificar os elementos mais relevantes captados na fase anterior. As técnicas necessárias para a caracterização das pastilhas foram a microscopia eletrónica de varrimento (SEM), a espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e a difração por raios X (XRD). Para simular o processo de travagem utilizou-se um equipamento de *Friction Assessment Screening Test* (FAST). Para a caracterização das pastilhas recorreu-se à técnica de *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS), de *Nanometer Aerosol Sampler* (NAS), de microscopia eletrónica de transmissão (TEM), de SEM e EDS (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Esquematisação das fases, tarefas e equipamentos necessários para o trabalho experimental.

	Tarefa	Técnicas
Pastilhas	Caracterização morfológica	SEM
	Caracterização química	EDS
	Identificação das fases cristalinas	XRD
Simulação do processo de travagem		FAST
Partículas emitidas	Determinação do número e da distribuição de tamanhos	SMPS
	Captação para uma grelha	NAS
	Análise do tamanho e da forma	TEM
	Caracterização morfológica	SEM
	Caracterização química	EDS

3.1. Pastilhas

3.1.1. Materiais

No presente trabalho, os materiais utilizados foram quatro pastilhas de travões de veículos pesados, com formulações distintas fornecidas pela empresa *Auto Travões Viseu*. As pastilhas utilizadas foram:

- ACER-China – Origem: China (Figura 3.1 a);
- ATV – Origem: Portugal (Figura 3.1 b);
- TRW – Origem: América do Norte (Figura 3.1 c);
- JURID – Origem: Alemanha (Figura 3.1 d).

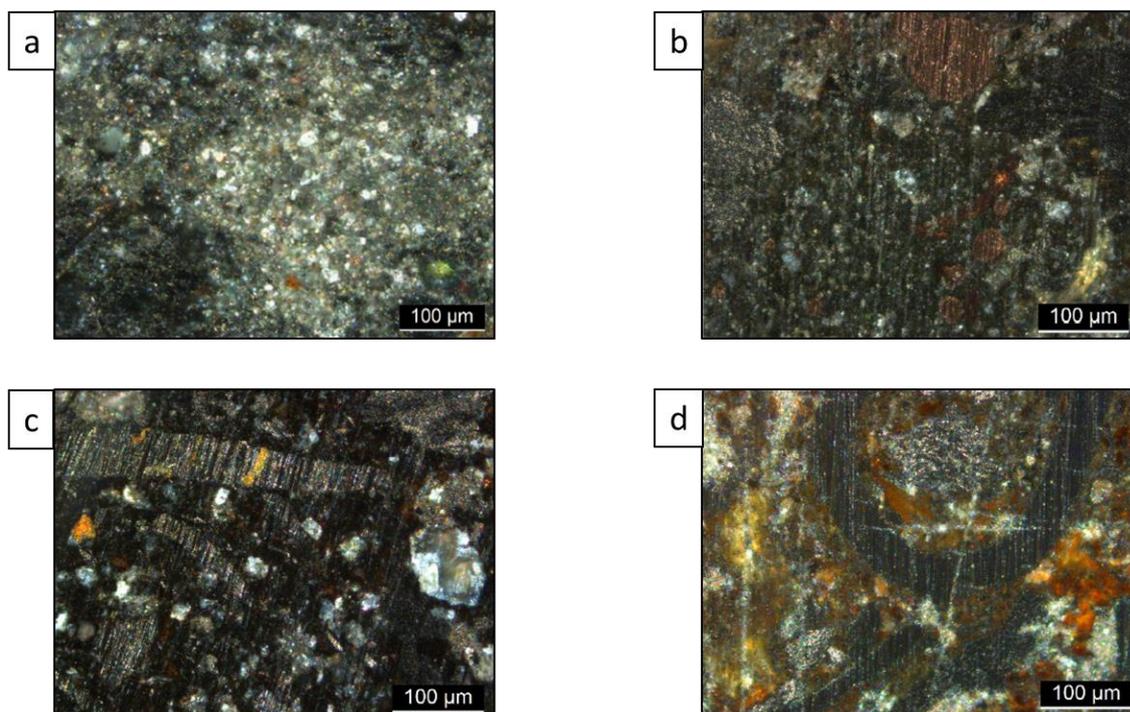


Figura 3.1 – Superfície polida das pastilhas, visualizadas em microscopia ótica.

3.1.2. Microscopia eletrónica de varrimento – Espectroscopia de dispersão de energia

A microscopia eletrónica de varrimento é uma técnica que permite visualizar as características morfológicas dos materiais, com elevada resolução e aparência tridimensional (Figura 3.2). A análise é realizada em vácuo e consiste num feixe de eletrões que incide na

amostra, este é gerado pelo cátodo e acelerado através de um campo elétrico. Da interação entre o feixe de eletrões acelerado e a superfície da amostra resultam: eletrões secundários, eletrões retrodifundidos, eletrões Auger, fotões de radiação X característica, entre outros. Os eletrões secundários fornecem indicação sobre a morfologia, ao passo que o contraste de imagem resulta da interação dos eletrões retrodifundidos como consequência das diferentes composições químicas. A análise por espectroscopia de dispersão de energia de radiação X característica permite fornecer informação semi-quantitativa sobre a composição química (Dedavid, *et al.*, 2007).



Figura 3.2 – Equipamento de SEM. Adaptado de (CEMUP, 2010).

O estudo da composição das pastilhas de travagem foi efetuado num SEM marca FEI modelo Quanta 400FEG ESEM, equipado com um sistema EDS, EDAX Genesis X4M. A energia do feixe utilizada foram 15 keV.

3.1.3. Difração de raios X

A difração de raios X é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização dos materiais. Técnica não destrutiva que permite avaliar o grau de ordem estrutural e ao mesmo tempo fornecer informação sobre as fases cristalinas presentes.

Os raios X com comprimento de onda conhecido, quando atingem o material sofrem várias interações, em que apenas uma parte da radiação incidente é difundida pelos átomos do material, ocorrendo assim um fenómeno de difração descrito pela lei de Bragg:

$$n \lambda = 2 d_{(hkl)} \sin \theta, \quad 3.1$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação usada, $d_{(hkl)}$ é a distância entre os planos (hkl), θ é o ângulo de difração do feixe de raios X e n é um número inteiro que define a ordem de reflexão (Padilha, *et al.*, 2004).

Na prática conhece-se o comprimento de onda da radiação utilizada, geralmente cobre ou cobalto e o ângulo em que ocorre a difração. Assim é possível calcular pela equação de Bragg as distâncias interplanares e através da comparação com fichas padrão é possível identificar e indexar as fases presentes.

Os ensaios de raio X foram realizados num difratómetro PHILIPS modelo X'Pert com goniómetro PW 3020/00, sob uma tensão de 40 kV e uma corrente com uma intensidade de 35 mA. Como anti-cátodo foi utilizado cobalto (com comprimento de onda $k_{\alpha 1} = 0,178896$ nm e $k_{\alpha 2} = 0,179285$ nm). De um modo geral, os ensaios efetuaram-se de um modo convencional, com um intervalo de difração $20 < 2\theta < 120^\circ$ com um passo de $0,03^\circ$ e um tempo de aquisição de 1 s por canal.

3.2. Friction Assessment Screening

Para a simulação do processo de travagem utilizou-se o equipamento *Friction Assessment and Screening Test*, Modelo Greening 1120. O FAST permite avaliar rapidamente a eficácia da pastilha, o *fade* (perda de eficiência momentânea do sistema de travagem devido ao sobreaquecimento dos materiais de atrito), a recuperação, a sensibilidade à velocidade e as características de desgaste. Este equipamento permite dois testes: teste com a força normal constante ou teste com a força de atrito constante (Greening Inc, 2015). Neste estudo utilizou-se o teste com força de atrito constante, numa gama desde 0.20 MPa a 0.70 MPa.

O procedimento necessário para colocar o equipamento operante encontra-se descrito no ANEXO A. Neste equipamento foi necessário colocar uma caixa de modo a isolar o sistema para que a captação de partículas fosse o mais eficaz possível (Figura 3.3).

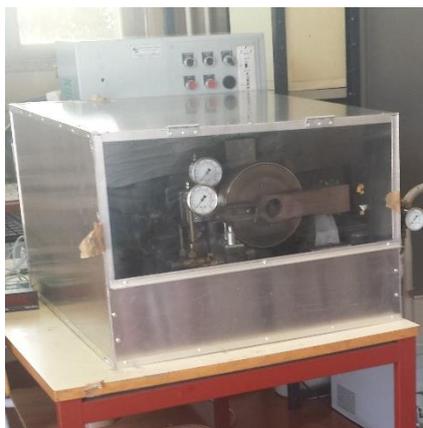


Figura 3.3 – Equipamento FAST.

Durante todo o ensaio, o disco possui uma velocidade constante de 25 km/h e, a força de atrito é mantida constante dentro da gama anteriormente referida. Os ensaios tiveram de ser limitados no tempo (36 minutos) devido ao aquecimento excessivo do disco, que era transmitido à caixa isoladora. Após o término de cada ensaio a caixa foi removida de modo a promover a ventilação e o arrefecimento do sistema, bem como, evitar possíveis contaminações no ensaio seguinte.

A temperatura e a humidade dentro da caixa também foram controladas utilizando um medidor para o efeito. Antes e após de cada ensaio, media-se a espessura e a pastilha era pesada, para que fosse possível registar as diferenças.

3.3. Partículas emitidas

3.3.1. Scanning Mobility Particle Sizer

Para a contagem de partículas foi utilizado o equipamento *Scanning Mobility Particle Sizer*, Modelo TSI 3034 (Figura 3.4). Este equipamento permite medir a distribuição de partículas por tamanhos na gama dos 10 aos 487 nm, com uma concentração num máximo de cerca de 10^7 partículas por centímetro cúbico de ar (usando 54 canais distintos).



Figura 3.4 – Equipamento SMPS, Modelo 3034. Adaptado de (TSI, 2015).

O SMPS 3034 utiliza um analisador de tamanhos por mobilidade elétrica (*Differential Mobility Size Analyzer*), para separar as partículas através de uma relação conhecida entre a sua dimensão e a força do campo elétrico criado, permitindo determinar o seu diâmetro de mobilidade elétrica.

Após a separação por tamanhos, é efetuada a contagem das partículas através da sua passagem por um feixe de laser. As partículas atravessam um saturador com butanol, onde são arrefecidas, ocorrendo o processo de condensação do álcool sobre as mesmas, aumentando-as de modo a serem detetadas pelo equipamento. Este componente é conhecido como contador de partículas com condensação (*Condensation Particle Counter*).

O SMPS 3034 gera uma distribuição de tamanhos a cada três minutos e tem um fluxo de entrada de ar de 1 L/min. Neste estudo, a distribuição de tamanho de partículas foi gerada em cada 9 minutos, que advém de uma média de três varrimentos.

O equipamento foi ligado com umas horas de antecedência de modo a ser possível realizar o branco antes da realização de cada ensaio.

O equipamento está ligado a um computador com o *software Aerosol Instrument Manager*. Deste modo, é possível armazenar os valores medidos e posteriormente processá-los estatisticamente. Após as medições todos os valores foram compilados em Excel de modo a ser possível calcular e representar graficamente o número de partículas libertadas (concentração total de partículas), a sua média e o desvio padrão, para o tempo total de medição. Todos estes valores foram calculados de acordo com as equações da Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Expressões numéricas para a caracterização das partículas captadas.

	Expressão numérica
Concentração total (N)	$N = \sum_1^u n$
Média geométrica dos diâmetros (\bar{x}_g)	$\bar{x}_g = \exp \left[\frac{\sum_1^u n \times \ln D_p}{N} \right]$
Desvio-padrão geométrico dos diâmetros (σ_g)	$\sigma_g = \exp \sqrt{\frac{\sum_1^u n [\ln D_p - \ln \bar{x}_g]^2}{N}}$

em que,

n – concentração ponderada do número de partículas para um determinado diâmetro;

u – valor correspondente ao diâmetro máximo medido;

D_p – diâmetro da partícula.

Além da aplicação das expressões numéricas anteriores, também foi calculada a quantidade média de partículas que corresponde à quantidade de partículas captadas em média pelos três varrimentos que perfazem o total dos 9 minutos.

3.3.2. Nanometer Aerosol Sampler

Para a recolha de partículas foi utilizado o equipamento *Nanometer Aerosol Sampler*, Modelo TSI 3089 (Figura 3.5). Este equipamento capta as partículas em suspensão através de um fluxo de ar para uma grelha de TEM com filme de carbono, que está fixa a um precipitador eletrostático com fita de carbono. A grelha utilizada é da marca *Agar Scientific* e possui 200 malhas em cobre.



Figura 3.5 – Equipamento NAS, Modelo TSI 3089.

As partículas são recolhidas através de uma bomba localizada no interior do equipamento, estas são atraídas através de um eléctrodo para o local onde se encontra o substrato de recolha. O ar após ser aspirado é então bombeado para o exterior (Figura 3.6).

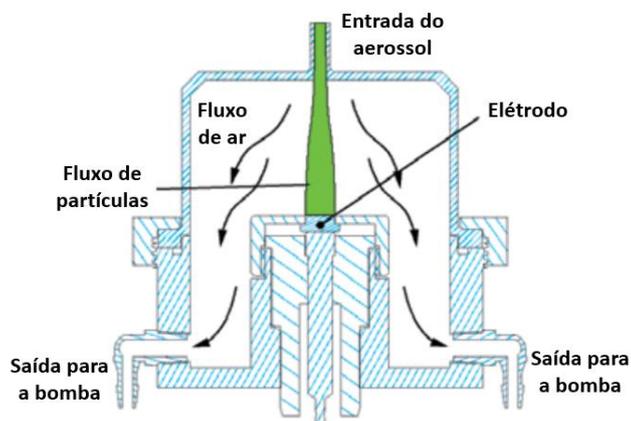


Figura 3.6 – Esquema de funcionamento do NAS. Adaptado de (TSI, 2013).

Neste trabalho experimental, o equipamento NAS de recolha de partículas foi colocado sempre à mesma distância durante todos os ensaios. A grelha só foi alterada quando as pastilhas testadas possuíam uma formulação distinta. Deste modo, foi possível analisar a composição e o tamanho das partículas emitidas.

No equipamento NAS, os parâmetros variáveis são a tensão aplicada no precipitador eletrostático e o fluxo de ar com que as partículas são recolhidas. Os parâmetros aplicados foram os mesmos durante todos os ensaios, sendo a tensão de -5 kV e o fluxo de 1,5 l/min.

As partículas recolhidas nas grelhas foram analisadas posteriormente em TEM e SEM.

3.3.3. Microscopia eletrónica de transmissão

A microscopia eletrónica de transmissão é uma técnica que permite analisar o tamanho, forma e arranjo das partículas (organização e defeitos) na gama de poucos nanómetros (Figura 3.7). Este microscópio possui um feixe monocromático com uma fonte de electrões que é focado através de um sistema de lentes e condensadores que permitem controlar o tamanho do feixe que incide na amostra. A parte do feixe que é transmitido através da amostra, é então focado por uma lente objetiva numa imagem, que é ampliada por

um sistema de lentes. As zonas escuras da imagem obtida correspondem às zonas mais espessas ou densas, enquanto que as zonas claras correspondem ao oposto (Nobel Prize, 2015).



Figura 3.7 – Equipamento de TEM. Adaptado de (Andreas, 2011).

O estudo das partículas retidas na grelha foi realizado num TEM marca FEI, modelo TECNAI G2. A tensão de aceleração utilizada foi de 200 kV, em alto vácuo.

3.3.4. Microscopia eletrónica de varrimento – Espectroscopia de dispersão de energia

Para visualizar as características morfológicas e identificar a composição química nas grelhas utilizadas para a captação, recorreu-se novamente às técnicas de SEM e EDS. O procedimento e o equipamento utilizado foi o mesmo que se encontra descrito no ponto 3.1.2 A energia do feixe utilizado foi de 10 keV.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização dos elementos constituintes das pastilhas e das partículas emitidas durante o teste de simulação de travagem. Apesar do estudo ter sido realizado para quatro pastilhas distintas, optou-se por apresentar o resultado de apenas duas, uma vez que estas eram representativas do que ocorria durante a travagem.

4.1. Caracterização das pastilhas de travão

4.1.1. Morfologia e composição química

De modo a caracterizar as pastilhas de travão, foram identificados os seus principais constituintes. Através da observação das pastilhas em SEM concluiu-se que elas apresentam uma morfologia bastante heterogénea, isto é, tamanhos e formas das partículas constituintes díspares, tanto na própria pastilha como nas pastilhas de fabricantes distintos. A análise dos eletrões difundidos (BSED) revelou que estas superfícies possuem mais que um constituinte, pois apresentam várias tonalidades e formas. A pastilha ATV (Figura 4.1) apresenta mais zonas escuras do que a pastilha Acer-China (Figura 4.2), estas zonas correspondem a elementos com menor massa atómica. As pastilhas ensaiadas evidenciavam claros sinais de desgaste quando comparadas com as suas homólogas que não foram sujeitas ao ensaio de travagem (Figura 4.1 e Figura 4.2).

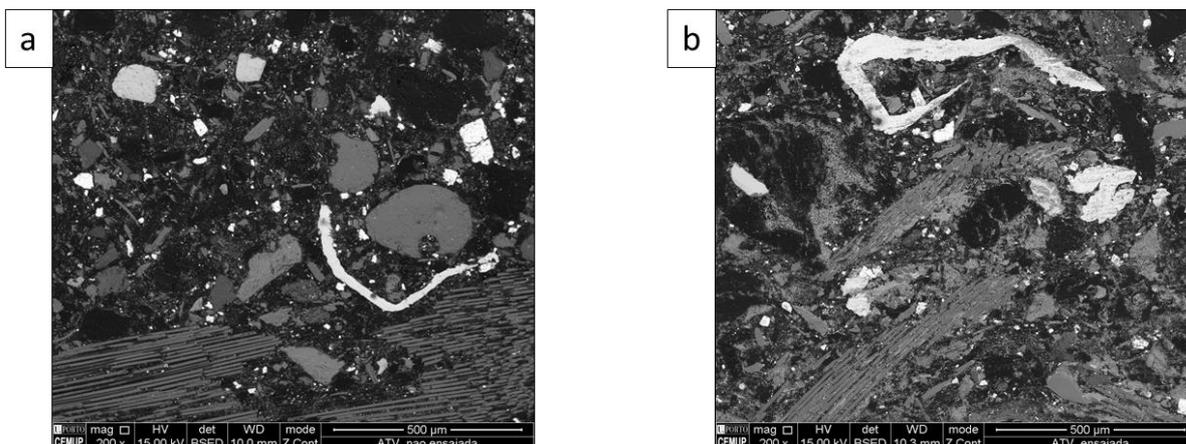


Figura 4.1 – Micrografias da pastilha ATV **a)** sem ensaio de travagem; **b)** após ensaio de travagem.

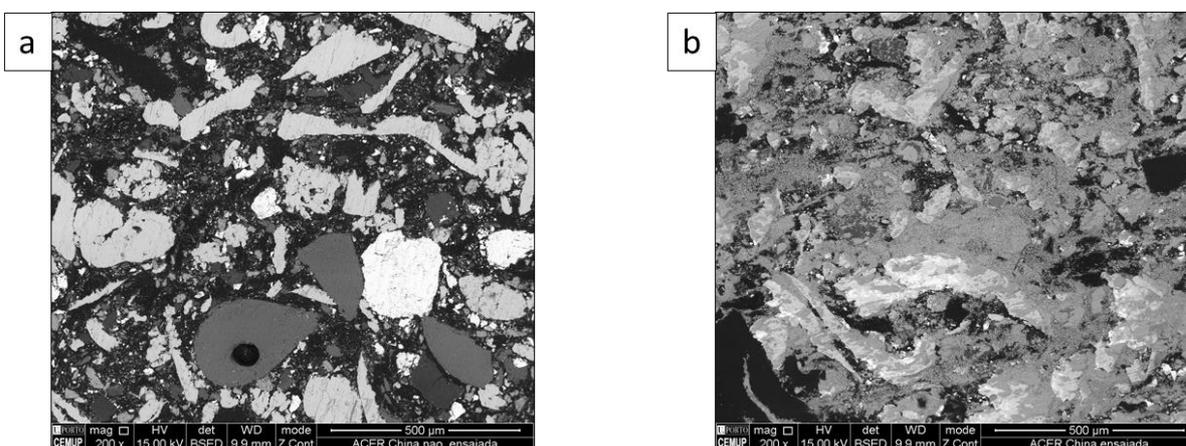


Figura 4.2 – Micrografias da pastilha Acer-China **a)** sem ensaio de travagem; **b)** após ensaio de travagem.

Para se identificarem os principais elementos presentes nas pastilhas, recorreu-se à técnica de EDS, acoplada do SEM. Da pastilha ATV sem ser sujeita ao ensaio de travagem, foram selecionadas sete zonas, com intensidades de cor claramente distintas (Figura 4.3).

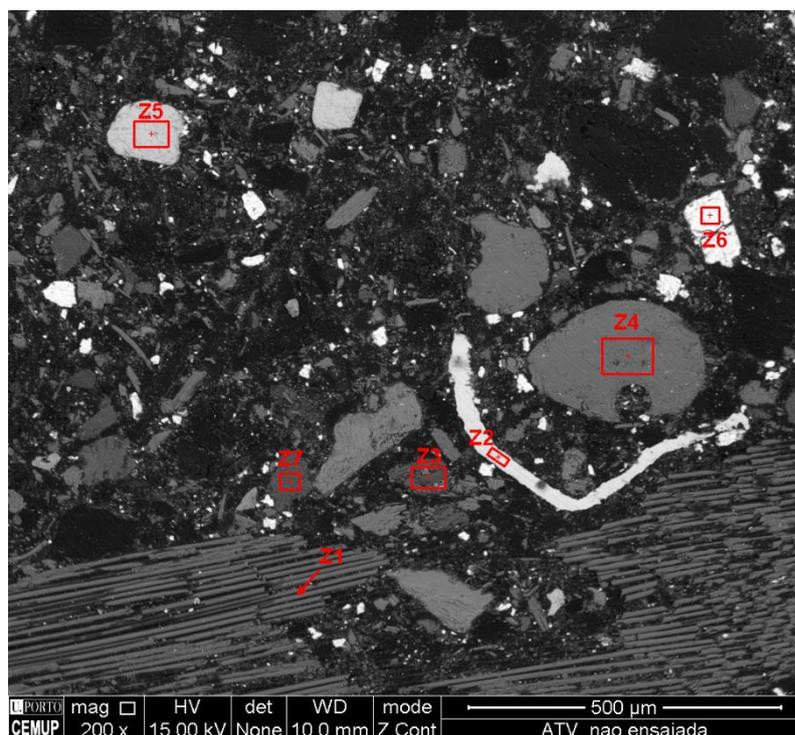


Figura 4.3 – Micrografia da pastilha ATV, sem ser sujeita ao ensaio de travagem.

Os espectros de EDS mostraram que as sete zonas analisadas correspondem a materiais distintos (Figura 4.4). A zona 1 (Z1) possui uma morfologia típica de fibra e foram identificados elementos compatíveis com os de uma fibra de vidro (sílica, óxido de sódio, óxido de magnésio, óxido de alumínio e óxido de cálcio). Na zona 2 (Z2), o elemento mais abundante é o ferro (Fe), como tal este elemento poderá ser “cotão” de ferro, ou seja fibras de ferro com espessuras muito reduzidas. Tanto as zonas 3 e 4 (Z3 e Z4) possuem os elementos típicos de uma mica, a moscovite ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$). Na zona 5 (Z5) os elementos mais abundantes são o zircónio (Zr) e o silício (Si), o que sugere que a pastilha poderá possuir zircão ($ZrSiO_4$). Os elementos mais abundantes na zona 6 (Z6) são o oxigénio, o silício e o bário, o que indica que se trata de uma barite ($BaSO_4$). A zona 7 (Z7) possui os elementos típicos da sílica (SiO_2). Assim, tal como referido no subcapítulo 2.2.1.2, a composição da pastilha possui fibras Z1 e Z2, abrasivos Z5 e Z7 e enchimentos Z3, Z4 e Z6. Não foi identificado nenhum lubrificante, nem nenhum ligante. No entanto, o material típico utilizado neste caso são resinas fenólicas, que são constituídas por carbono e oxigénio e estes elementos aparecem em várias zonas nos EDS.

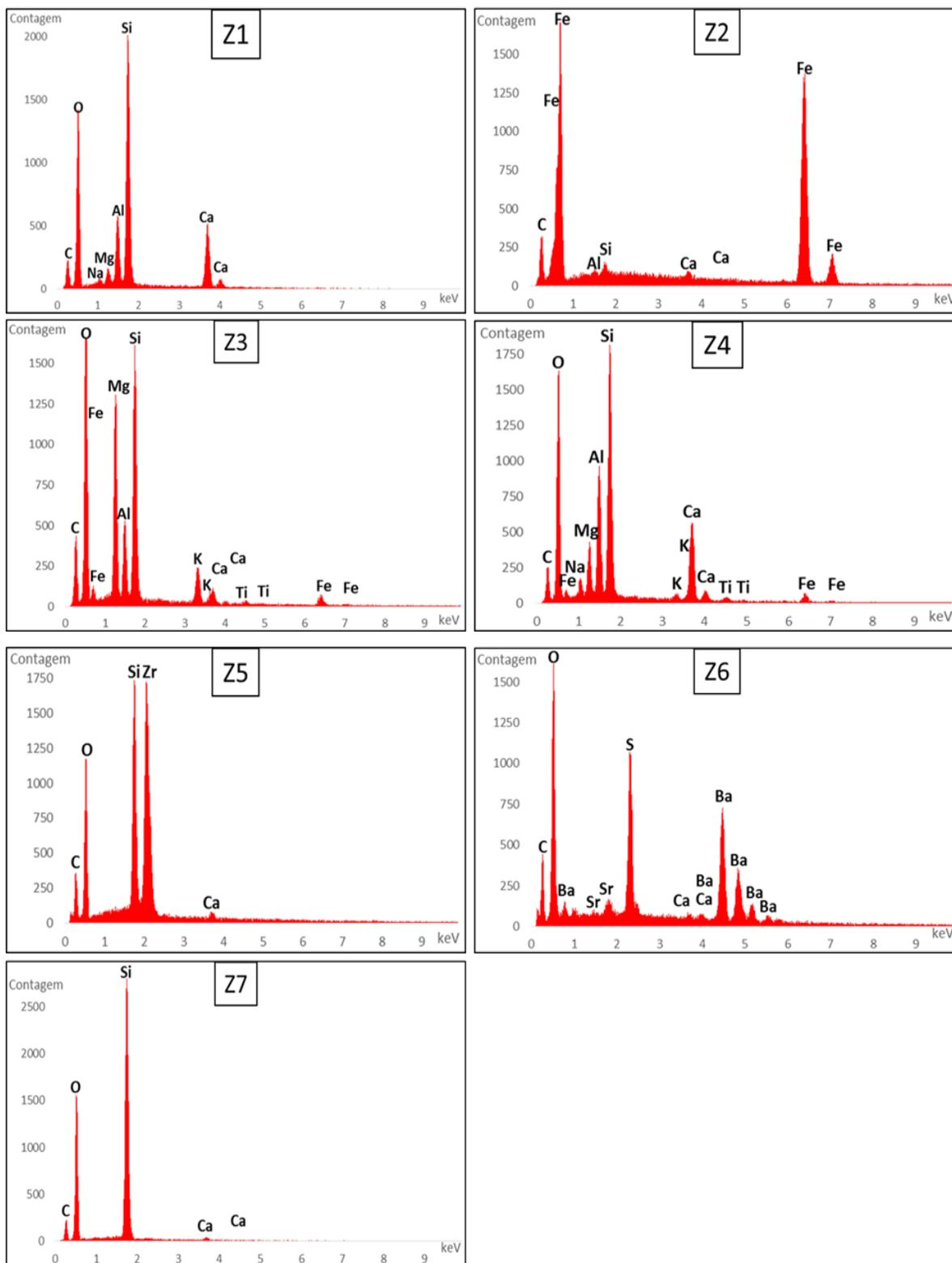


Figura 4.4 – Espectros EDS da pastilha ATV sem ser sujeita ao ensaio de travagem da zona 1 à 7.

Para a pastilha Acer-China o procedimento adotado foi o mesmo que para a pastilha ATV. Assim, foram identificadas seis zonas claramente distintas tanto na forma como na intensidade de cor (Figura 4.5).

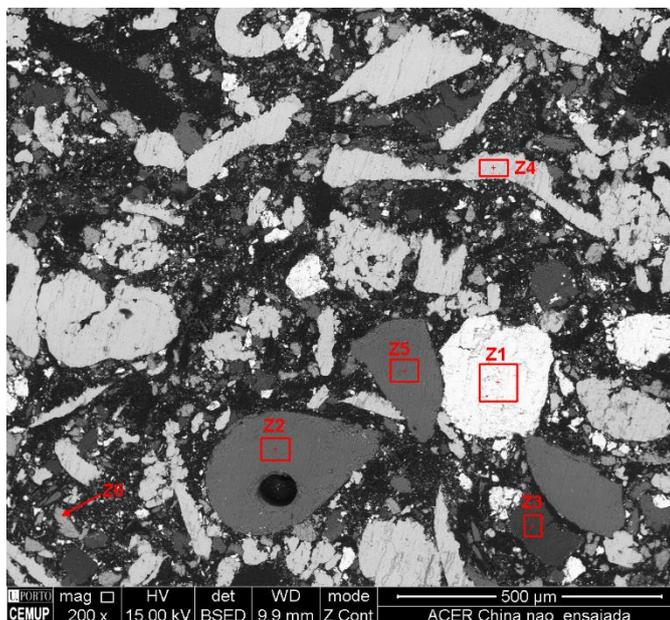


Figura 4.5 – Micrografia da pastilha Acer-China, sem ser sujeita ao ensaio de travagem.

Os espectros de EDS mostraram os vários elementos constituintes das diferentes zonas escolhidas (Figura 4.6). A Z1 da pastilha Acer-China apresenta picos expressivos de enxofre e antimónio, indicador da presença de sulfureto de antimónio, muito usado como lubrificante nas pastilhas e que não foi identificado na pastilha anterior. A pastilha Acer-China, tal como a ATV apresenta duas zonas Z2 e Z5, com os elementos típicos de uma moscovite. Na Z3 o elemento mais abundante é o alumínio, seguido do oxigénio indicadores da presença de alumina, muito utilizada como abrasivo. A Z4 corresponde a um constituinte rico em ferro, e tal como na pastilha analisada anteriormente, poderá ser “cotão” de ferro. Já a Z6 além de ferro, possui um pico significativo de oxigénio, ou seja, esta zona é constituída por um óxido de ferro. Tal como na pastilha ATV não foi identificado nenhum ligante, no entanto, o carbono e oxigénio foram várias identificados.

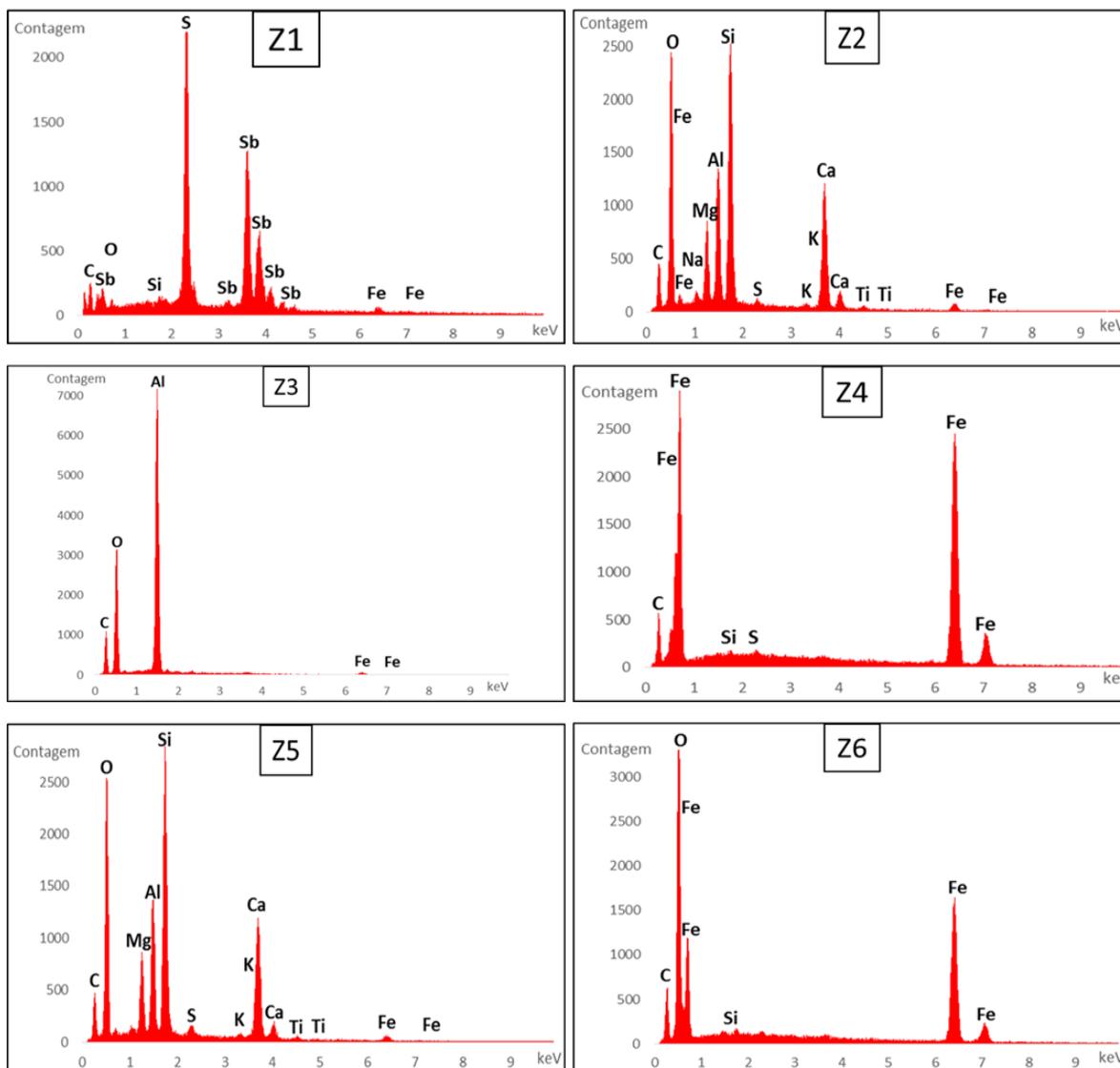


Figura 4.6 – Espectros EDS da pastilha Acer-China sem ser sujeita ao ensaio de travagem da zona 1 à 6.

A análise morfológica (SEM) das duas pastilhas mostrou que são diferentes, tanto na pastilha ATV como na Acer-China foi possível observar partículas grosseiras rodeadas por uma matriz fina de composição variável.

4.1.2. Composição física

De forma a avaliar as fases cristalinas das pastilhas de travão recorreu-se à técnica de difração de raios X. Esta análise permitiu identificar a composição física e contribui para uma caracterização mais completa. Todas as fichas *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) utilizadas encontram-se no ANEXO B.

Na pastilha ATV apenas foram identificadas fases cristalinas, porque todos os picos estão bem definidos. Os picos de maior intensidade correspondem à moscovite e à calcite, podendo também ser observado com menor intensidade barite e ferro (Figura 4.7). Os elementos constituintes de todos estes compostos já tinham sido identificados por EDS das várias zonas diferenciadas da pastilha.

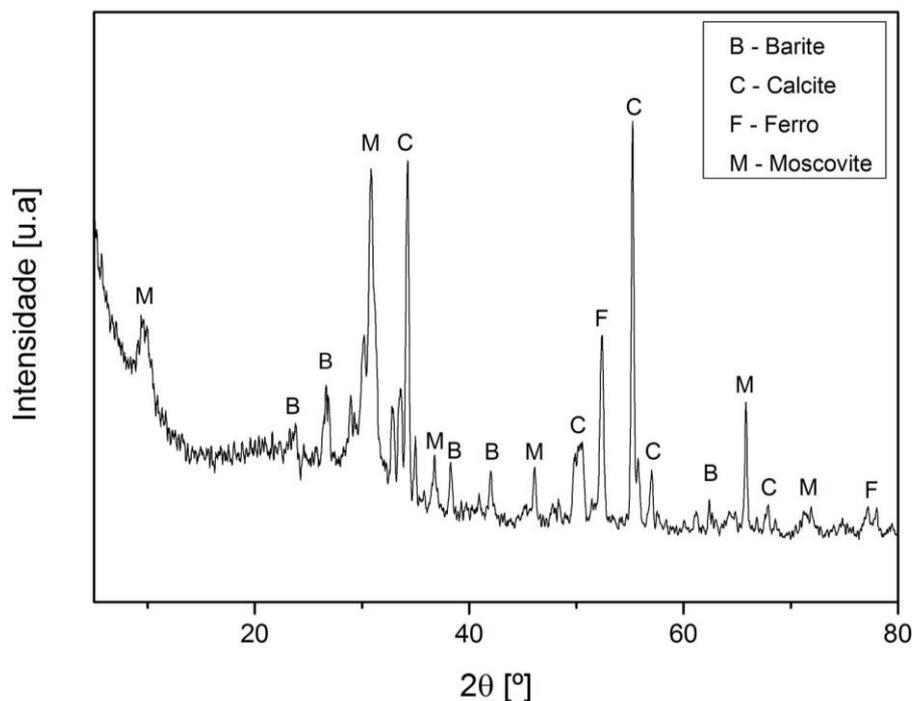


Figura 4.7 – Difratograma de raios X da pastilha ATV sem ter sido sujeita ao ensaio de travagem.

Na pastilha Acer-China, tal como na ATV apenas ocorrem fases cristalinas. Os picos de maior intensidade correspondem à moscovite e ao ferro, podendo também ser observado antimonite (sulfureto de antimónio) e óxidos de ferro, nomeadamente a magnetite e a hematite (Figura 4.8). Os elementos constituintes de todos estes compostos já tinham sido identificados nos EDS nas seis zonas desta pastilha.

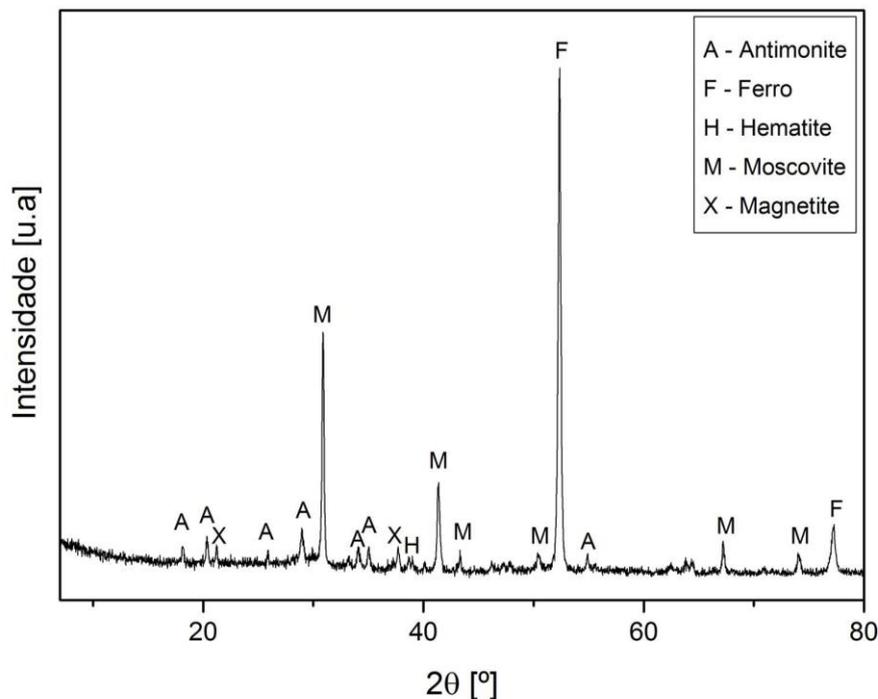
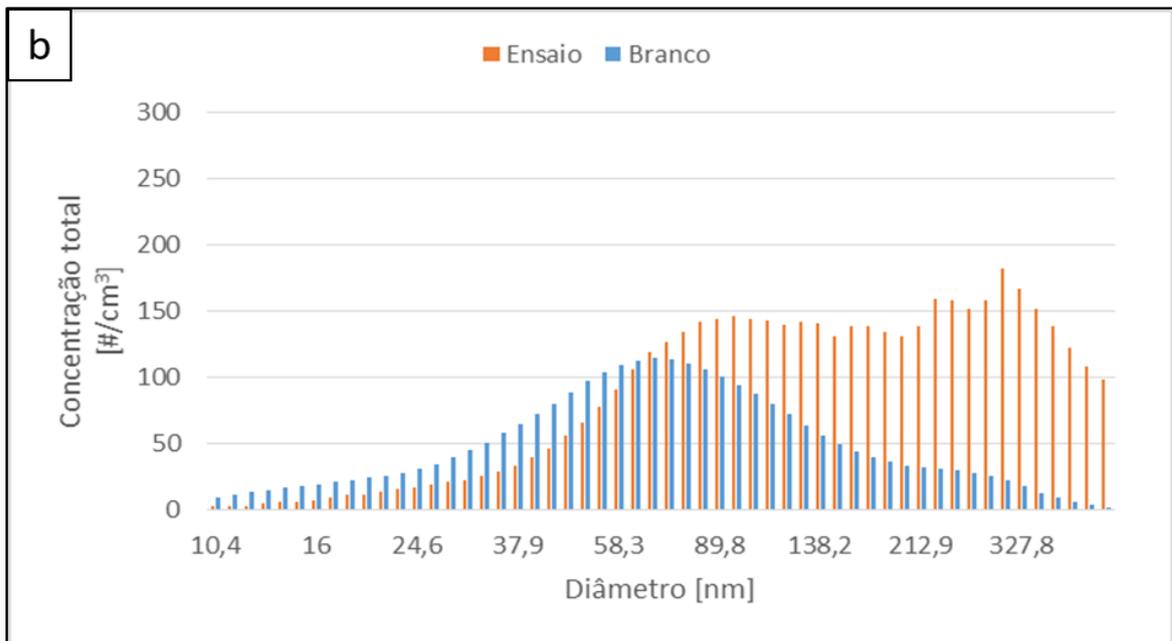
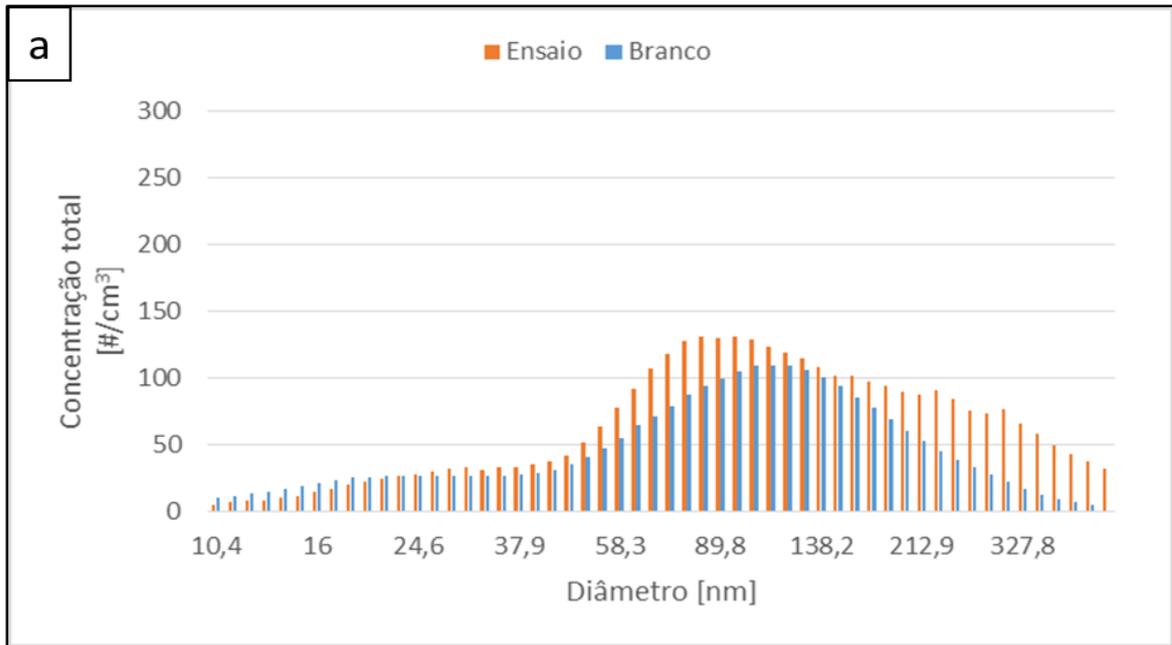


Figura 4.8 - Difratograma de raios X da pastilha Acer-China sem ter sido sujeita ao ensaio de travagem.

4.2. Caracterização das partículas emitidas

4.2.1. Número e distribuição de tamanhos

Os resultados das três contagens mais significativas de partículas resultantes do desgaste da pastilha ATV e os respetivos blancos estão compilados na Figura 4.9. A curva gaussiana do perfil do histograma das partículas emitidas foi sempre diferente em todos os ensaios, tal pode ser explicado pela grande heterogeneidade dos materiais utilizados na pastilha. O branco correspondente ao ensaio também foi sempre diferente, porque o local onde foram feitas as medições tem outras atividades que contribuíam para a ocorrência de nanopartículas.



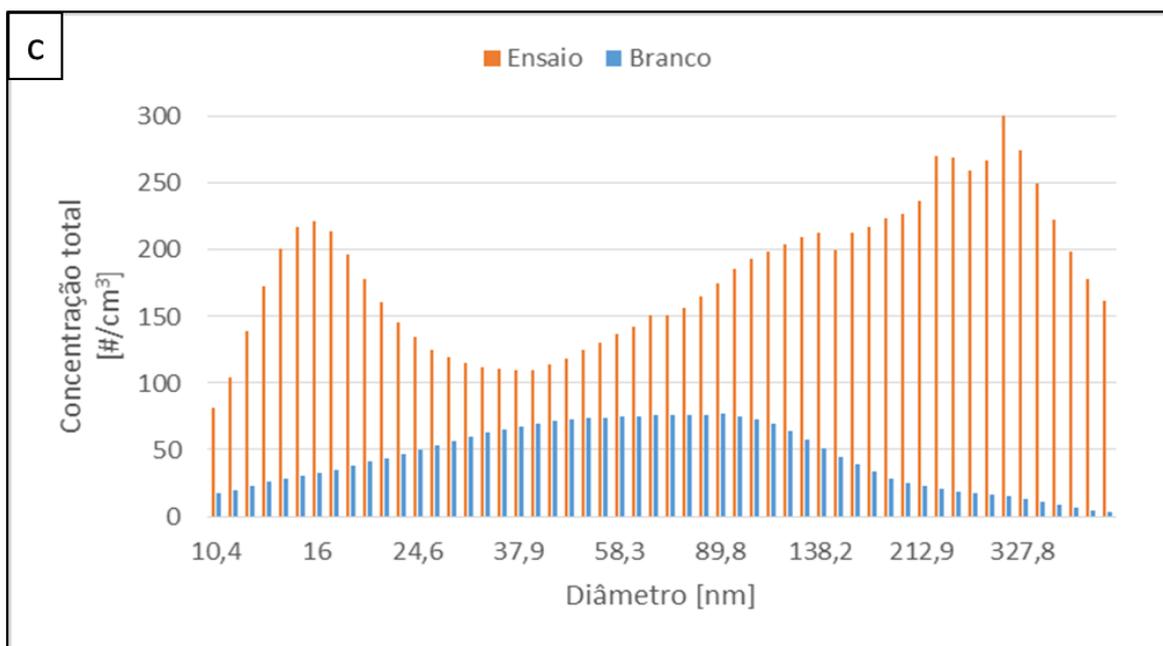


Figura 4.9 – Partículas libertadas durante o ensaio de travagem, da pastilha ATV, **a**, **b** e **c** e respetivo branco.

Na Tabela 4.1 estão apresentadas as condições de ensaio da temperatura (T) e humidade (H), bem como a massa (m) e a espessura (e) no início e no final de cada ensaio e a relação que indica as perdas. A pastilha usada no ensaio **c** foi a que perdeu uma maior percentagem de massa e espessura e que apresentou maiores emissões de partículas.

Tabela 4.1 – Condições do ensaio de travagem e dimensões da pastilha ATV, iniciais, finais e % de perdas.

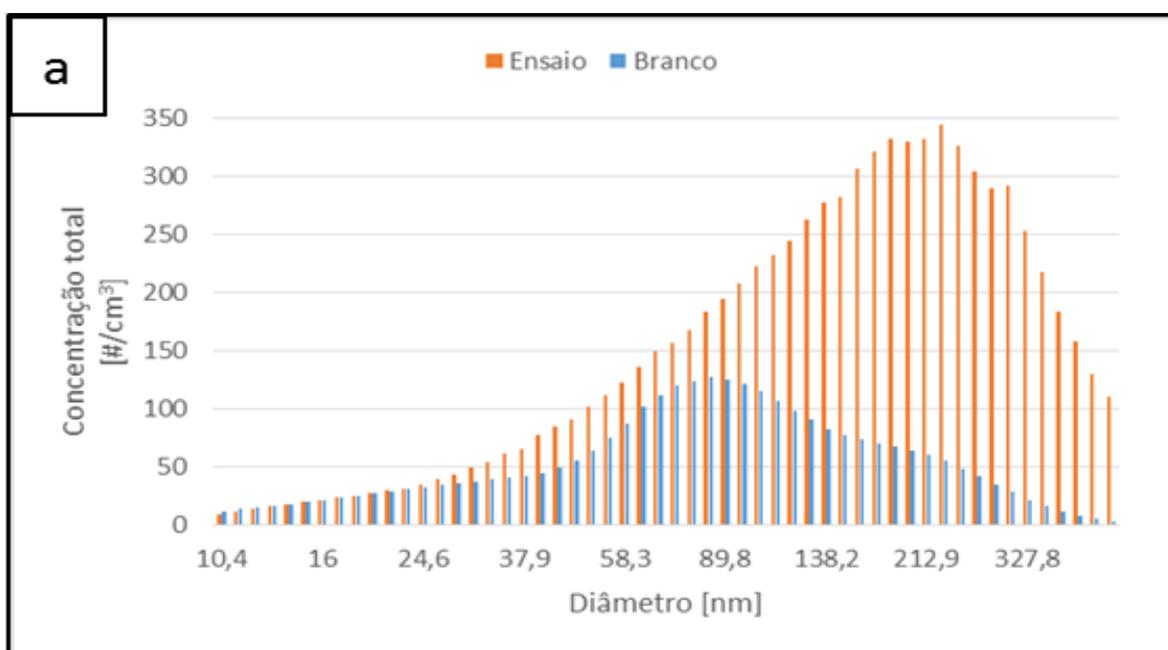
	a				b				c			
	T [°C]	H [%]	m [g]	e [mm]	T [°C]	H [%]	m [g]	e [mm]	T [°C]	H [%]	m [g]	e [mm]
Início	28	45	1,92	6,08	24	52	2,32	7,10	26	47	1,74	5,80
Fim	38	29	1,90	6,00	32	33	2,30	7,01	36	30	1,70	5,64
% perdas	-15,15	21,62	0,63	0,66	-14,29	22,35	0,55	0,64	-16,13	22,08	1,08	1,40

Apesar de para alguns diâmetros de partícula o branco apresentar maiores emissões de partículas, no global, a quantidade média de partículas captadas durante o ensaio propriamente dito, foi sempre superior e significativa (Tabela 4.2). O ensaio **c**, foi o único em que as partículas captadas possuem um diâmetro médio na gama definida como nanométrica.

Tabela 4.2 – Diâmetro médio e desvio-padrão dos ensaios **a**, **b** e **c** da pastilha ATV.

		a	b	c
Branco	Concentração média de partículas	2 460	2 646	2 402
	Diâmetro médio [nm]	90,97	69,08	57,8
	Desvio-padrão	2,23	2,11	2,27
Ensaio	Concentração média de partículas	3 387	4 691	9 711
	Diâmetro médio [nm]	106,84	140,69	85,63
	Desvio-padrão	2,22	2,16	3,12
	Concentração total [# /cm ³]	13 547	18 763	38 846

Os resultados das três contagens mais significativas de partículas da pastilha Acer-China e os respetivos brancos estão ilustrados na Figura 4.10. O perfil da curva gaussiana das partículas emitidas está deslocado para o lado direito, o que indica que esta pastilha liberta mais partículas em diâmetros maiores.



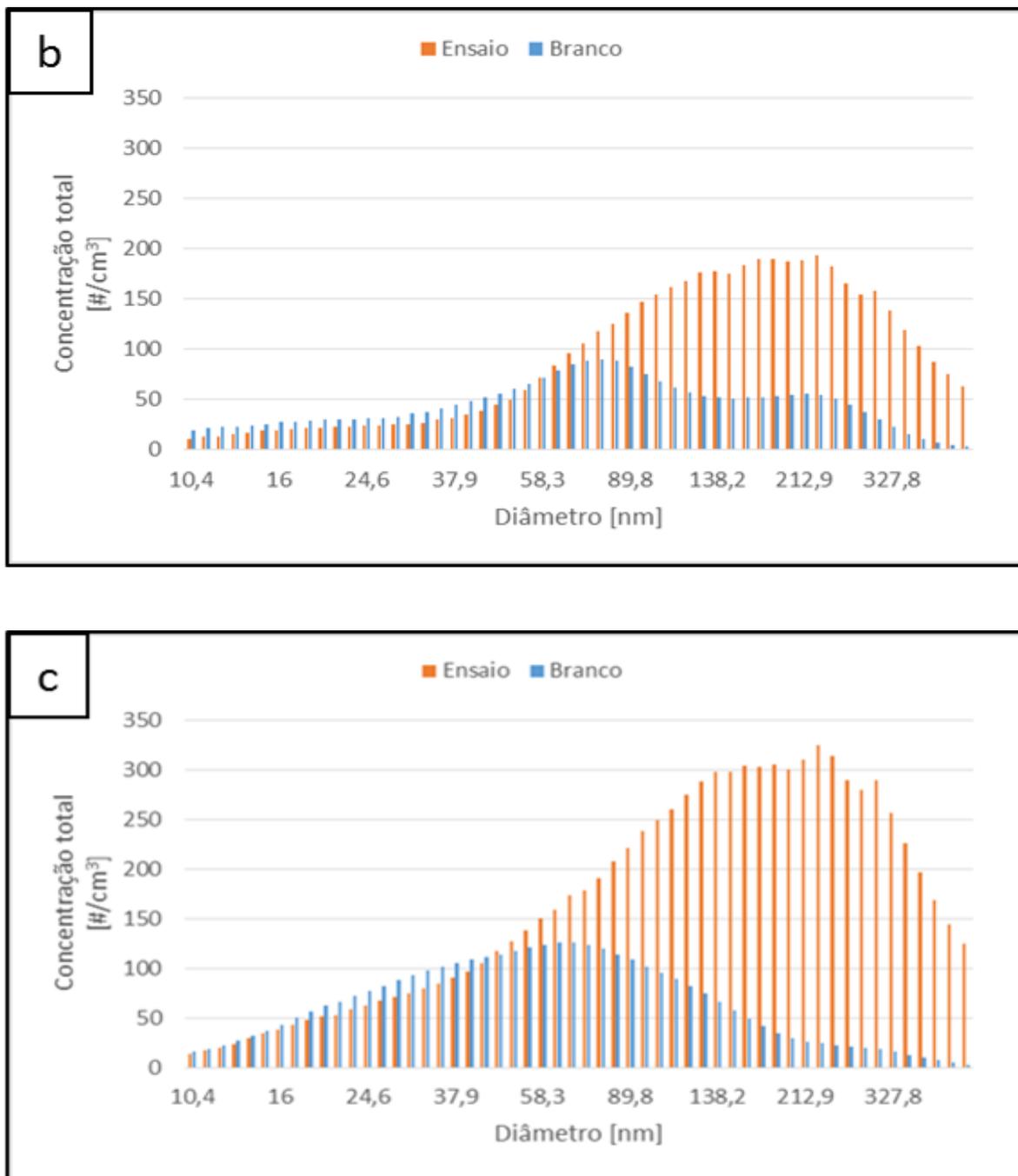


Figura 4.10 - Partículas libertadas durante o ensaio de travagem, da pastilha Acer-China, **a**, **b** e **c** e respetivo branco.

Na Tabela 4.3 estão apresentadas as condições de temperatura (T) e humidade (H), bem como a massa (m) e a espessura (e) no início e no final do ensaio e a relação que indica as perdas. Apesar da pastilha usada no ensaio **a** ter perdido cerca de metade da massa e espessura em relação à pastilha **c**, estas apresentaram emissões semelhantes de partículas.

Tabela 4.3 – Condições do ensaio de travagem e dimensões da pastilha Acer-China, iniciais, finais e % de perdas.

	a				b				c			
	T [°C]	H [%]	m [g]	e [mm]	T [°C]	H [%]	m [g]	e [mm]	T [°C]	H [%]	m [g]	e [mm]
Início	26	50	3,21	6,54	27	40	3,40	6,55	26	46	3,12	6,40
Fim	30	39	3,18	6,40	33	31	3,36	6,49	33	34	3,07	6,03
% perdida	-7,14	12,36	0,47	1,08	-10,00	12,68	0,59	0,46	-11,86	15,00	0,81	2,98

Apesar de em alguns diâmetros o branco apresentar maiores emissões de partículas, nos ensaios **b** e **c**, no global, a quantidade média de partículas captadas foi sempre superior e significativa (Tabela 4.4). As partículas libertadas por esta pastilha possuem um diâmetro médio superior à gama nanométrica, contrariando a tendência mostrada pelo branco.

Tabela 4.4 – Diâmetro médio e desvio-padrão dos ensaios **a**, **b** e **c** da pastilha Acer-China.

		a	b	c
Branco	Concentração média de partículas	2 906	2 406	3 470
	Diâmetro médio [nm]	80,54	73,39	56,38
	Desvio-padrão	2,19	2,41	2,17
Ensaio	Concentração média de partículas	8 138	4 920	8 862
	Diâmetro médio [nm]	139,63	130,32	125,75
	Desvio-padrão	2,16	2,23	2,31
	Concentração total [# /cm ³]	32 553	17 941	35 447

4.2.2. Tamanho e forma

Para uma análise em detalhe, as partículas retidas na grelha de cobre com filme de carbono foram analisadas em TEM (Figura 4.11). No entanto, devido a uma limitação do equipamento não foi possível identificar a sua constituição. Tanto na pastilha ATV como na Acer-China, havia várias partículas de forma irregular, acima da gama nanométrica. No entanto, estas partículas maiores são provavelmente o resultado da aglomeração de partículas mais pequenas com uma forma esférica (fator de forma igual a 1), uma vez que é possível as distinguir em vários pontos distintos.

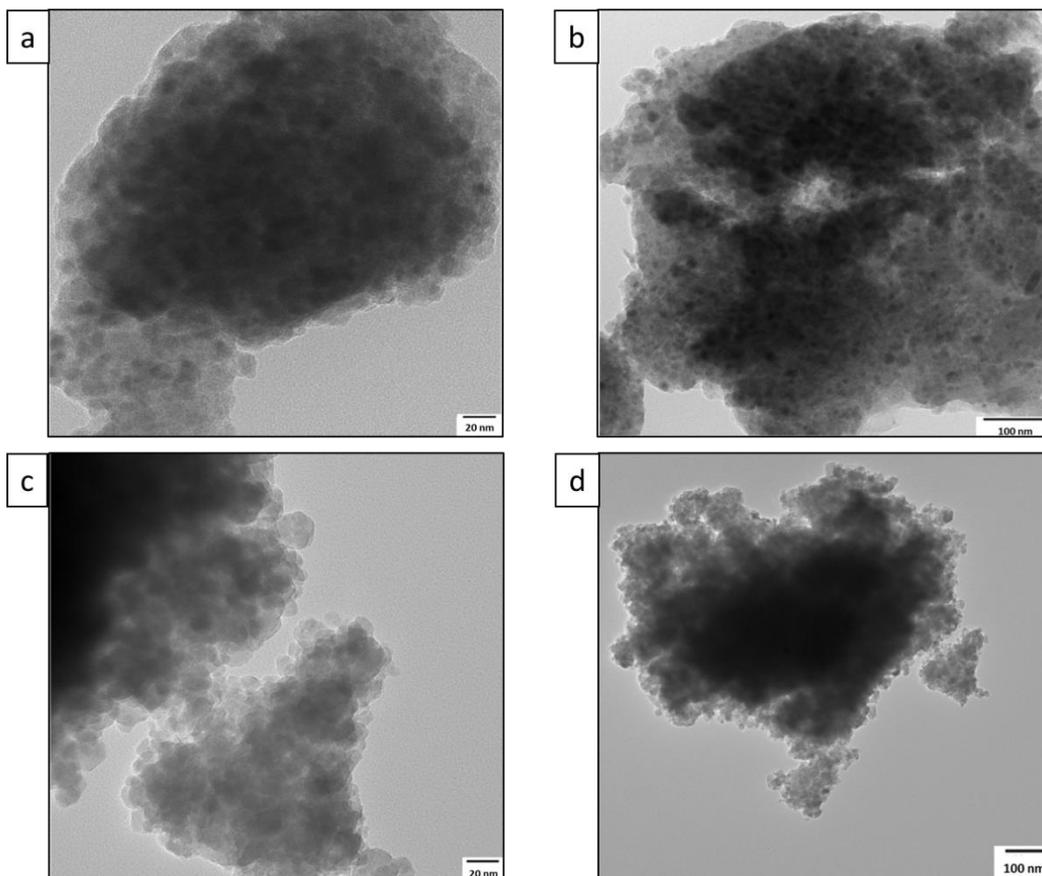


Figura 4.11 – Imagens de TEM das partículas libertadas pelo ensaio de travagem da pastilha ATV (a e b) e da pastilha Acer-China (c e d).

Na Figura 4.12, é possível observar uma forma foliar. Esta forma poderá funcionar como um filtro que faz com que as partículas se aglomerem. Assim, a sua libertação para o meio-ambiente será feita com diâmetros superiores à gama nanométrica.

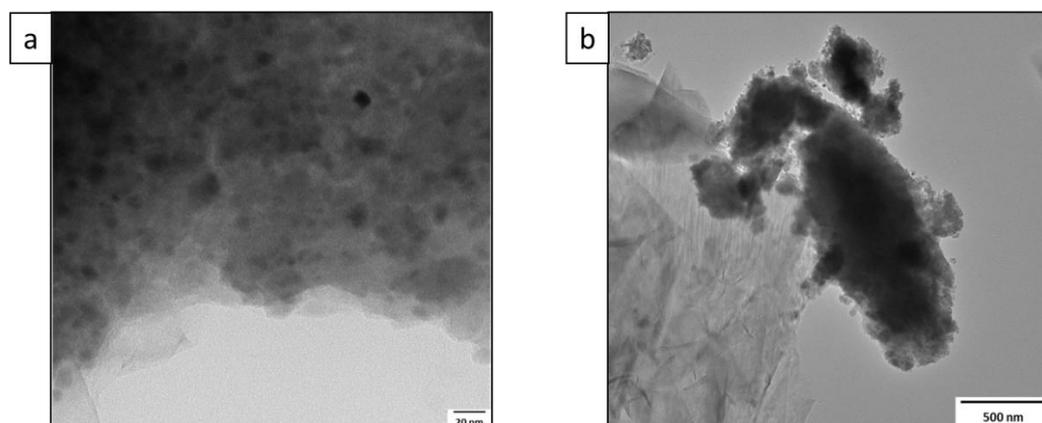


Figura 4.12 – Forma foliar observada nas grelhas de TEM da pastilha ATV (a) e da pastilha Acer-China (b).

4.2.3. Morfologia e composição química

A análise de SEM e EDS permitiu identificar alguns elementos constituintes das partículas emitidas. Contudo é de salientar que não é a mais adequada, porque as partículas são demasiado pequenas e pouco espessas.

As grelhas utilizadas para captar as partículas emitidas mostraram uma grande quantidade de partículas (Figura 4.13). Foi possível observar a “olho nu” que, no global, a pastilha Acer-China libertou mais partículas que a pastilha ATV e de diâmetros inferiores.

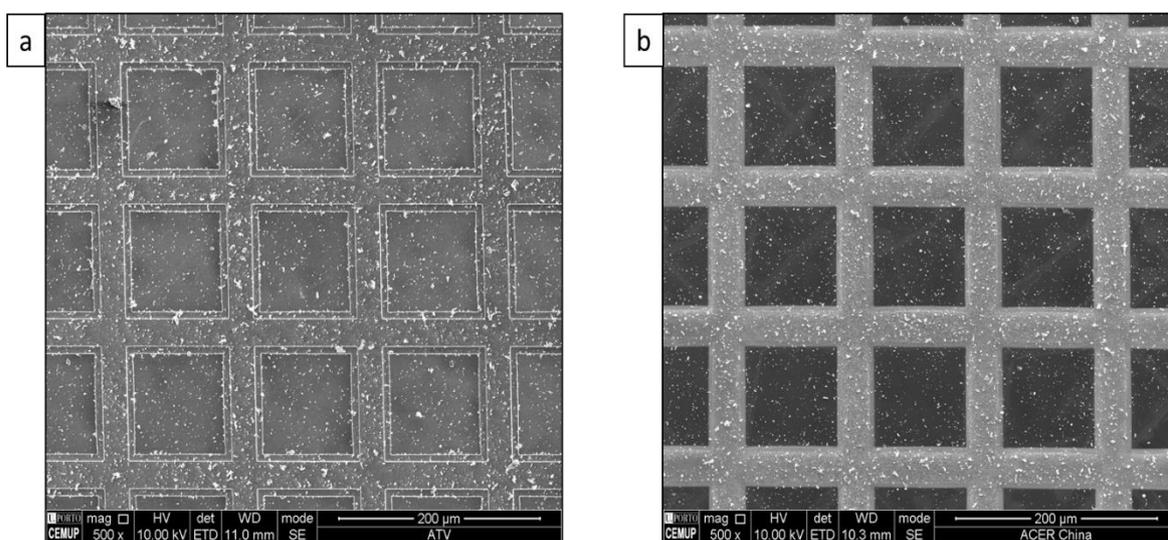


Figura 4.13 – Micrografia das grelhas com partículas captadas dos ensaios de travagem da pastilha ATV (a) e Acer-China (b), observadas no SEM.

A micrografia da pastilha ATV mostrou, tal como foi visível no TEM, que existe uma aglomeração de partículas (Figura 4.14). Nesta pastilha foi possível identificar vários elementos. O cobre detetado pode pertencer à malha da grelha e o alumínio pode ser referente ao suporte onde a grelha foi colocada para a análise, assim, fica a dúvida se estes elementos também fazem parte ou não da constituição da partícula. Os picos mais expressivos são de oxigénio e ferro, o que poderá indicar a libertação de óxido de ferro. Além destes picos também aparece um pico de carbono, magnésio, silício, molibdénio e cálcio. Os picos representados na Figura 4.14 de molibdénio, ocorrem para energias semelhantes e foram mais tarde atribuídos ao enxofre.

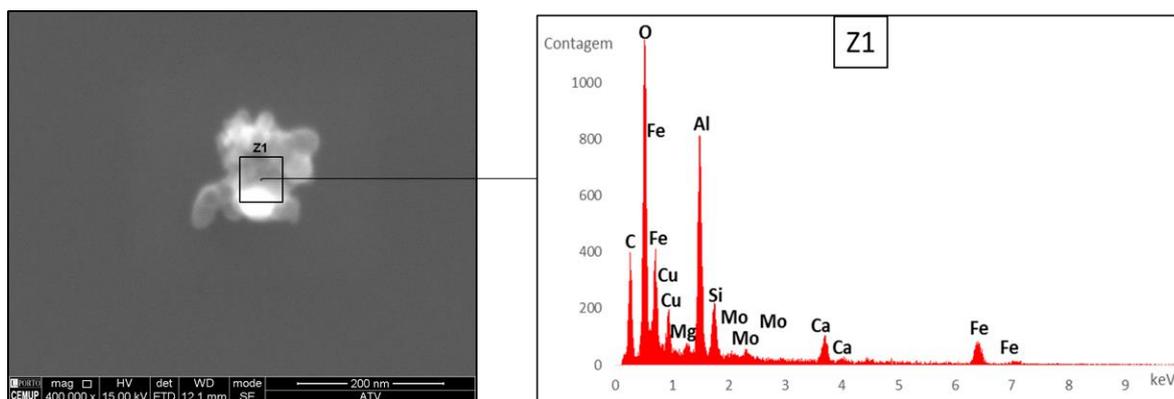


Figura 4.14 – Micrografia e espectro de EDS da pastilha ATV.

A micrografia da pastilha Acer-China revelou, tal como foi possível ver no TEM, que existe uma estrutura em forma foliar em que as partículas se aglomeram (Figura 4.15). As duas zonas analisadas são extremamente semelhantes e os elementos detetados também são similares com os elementos da pastilha ATV. A grande diferença é que se detetou antimónio, que é o constituinte típico do enchimento, que contém enxofre e molibdénio, como inicialmente foi identificado.

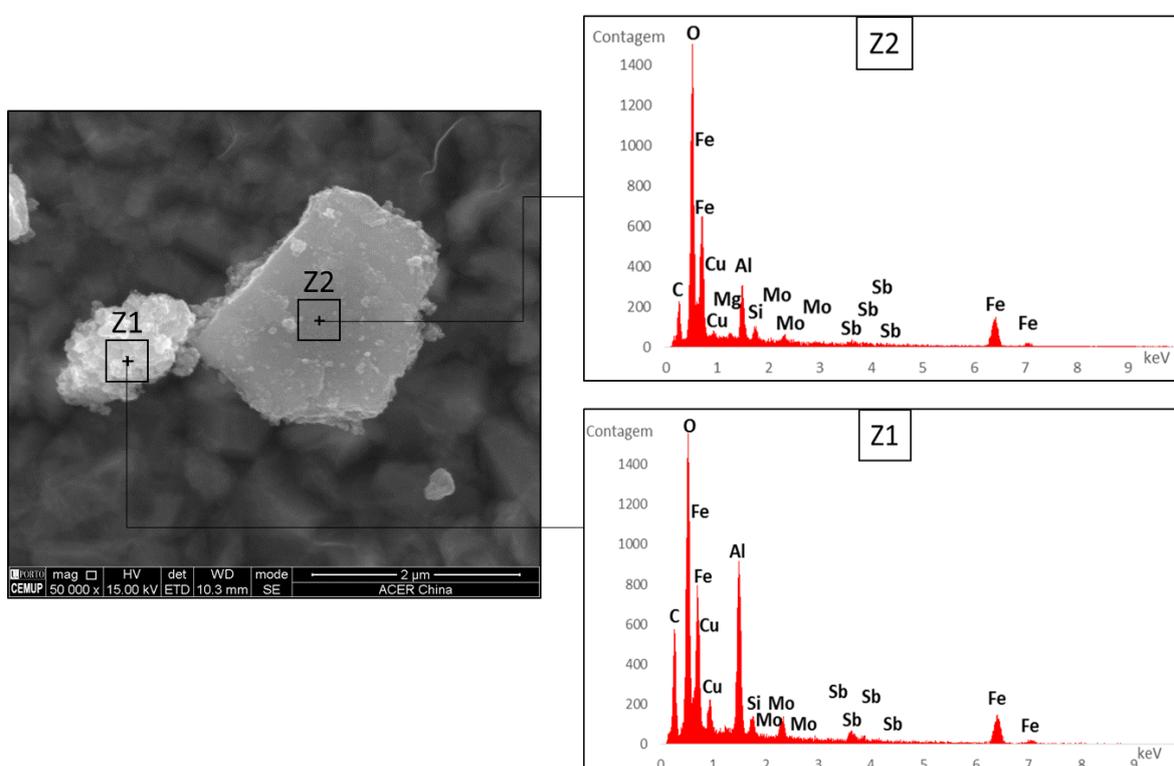


Figura 4.15 – Micrografia e espectro de EDS da pastilha Acer-China..

5. CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

A proibição da utilização de fibras de asbesto como material de enchimento das pastilhas dos travões levou a que a sua composição se modificasse rapidamente. Para a substituição do asbesto, têm-se procurado substitutos mais “amigos” da saúde humana. No entanto, continua a não existir legislação que controle as substâncias e quantidades utilizadas pelos fabricantes para o fabrico dos travões. Atualmente, continuam a usar-se substâncias tóxicas como os metais pesados e os sulfuretos.

Após a caracterização da morfologia, composição química e espécies presentes foi possível identificar vários compostos das pastilhas de travão. Assim a pastilha ATV possui essencialmente barite, calcite, ferro, moscovite, sílica e zircão. Já a pastilha Acer-China possui sulfureto de antimónio, ferro, hematite e moscovite. Todos estes compostos são habitualmente referidos na literatura como possíveis constituintes das pastilhas de travão.

De forma a caracterizar as partículas emitidas aquando a travagem de veículos, analisou-se o seu número e distribuição de tamanhos, a forma, a morfologia e a composição química. Estas avaliações apresentaram algumas limitações, uma vez que:

- na sala onde eram realizadas havia atividade constante que influenciou a medição do ensaio designado de branco;
- o equipamento travava desde o início do ensaio até ao seu término, em vez de fazer ciclos de travagem para simular corretamente a condução real;
- o equipamento variou a força normal e a força de atrito, tornando-se impossível relacionar a pressão aplicada com as partículas emitidas;
- a duração do ensaio foi de apenas 36 minutos, dificultando a perceção da influência que a temperatura e a humidade nas partículas emitidas.

Apesar das limitações enunciadas foi possível concluir que a pastilha Acer-China liberta cerca de 50% mais partículas do que a pastilha ATV. As emissões foram significativas e sempre superiores ao ensaio do branco. As pastilhas ensaiadas tinham no máximo cerca de 4 g de massa e 7 mm de espessura. No entanto, uma pastilha de um veículo pesado pode ter

mais de 2,5 kg de massa e 20 mm de espessura, portanto as emissões serão muito mais expressivas.

A nível da forma e do tamanho das partículas foi possível detetar a existência de vários aglomerados constituídos por partículas muito pequenas e esféricas e uma estrutura em forma foliar onde as partículas se aglomeram.

A análise por EDS, das grelhas com as partículas emitidas revelou a presença maioritária de oxigénio, ferro e alumínio, este último é difícil definir se pertencia à base onde a grelha foi colocada ou se realmente era um dos elementos emitidos. Na pastilha Acer-China além de se ter identificado os elementos anteriormente referidos, também foram encontradas evidências de emissão de antimónio. Apesar de ter sido possível identificar alguns elementos das partículas libertadas, é difícil definir a sua toxicidade real. Muitos elementos não são tóxicos na sua forma elementar, mas são extremamente tóxicos quando estão combinados com outras substâncias. Por outro lado, apesar de conhecermos alguns materiais constituintes da pastilha, estes podem ser alterados durante a travagem devido às temperaturas e à força de atrito aplicada. Por exemplo, a pastilha Acer-China tem Sb_2S_3 na sua composição, este elemento pode ser transformado em Sb_2O_3 , composto atualmente classificado como cancerígeno, caso a pastilha de travagem atinja temperaturas acima de 300°C. No entanto, em todos os ensaios realizados a temperatura máxima medida na pastilha foi de cerca de 290°C, valor muito próximo do limite.

Embora a contribuição das partículas do desgaste dos travões não seja dominante em termos de massa, a sua toxicidade pode ser relevante. De modo a melhorar este estudo será necessário:

- criar um inventário detalhado a nível nacional dos fabricantes e dos materiais utilizados nas pastilhas de travão;
- realizar medições das emissões de partículas com um equipamento que simule condições de travagem reais e que não trave constantemente;
- proceder a contagens e captações de partículas diretamente de veículos pesados e não de um simulador;
- determinar a influência que a gravidade de travagem, temperatura do disco, velocidade e perda de massa ou espessura da pastilha têm sobre a quantidade de partículas libertadas;
- identificar os compostos libertados e avaliar a sua toxicidade;
- alargar este estudo para as pastilhas de veículos ligeiros.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- American Ceramic Society. (julho de 2008). Gauging the nano risks - Researchers, industry cautious while identifying measurement needs. *bulletin - emerging ceramics & glass technology*, 87, pp. 19-21.
- Andreas, S. (2011). *44 Imagens Incríveis de Microscópios Eletrônicos de Varredura*. Obtido em setembro de 2015, de Adrenaline:
<http://adrenaline.uol.com.br/forum/threads/44-imagens-incriveis-de-microscopios-eletronicos-de-varredura-telegraph.329242/>
- Bergin, I., & Witzmann, F. (novembro de 2013). Nanoparticle toxicity by the gastrointestinal route: evidence and knowledge gaps. *Int J Biomed Nanosci Nanotechnol.*, 3, pp. 1 - 44. doi:[10.1504/IJBNN.2013.054515](https://doi.org/10.1504/IJBNN.2013.054515)
- Blau, P. (2001). Compositions, Functions, and Testing of Friction Brake Materials and Their Additives. *Metals and Ceramics Division*.
- Blau, P., & Jolly, B. (2005). Wear of truck brake lining materials using three different test methods. *Wear*, 2005, pp. 1022-1030.
- Buzea, C., Pacheco, I., & Robbie, K. (2007). Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases*, 2. doi:[10.1116/1.2815690](https://doi.org/10.1116/1.2815690)
- Campbell, C., Contreras-Rojas, L., Delgado-Charro, M., & Guy, R. (agosto de 2012). Objective assessment of nanoparticle disposition in mammalian skin after topical exposure. *Journal of Controlled Release*, 162, 201-207.
doi:[10.1016/j.jconrel.2012.06.024](https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2012.06.024)
- CEMUP. (2010). *Unidade de Imagem, Microestrutura e Microanálise - IMICROS*. Obtido em agosto de 2015, de CEMUP:
http://www.cemup.up.pt/webcemup/IMICROS/IMICROS_lab/IMICROS_lmev.htm
- Chan, D., & Stachowiak, G. (2004). Review of automotive brake friction materials. *Journal of Automobile Engineering*, 218, pp. 953-966.
- Dedavid, B., Gomes, C., & Machado, G. (2007). Microscopia eletrónica de varredura: aplicações e preparação de amostras. (Ediprucs, Ed.)
- Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho (21 de maio de 2008).
- Directiva 98/12/CE da Comissão (27 de janeiro de 1998).

- European Commission. (2012). Types and uses of nanomaterials, including safety aspects.
- Figueiredo, M. (2012). Medição/deteção de nanopartículas suspensas no ar. *Enciclopédia Biosfera*, 8, pp. 1845-1865.
- Forbe, T., García, M., & Gonzalez, E. (2011). Potencial risks of nanoparticles. *Food Science and Technology*, 31, pp. 835-842.
- Garg, B., Cadle, S., Mulawa, P., & Groblicki, P. (2000). Brake Wear Particulate Matter Emissions. *Environmental Science & Technology*, 34, pp. 4463-4469.
- Gatti, A. (maio de 2007). *The invisible war*. Obtido em abril de 2015, de Nanodiagnostics: http://www.nanodiagnostics.it/images/THE_INVISIBLE_WAR.pdf
- Greening Inc. (2015). *FAST MACHINE*. Obtido em setembro de 2015, de Greening Inc: <http://greeninginc.com/products-and-services/test-equipment/friction-insulator/fast-machine/>
- Hoet, P., Bruske-Hohlfeld, I., & Salata, O. (2004). Nanoparticles - known and unknown health risks. *Journal of Nanobiotechnology*, 12. doi:10.1186/1477-3155-2-12
- Iijima, A., Sato, K., Yano, K., Tago, H., Kato, M., Kimura, H., & Furuta, N. (2007). Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dusts for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter. *Atmospheric Environment*, 41, pp. 4908-4919.
- Infantini, M. (2008). Variáveis de desempenho dos sistemas de freio. Obtido em abril de 2015, de <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/13947>
- ISO/TS 80004-2. (2015). Nanotechnologies - Vocabulary - Part 2: Nano-objects.
- ISO/TS 80004-6. (2013). Nanotechnologies - Vocabulary - Part 6: Nano-object characterization.
- Kukutschová, *et al.*, (2011). On airborne nano/micro-sized wear particles released from low-metallic automotive brakes. *Environmental Pollution*, 2011, pp. 998-1006.
- Kumar, P., Kumar, A., Fernandes, T., & Ayoko, G. (2014). Nanomaterials and the Environment. *Journal of Nanomaterials*, 2014. Obtido de <http://dx.doi.org/10.1155/2014/528606>
- Kumar, P., Pirjola, L., Ketzler, M., & Harrison, R. (2013). Nanoparticle emissions from 11 non-vehicle exhaust sources - A review. *Atmospheric Environment*, 2013, pp. 252-277.

- Kumar, P., Robins, A., Vardoulakis, S., & Britter, R. (2010). A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 44, pp. 5035-5052.
- Lough, G., Schauer, J., Shafer, M., DeMinter, J., & Weinstein, J. (2005). Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. *Environment Science Technology*, 39, pp. 826-836.
- Lu, Y., Tang, C.-F., & Wright, M. (2001). Optimization of a Commercial Brake Pad Formulation. pp. 2498-2504.
- Lungu, M., Neculae, A., Bunoiu, M., & Biris, C. (2014). Em *Nanoparticles' Promises and Risks*. Springer. Obtido em Julho de 2015, de https://books.google.pt/books?id=J2UcBQAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=pt-PT&source=gbs_atb#v=onepage&q&f=false
- Marques, J. (Fevereiro de 2015). Caracterização Físico-Tribológica de Materiais de Travagem.
- Nobel Prize. (2015). *The Transmission Electron Microscope*. Obtido em Agosto de 2015, de Nobel Prize: <http://www.nobelprize.org/educational/physics/microscopes/tem/>
- Oberdörster, G. (2001). Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *Int Arch Occup Environ Health*, 74, pp. 1-8.
- Oberdörster, G. (2010). Safety assessment for nanotechnology and nanomedicine: concepts of nanotoxicology. *Journal of Internal Medicine*, 267, pp. 89-105.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., & Oberdörster, J. (julho de 2005). Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. *Environmental Health Perspectives*, 113, pp. 823-839. doi:10.1289/ehp.7339
- Padilha, A., & Filho, F. (2004). Técnicas de Análise Microestrutural. *Hemus*.
- Peralta-Videa, J., Zhao, L., Lopez-Moreno, M., Rosa, G., Hong, J., & Gardea-Torresdey, J. (Novembro de 2010). Nanomaterials and the environment: A review for the biennium 2008-2010. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, pp. 1-15.
- Sanders, P., Dalka, T., & Basch, R. (2001). A reduced-scale brake dynamometer for friction characterization. *Tribology International*, 2001, pp. 609-615.
- Sanders, P., Xu, N., Dalka, T., & Maricq, M. (2003). Airborne Brake Wear Debris: Size Distributions, Composition, and a Comparison of Dynamometer and Vehicle Tests. *Environmental Science & Technology*, 37, pp. 4060-4069.

- Scania. (2009). *Principais componentes chassis travões*. Obtido em abril de 2015, de Scania Group: <http://www.scania.pt/camioes/principais-componentes/chassis/travoes/>
- SCCP. (dezembro de 2007). Opinion on safety of nanomaterials in cosmetic products. Obtido em Julho de 2015, de http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_sccp/docs/sccp_o_123.pdf
- SCENIHR. (novembro de 2007). Opinion on the scientific aspects of the existing and proposed definitions relating to products of nanoscience and nanotechnologies. Obtido em Julho de 2015, de http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_sцениhr/docs/scениhr_o_012.pdf
- SCENIHR. (2007). Opinion On The Scientific Aspects Of The Existing And Proposed Definitions Relating To Products Of Nanoscience And Nanotechnologies. Obtido em Julho de 2015, de http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_sцениhr/docs/scениhr_o_012.pdf
- Som, C., Berges, M., Chaudhry, Q., Dusinska, M., Fernandes, T., Olsen, S., & Nowack, B. (março de 2010). The importance of life cycle concepts for the development of safe nanoproducts. *Toxicology*, 269, pp. 160-169.
- Thorpe, A., & Harrison, R. (2008). Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Science of the Total Environment*, 2008, pp. 270-282.
- TSI. (2013). Obtido em julho de 2015, de http://www.tsi.com/uploadedFiles/Site_Root/Products/Literature/Spec_Sheets/3089.pdf
- TSI. (2015). *Scanning Mobility Particle Sizer Spectrometer 3034*. Obtido em Agosto de 2015, de TSI: <http://www.tsi.com/scanning-mobility-particle-sizer-spectrometer-3034/>
- Yah, C., Simate, G., & Iyuke, S. (abril de 2012). Review: Nanoparticles toxicity and their routes of exposures. 25, pp. 477-491.

ANEXO A

Ponto	Ação
1	Ligar o quadro elétrico situado na parte de trás do equipamento;
2	Colocar o disco no tambor da máquina com os manípulos. Verificar que este se encontre completamente dentro do tambor;
3	Verificar no painel da máquina se o botão SPEED/TIME se encontra na posição TIME;
	Verificar se a válvula E está em OFF;
	Ligar a bomba hidráulica carregando no botão preto “Hidraulic Start”. O manómetro da bomba deve indicar 160 PSI;
	Ligar o motor carregando no botão preto “Drive Motor Start”. O disco desloca-se da direita pela esquerda;
7	Proceder à limpeza do disco de fricção, primeiramente com uma lixa grossa (nº 240), depois com lixa fina (nº320); por último limpar com papel absorvente embebido em acetona até ficar limpo;
8	Colocar a amostra no orifício do braço;
	Apertar o parafuso que se encontra por baixo do braço, de modo a segurar a amostra;
	Pousar o braço da máquina em paralelo com o disco de fricção;
	Apertar o parafuso, inserindo primeiro a anilha pequena (ao ajuste do parafuso deverá registar-se no manómetro “Friction” entre 7 a 9 PSI, valor este correspondente à força do braço);
9	Rodar a válvula D para a posição Clamping;
	Rodar a válvula E para a posição ON, muito devagar;
	Rodar novamente a válvula D, agora para a posição “Friction”;
10	Retirar o disco de fricção do tambor com cuidado devido às altas temperaturas;
11	Colocar o disco no suporte e ligar o interruptor “Cooling Fan”

ANEXO B

Name and formula

Reference code: 01-072-1390
Mineral name: Baryte
ICSD name: Barium Sulfate
Empirical formula: BaO₄S
Chemical formula: BaSO₄

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Pnma
Space group number: 62

a (Å): 8,9090
b (Å): 5,4670
c (Å): 7,1880
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 4,43
Volume of cell (10⁶ pm³): 350,10
Z: 4,00

RIR: 2,79

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	1	5,59421	18,402	2,3
2	2	0	0	4,45450	23,169	15,7
3	0	1	1	4,35142	23,725	33,2
4	1	1	1	3,90995	26,450	50,5
5	2	0	1	3,78638	27,330	11,0
6	0	0	2	3,59400	28,823	27,3
7	2	1	0	3,45331	30,025	100,0
8	1	0	2	3,33301	31,135	64,6
9	2	1	1	3,11272	33,401	99,0
10	1	1	2	2,84583	36,640	49,4
11	2	0	2	2,79711	37,301	0,6
12	3	0	1	2,74465	38,041	12,0
13	0	2	0	2,73350	38,202	46,4
14	2	1	2	2,49011	42,105	13,7
15	1	2	1	2,45289	42,775	1,4
16	2	2	0	2,32981	45,156	13,8
17	1	0	3	2,31378	45,486	4,5
18	3	0	2	2,28928	46,001	6,1
19	4	0	0	2,22725	47,359	1,8
20	2	2	1	2,21630	47,607	23,6
21	0	1	3	2,19450	48,110	0,6
22	0	2	2	2,17571	48,552	3,0
23	1	1	3	2,13080	49,644	50,7
24	4	0	1	2,12746	49,727	52,6
25	1	2	2	2,11359	50,076	65,2
26	4	1	0	2,06265	51,401	17,0
27	4	1	1	1,98263	53,638	0,1
28	2	1	3	1,96857	54,052	0,1
29	2	2	2	1,95498	54,459	1,0
30	3	2	1	1,93681	55,012	6,4
31	4	0	2	1,89319	56,392	0,2
32	3	0	3	1,86474	57,331	16,1

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

Sample source: Specimen from Felsoebanya, Siebenbuerger.
Additional pattern: See PDF 24-1035.
ICSD collection code: 016917
Test from ICSD: No R value given.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Sahl, K., *Beitr. Mineral. Petrogr.*, **9**, 111, (1963)

33	0	0	4	1,79700	59,706	3,1
34	1	2	3	1,76490	60,906	8,0
35	1	0	4	1,76152	61,035	8,7
36	1	3	1	1,73272	62,161	3,5
37	5	0	1	1,72946	62,291	3,5
38	2	3	0	1,68665	64,057	6,4
39	4	2	1	1,67890	64,389	14,3
40	2	0	4	1,66650	64,926	1,9
41	5	1	1	1,64892	65,705	1,5
42	2	3	1	1,64205	66,015	8,1
43	4	0	3	1,63130	66,506	0,4
44	1	3	2	1,59894	68,034	7,9
45	5	0	2	1,59409	68,269	5,8
46	4	1	3	1,56319	69,812	0,1
47	3	2	3	1,54044	70,997	15,7
48	3	0	4	1,53743	71,157	8,7
49	5	1	2	1,53239	71,427	7,0
50	3	3	1	1,51817	72,200	0,6
51	0	2	4	1,50159	73,126	2,9
52	6	0	0	1,48483	74,088	0,9
53	1	2	4	1,48070	74,330	9,8
54	5	2	1	1,46150	75,475	3,3
55	6	0	1	1,45413	75,925	0,6
56	0	3	3	1,45047	76,151	0,4
57	6	1	0	1,43162	77,338	9,1
58	5	0	3	1,42978	77,456	7,8
59	3	3	2	1,42576	77,715	9,4
60	2	2	4	1,42292	77,900	5,0
61	1	0	5	1,41924	78,140	1,3
62	4	3	0	1,41040	78,724	4,8
63	6	1	1	1,40527	79,068	7,9
64	4	2	3	1,40081	79,369	4,0
65	0	1	5	1,39033	80,088	3,7
66	4	3	1	1,38326	80,581	3,8
67	2	3	3	1,37920	80,867	2,1
68	0	4	0	1,36675	81,760	5,3
69	4	1	4	1,35492	82,629	3,7
70	3	2	4	1,34002	83,754	0,4
71	6	1	2	1,33103	84,449	0,9
72	1	4	1	1,32719	84,751	4,6
73	4	3	2	1,31292	85,892	0,3
74	2	4	0	1,30663	86,407	1,0
75	6	2	0	1,30476	86,561	2,3
76	3	3	3	1,30332	86,680	3,2
77	3	0	5	1,29396	87,465	0,4
78	2	4	1	1,28556	88,184	1,1
79	6	2	1	1,28379	88,337	0,9
80	0	4	2	1,27749	88,887	1,1
81	5	2	3	1,26694	89,827	9,5
82	1	4	2	1,26456	90,042	7,0
83	6	0	3	1,26213	90,263	2,7
84	1	2	5	1,25917	90,534	1,2
85	5	3	1	1,25446	90,969	0,7
86	4	2	4	1,24506	91,852	0,1
87	5	1	4	1,23268	93,047	1,5
88	2	3	4	1,22980	93,331	1,5
89	6	2	2	1,22644	93,664	0,8
90	3	4	1	1,22344	93,964	4,2
91	4	0	5	1,20785	95,561	3,1
92	5	3	2	1,20080	96,305	2,5
93	7	0	2	1,19971	96,421	3,2
94	0	0	6	1,19800	96,605	2,9
95	1	0	6	1,18731	97,769	0,1
96	1	4	3	1,17678	98,951	0,4
97	3	3	4	1,17510	99,143	1,3
98	3	4	2	1,17352	99,324	0,7
99	7	1	2	1,17183	99,519	1,4
100	3	2	5	1,16954	99,785	0,8
101	4	4	0	1,16491	100,327	0,1
102	2	0	6	1,15689	101,284	0,5
103	4	4	1	1,14990	102,137	4,8
104	2	4	3	1,14714	102,479	2,7

105	6	0	4	1,14464	102,791	0,6
106	6	3	1	1,13662	103,810	2,2
107	2	1	6	1,13183	104,430	2,7
108	0	3	5	1,12867	104,845	2,7
109	5	3	3	1,12488	105,348	2,1
110	6	1	4	1,12035	105,958	0,7
111	8	0	0	1,11362	106,881	1,7
112	3	0	6	1,11100	107,247	1,1
113	4	3	4	1,10948	107,460	1,7
114	4	2	5	1,10480	108,124	3,6
115	3	4	3	1,10236	108,475	5,1
116	7	1	3	1,10096	108,677	3,3
117	7	2	2	1,09856	109,027	4,5
118	0	2	6	1,09725	109,219	2,4
119	6	3	2	1,09612	109,386	2,5
120	2	3	5	1,09410	109,685	2,5
121	8	1	0	1,09122	110,115	1,0

Figura A.1 – Ficha ICDD da barite.

Name and formula

Reference code: 00-005-0586

Mineral name: Calcite, syn
PDF index name: Calcium Carbonate

Empirical formula: CCaO_3
Chemical formula: CaCO_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral
Space group: R-3c
Space group number: 167

a (Å): 4,9890
b (Å): 4,9890
c (Å): 17,0620
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm^3): 2,71
Measured density (g/cm^3): 2,71
Volume of cell (10^6 pm^3): 367,78
Z: 6,00

RIR: 2,00

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Cement and Hydration Product
Common Phase
Educational pattern
Forensic
NBS pattern
Superconducting Material
Quality: Star (S)

Comments

Color: Colorless
General comments: Other form: aragonite.
Pattern reviewed by Parks, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, *ICDD Grant-in-Aid* (1992). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed.
Sample source: Sample from Mallinckrodt Chemical Works.
Analysis: Spectroscopic analysis: <0.1% Sr; <0.01% Ba; <0.001% Al, B, Cs, Cu, K, Mg, Na, Si, Sn; <0.0001% Ag, Cr, Fe, Li, Mn.
Optical data: A=1.487, B=1.659, Sign=-
Additional pattern: See ICSD 16710, 20179, 28827, 18164, 18165 and 18166 (PDF 72-1214 and 72-1937).
Temperature: Pattern taken at 26 C.

References

Primary reference: Swanson, Fuyat., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II, 51*, (1953)
Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II, 142*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	1	2	3,86000	26,799	12,0
2	1	0	4	3,03500	34,283	100,0
3	0	0	6	2,84500	36,651	3,0
4	1	1	0	2,49500	42,019	14,0
5	1	1	3	2,28500	46,092	18,0
6	2	0	2	2,09500	50,551	18,0
7	0	2	4	1,92700	55,316	5,0
8	0	1	8	1,91300	55,756	17,0
9	1	1	6	1,87500	56,988	17,0
10	2	1	1	1,62600	66,751	4,0
11	1	2	2	1,60400	67,790	8,0
12	1	0	10	1,58700	68,617	2,0
13	2	1	4	1,52500	71,827	5,0
14	2	0	8	1,51800	72,210	4,0
15	1	1	9	1,51000	72,653	3,0
16	1	2	5	1,47300	74,784	2,0
17	3	0	0	1,44000	76,805	5,0
18	0	0	12	1,42200	77,960	3,0
19	2	1	7	1,35600	82,549	1,0
20	0	2	10	1,33900	83,832	2,0
21	1	2	8	1,29700	87,208	2,0
22	3	0	6	1,28400	88,318	1,0
23	2	2	0	1,24700	91,668	1,0
24	1	1	12	1,23500	92,821	2,0
25	3	1	2	1,18690	97,815	1,0
26	2	1	10	1,17950	98,643	3,0
27	0	1	14	1,17280	99,407	1,0
28	1	3	4	1,15380	101,659	3,0
29	2	2	6	1,14250	103,060	1,0
30	1	2	11	1,12440	105,413	1,0
31	2	0	14	1,06130	114,882	1,0
32	4	0	4	1,04730	117,322	3,0
33	3	1	8	1,04470	117,792	4,0
34	1	0	16	1,03520	119,558	2,0
35	2	1	13	1,02340	121,866	1,0
36	3	0	12	1,01180	124,275	2,0
37	3	2	1	0,98950	129,377	1,0
38	2	3	2	0,98460	130,597	1,0
39	1	3	10	0,97820	132,253	1,0
40	1	2	14	0,97670	132,652	3,0
41	3	2	4	0,96550	135,782	2,0
42	0	4	8	0,96360	136,341	4,0
43	0	2	16	0,95620	138,611	1,0
44	4	1	0	0,94290	143,127	2,0
45	2	2	12	0,93760	145,122	2,0

Ficha A.2 – Figura ICDD da calcite.

<p><u>Name and formula</u></p> <p>Reference code: 01-087-0721</p> <p>Mineral name: Iron ICSD name: Iron</p> <p>Empirical formula: Fe Chemical formula: Fe</p> <p><u>Crystallographic parameters</u></p> <p>Crystal system: Cubic Space group: Im-3m Space group number: 229</p> <p>a (Å): 2,8662 b (Å): 2,8662 c (Å): 2,8662 Alpha (°): 90,0000 Beta (°): 90,0000 Gamma (°): 90,0000</p> <p>Calculated density (g/cm³): 7,88 Measured density (g/cm³): 7,87 Volume of cell (10⁶ pm³): 23,55 Z: 2,00</p> <p>RIR: 10,77</p>	<p><u>Subfiles and Quality</u></p> <p>Subfiles: Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Corrosion Modelled additional pattern Quality: Calculated (C)</p> <p><u>Comments</u></p> <p>ICSD collection code: 064998 Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable. No R value given. At least one TF missing.</p> <p><u>References</u></p> <p>Primary reference: <i>Calculated from ICSD using POWD-12++</i>, (1997) Structure: Owen, E.A., Williams, G.I., <i>J. Sci. Instrum.</i>, 31, 49, (1954)</p> <p><u>Peak list</u></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>No.</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>d [Å]</th> <th>2Theta [deg]</th> <th>I [%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>2,02671</td> <td>52,381</td> <td>100,0</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1,43310</td> <td>77,243</td> <td>11,5</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1,17012</td> <td>99,717</td> <td>17,4</td> </tr> </tbody> </table>	No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]	1	1	1	0	2,02671	52,381	100,0	2	2	0	0	1,43310	77,243	11,5	3	2	1	1	1,17012	99,717	17,4
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]																							
1	1	1	0	2,02671	52,381	100,0																							
2	2	0	0	1,43310	77,243	11,5																							
3	2	1	1	1,17012	99,717	17,4																							

Figura A.3 – Ficha ICDD do ferro.

<p><u>Name and formula</u></p> <p>Reference code: 00-006-0263</p> <p>Mineral name: Muscovite-2M₁ PDF index name: Potassium Aluminum Silicate Hydroxide</p> <p>Empirical formula: Al₃H₂KO₁₂Si₃ Chemical formula: KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH,F)₂</p> <p><u>Crystallographic parameters</u></p> <p>Crystal system: Monoclinic Space group: C2/c Space group number: 15</p> <p>a (Å): 5,1900 b (Å): 9,0300 c (Å): 20,0500 Alpha (°): 90,0000 Beta (°): 95,7700 Gamma (°): 90,0000</p> <p>Calculated density (g/cm³): 2,84 Volume of cell (10⁶ pm³): 934,90 Z: 4,00</p> <p>RIR: -</p>	<p><u>Subfiles and Quality</u></p> <p>Subfiles: Inorganic Mineral Corrosion Common Phase Educational pattern Forensic Quality: Indexed (I)</p> <p><u>Comments</u></p> <p>Color: Colorless General comments: Space group by Jackson, West, Z. <i>Kristallogr.</i>, 76 211 (1930) and Hendricks, Jefferson, <i>Am. Mineral.</i>, 24 729 (1939). Other sources give refractive indexes for muscovites: e_α=1.55-1.57, n_{ωβ}=1.58-1.61, e_γ=1.59-1.62 Λοχαλιτην νοτ γιπεν. Optical data: A=1.50-1.56, Q=1.59-1.61, Sign=-, 2V=36-50°</p> <p><u>References</u></p> <p>Primary reference: Gillery, F., Penn State Univ., University Park, PA, USA., <i>Private Communication</i> Optical data: Hendricks, Jefferson., <i>Am. Mineral.</i>, 24, 759, (1939)</p>
---	---

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	2	9,95000	10,316	95,0
2	0	0	4	4,97000	20,737	30,0
3	-1	1	1	4,47000	23,087	20,0
4	1	1	1	4,30000	24,013	4,0
5	0	2	2	4,11000	25,141	4,0
6	1	1	2	3,95000	26,177	6,0
7	-1	1	3	3,88000	26,658	14,0
8	0	2	3	3,73000	27,751	18,0
9	-1	1	4	3,48000	29,789	20,0
10	0	2	4	3,34000	31,069	25,0
11	0	0	6	3,32000	31,261	100,0
12	1	1	4	3,19000	32,569	30,0
13	-1	1	5	3,12000	33,321	2,0
14	0	2	5	2,98700	34,851	35,0
15	1	1	5	2,85900	36,465	25,0
16	-1	1	6	2,78900	37,414	20,0
17	-1	3	1	2,59600	40,311	16,0
18	1	1	6	2,56600	40,803	55,0
19	-1	1	7	2,50500	41,843	8,0
20	0	0	8	2,49100	42,089	14,0
21	-1	3	3	2,46500	42,555	8,0
22	2	0	2	2,45000	42,828	8,0
23	-2	0	4	2,39800	43,804	10,0
24	1	3	3	2,38400	44,075	25,0
25	0	4	0	2,25400	46,763	10,0
26	-1	3	5	2,23600	47,162	4,0
27	2	2	1	2,20800	47,797	8,0
28	0	2	8	2,18900	48,238	4,0
29	2	2	2	2,14900	49,195	16,0
30	1	3	5	2,13200	49,614	20,0
31	2	2	3	2,07000	51,205	4,0
32	0	4	4	2,05300	51,660	6,0
33	0	0	10	1,99300	53,336	45,0
34	-1	3	7	1,97200	53,950	10,0
35	2	0	6	1,95100	54,579	6,0
36	-2	2	6	1,94100	54,884	4,0
37	-2	0	8	1,89400	56,365	2,0
38	1	3	7	1,87100	57,121	4,0
39	0	2	10	1,82200	58,806	4,0
40	-2	2	8	1,74600	61,637	4,0
41	-1	3	9	1,73100	62,230	8,0
42	2	0	8	1,71000	63,081	6,0
43	-1	5	1	1,70400	63,329	6,0
44	-3	1	1	1,69900	63,537	4,0
45	0	0	12	1,66200	65,124	12,0
46	1	3	9	1,64600	65,836	25,0
47	-1	5	4	1,63100	66,520	6,0
48	2	4	3	1,62000	67,031	6,0
49	-2	4	5	1,60300	67,838	6,0
50	-3	1	6	1,57300	69,314	4,0
51	-2	2	10	1,55900	70,027	8,0
52	-1	5	6	1,54100	70,967	4,0
53	-1	3	11	1,52400	71,881	12,0
54	-2	4	7	1,50400	72,990	30,0
55	0	2	13	1,45300	75,995	4,0
56	0	0	14	1,42400	77,830	2,0
57	0	4	11	1,41400	78,485	2,0
58	1	5	8	1,38800	80,250	2,0
59	-3	3	7	1,37500	81,166	2,0
60	-1	3	13	1,35200	82,846	12,0
61	-3	3	8	1,33500	84,140	10,0
62	-2	2	13	1,32100	85,241	4,0
63	-2	6	0	1,29900	87,040	8,0
64	-3	3	9	1,29200	87,631	6,0
65	-2	6	4	1,27400	89,195	6,0
66	0	4	13	1,26700	89,821	4,0
67	-2	2	14	1,25300	91,105	6,0
68	-3	5	0	1,24600	91,763	8,0
69	3	5	2	1,22700	93,608	4,0

70	-1	7	4	1,22100	94,210	6,0
71	3	5	3	1,20800	95,545	4,0
72	4	2	3	1,20000	96,391	4,0
73	-2	2	15	1,19030	97,440	4,0
74	-1	7	6	1,18280	98,271	4,0
75	0	6	11	1,15820	101,126	2,0
76	2	6	8	1,13000	104,670	2,0
77	1	5	13	1,12200	105,735	4,0
78	0	6	12	1,11670	106,456	4,0

Figura A.4 – Ficha ICDD da moscovite.

Name and formula

Reference code: 00-042-1393

Mineral name: Stibnite
Common name: antimonite
PDF index name: Antimony Sulfide

Empirical formula: S_3Sb_2

Chemical formula: Sb_2S_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic

Space group: Pbnm

Space group number: 62

a (Å): 11,2390

b (Å): 11,3130

c (Å): 3,8411

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 4,62

Volume of cell (10⁶ pm³): 488,38

Z: 4,00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
Common Phase
Forensic
Pigment/Dye
Quality: Star (S)

Comments

Color: Gray metallic
General comments: (*)Department of Geology and Geophysics, University of Calgary, Calgary, Alberta, Canada.
Sample source: Specimen from Knoch mine, Tonasket, Okanagan County, Washington, USA (Glenbow Museum, Calgary).
Analysis: X-ray emission analysis (under SEM): major Sb and S, with minor Cd.
Additional pattern: Validated by calculated pattern.
To replace 6-474.
See ICSD 15236 and 22176 (PDF 71-2432 and 73-393).

References

Primary reference: Nodland, D., McCarthy, G., *Bayliss, P., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1990)
Structure: Bayliss, P., Nowacki, W., *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, **135**, 308, (1972)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	7,94900	12,922	14,0
2	0	2	0	5,66000	18,186	57,0
3	2	0	0	5,62500	18,300	21,0
4	1	2	0	5,05700	20,377	74,0
5	2	2	0	3,98700	25,930	27,0
6	1	0	1	3,63100	28,524	28,0
7	1	3	0	3,57500	28,980	100,0
8	3	1	0	3,55700	29,130	79,0
9	1	1	1	3,46000	29,965	23,0
10	0	2	1	3,17600	32,717	14,0
11	2	3	0	3,13100	33,201	39,0
12	3	2	0	3,12100	33,310	30,0
13	1	2	1	3,06000	33,994	45,0
14	2	1	1	3,05100	34,097	82,0
15	2	2	1	2,76500	37,751	66,0
16	1	4	0	2,74400	38,051	19,0
17	4	1	0	2,72500	38,326	8,0
18	3	0	1	2,68100	38,980	34,0
19	3	3	0	2,66000	39,301	9,0
20	1	3	1	2,61700	39,974	11,0
21	3	1	1	2,60900	40,102	15,0
22	2	4	0	2,52500	41,496	43,0
23	4	2	0	2,51700	41,634	19,0
24	2	3	1	2,42800	43,235	12,0
25	0	4	1	2,27700	46,263	17,0
26	3	4	0	2,25700	46,697	13,0
27	4	3	0	2,25200	46,807	12,0
28	1	4	1	2,23200	47,252	21,0
29	4	1	1	2,22200	47,478	14,0
30	5	1	0	2,20500	47,866	4,0
31	3	3	1	2,18500	48,332	3,0
32	2	4	1	2,11100	50,141	11,0
33	4	2	1	2,10400	50,320	22,0
34	2	5	0	2,10000	50,422	19,0
35	5	2	0	2,08800	50,732	9,0
36	4	4	0	1,99400	53,308	6,0
37	3	4	1	1,94700	54,700	7,0
38	5	0	1	1,94100	54,884	44,0
39	5	3	0	1,93000	55,223	27,0
40	1	5	1	1,92000	55,535	27,0
41	5	1	1	1,91100	55,820	18,0
42	0	6	0	1,88600	56,626	6,0
43	6	0	0	1,87300	57,055	4,0
44	1	1	2	1,86700	57,255	3,0
45	1	6	0	1,86000	57,491	3,0
46	6	1	0	1,84700	57,933	5,0
47	2	5	1	1,84200	58,106	4,0
48	0	2	2	1,81800	58,948	2,0
49	2	1	2	1,79400	59,816	3,0
50	2	6	0	1,78700	60,074	2,0
51	6	2	0	1,77700	60,448	2,0
52	5	4	0	1,76000	61,094	3,0
53	3	5	1	1,72900	62,310	15,0
54	5	3	1	1,72500	62,471	13,0
55	0	6	1	1,69300	63,789	26,0
56	1	3	2	1,69100	63,873	27,0
57	3	6	0	1,68500	64,128	12,0
58	6	3	0	1,67800	64,427	5,0
59	1	6	1	1,67500	64,557	3,0
60	6	1	1	1,66500	64,992	2,0
61	2	3	2	1,63700	66,245	3,0
62	3	2	2	1,63500	66,336	4,0
63	5	4	1	1,60000	67,982	2,0
64	4	6	0	1,56600	69,668	2,0
65	6	4	0	1,56200	69,873	2,0
66	3	3	2	1,55700	70,130	2,0
67	2	7	0	1,55300	70,337	3,0
68	7	2	0	1,54500	70,756	7,0
69	3	6	1	1,54300	70,861	5,0

70	6	3	1	1,53700	71,180	4,0
71	2	4	2	1,52800	71,664	8,0
72	4	2	2	1,52600	71,772	7,0
73	3	7	0	1,48400	74,137	3,0
74	7	0	1	1,48100	74,312	3,0
75	7	3	0	1,47700	74,547	3,0
76	7	1	1	1,46900	75,023	1,0
77	3	4	2	1,46200	75,445	2,0
78	5	1	2	1,44800	76,304	4,0
79	6	4	1	1,44700	76,367	5,0
80	5	6	0	1,44500	76,491	6,0
81	6	5	0	1,44300	76,617	4,0
82	2	7	1	1,44000	76,805	4,0
83	7	2	1	1,43300	77,250	4,0
84	2	5	2	1,41700	78,287	4,0
85	5	2	2	1,41400	78,485	4,0
86	8	0	0	1,40500	79,086	3,0
87	1	8	0	1,40300	79,221	4,0
88	4	7	0	1,40100	79,357	3,0
89	8	1	0	1,39400	79,835	2,0
90	3	7	1	1,38500	80,459	2,0
91	4	4	2	1,38300	80,599	1,0
92	3	5	2	1,36400	81,960	3,0
93	5	3	2	1,36200	82,106	4,0
94	5	6	1	1,35200	82,846	3,0
95	0	6	2	1,34600	83,298	3,0
96	6	0	2	1,34100	83,679	2,0
97	6	1	2	1,33200	84,374	2,0
98	6	6	0	1,32900	84,608	2,0
99	3	8	0	1,32300	85,082	2,0
100	8	1	1	1,31100	86,048	6,0
101	2	6	2	1,30900	86,212	5,0
102	6	2	2	1,30500	86,541	3,0
103	5	4	2	1,29700	87,208	2,0
104	2	8	1	1,29200	87,631	3,0
105	3	6	2	1,26600	89,911	1,0
106	1	1	3	1,26400	90,093	2,0
107	8	4	0	1,25800	90,641	2,0
108	8	3	1	1,24500	91,858	2,0
109	5	7	1	1,24200	92,144	3,0
110	9	1	0	1,24100	92,240	3,0
111	2	9	0	1,22700	93,608	2,0
112	7	1	2	1,22500	93,808	2,0
113	2	2	3	1,21900	94,412	2,0
114	4	6	2	1,21400	94,923	2,0
115	6	4	2	1,21200	95,130	3,0
116	2	7	2	1,20800	95,545	3,0
117	7	2	2	1,20400	95,966	4,0
118	4	8	1	1,20000	96,391	3,0

Figura A.5 – Ficha ICDD da antimonite.

Name and formula

Reference code: 01-072-0469

Mineral name: Hematite
ICSD name: Iron Oxide

Empirical formula: Fe₂O₃
Chemical formula: Fe₂O₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral
Space group: R-3c
Space group number: 167

a (Å): 5,0380

b (Å): 5,0380

c (Å): 13,7720

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm³): 5,26

Volume of cell (10⁶ pm³): 302,72

Z: 6,00

RIR: 3,24

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic

Mineral

Alloy, metal or intermetallic

Corrosion

Modelled additional pattern

Quality: Calculated (C)

Comments

Sample source: Specimen from Elba, Italy.

ICSD collection code: 015840

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)

Structure: Blake, R.L., Hessevick, R.E., Zoltai, T., Finger, L.W., *Am. Mineral.*, **51**, 123, (1966)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	1	2	3,68552	28,093	31,2
2	1	0	4	2,70280	38,653	100,0
3	1	1	0	2,51900	41,600	70,0
4	0	0	6	2,29533	45,872	2,0
5	1	1	3	2,20838	47,789	19,1
6	2	0	2	2,07965	50,951	1,8
7	0	2	4	1,84276	58,079	34,3
8	1	1	6	1,69662	63,637	40,7
9	2	1	1	1,63738	66,227	0,5
10	0	1	8	1,60136	67,917	8,1
11	2	1	4	1,48728	73,946	25,3
12	3	0	0	1,45435	75,912	24,2
13	1	2	5	1,41488	78,427	0,2
14	2	0	8	1,35140	82,891	2,6
15	1	0	10	1,31333	85,859	9,2
16	1	1	9	1,30782	86,309	2,0
17	2	1	7	1,26383	90,108	0,2
18	2	2	0	1,25950	90,503	5,1
19	0	3	6	1,22851	93,458	1,8
20	2	2	3	1,21461	94,861	0,9
21	1	3	1	1,20544	95,814	0,1
22	1	2	8	1,19085	97,380	3,5
23	0	2	10	1,16455	100,369	4,2
24	0	0	12	1,14767	102,413	0,2
25	1	3	4	1,14163	103,170	5,9
26	2	2	6	1,10419	108,212	5,5

Figura A.6 – Ficha ICDD da hematite.

Name and formula

Reference code: 01-072-2303

Mineral name: Magnetite
ICSD name: Iron Oxide

Empirical formula: Fe₃O₄
Chemical formula: Fe₃O₄

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fd-3m
Space group number: 227

a (Å): 8,4000
b (Å): 8,4000
c (Å): 8,4000
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,19
Volume of cell (10⁶ pm³): 592,70
Z: 8,00

RIR: 5,13

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 020596

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Dvorjankina, G.G., Pinsker, Z.G., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **132**, 110, (1960)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	4,84974	21,257	12,0
2	2	2	0	2,96985	35,059	30,1
3	3	1	1	2,53270	41,364	100,0
4	2	2	2	2,42487	43,294	8,1
5	4	0	0	2,10000	50,422	20,7
6	3	3	1	1,92709	55,314	0,4
7	4	2	2	1,71464	62,891	8,7
8	5	1	1	1,61658	67,192	29,6
9	4	4	0	1,48492	74,083	37,4
10	5	3	1	1,41986	78,100	1,1
11	4	4	2	1,40000	79,424	0,1
12	6	2	0	1,32816	84,674	2,8
13	5	3	3	1,28099	88,580	7,3
14	6	2	2	1,26635	89,880	3,4
15	4	4	4	1,21244	95,084	2,3
16	5	5	1	1,17624	99,013	0,5
17	6	4	2	1,12250	105,668	3,0
18	7	3	1	1,09359	109,761	10,4

Figura A.7 – Ficha ICDD da magnetite.