UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS

Desenvolvimento de um Novo Material de Pastilhas de Freio Baseado na Substituição de Resina Fenol-formaldeído por Lignosulfonato

Autor João Vinícios Wirbitzki da Silveira

Orientador Prof. Dr. Edison Bittencourt

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Junho 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Si39d

Silveira, João Vinícios Wirbitzki da
Desenvolvimento de um novo material de pastilhas de freio baseado na substituição de resina fenol-formaldeído por lignosulfonato / João Vinícios Wirbitzki da Silveira. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

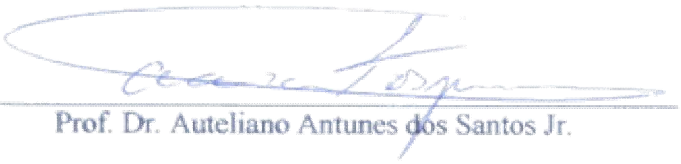
Orientador: Edison Bittencourt.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Lignina. 2. Freios. 3. Biopolímeros. 4. Fricção. 5. Compósitos. I. Bittencourt, Edison. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Development of a new material for brake pads based in the replacement of phenol-formaldehyde resin by lignosulfonate
Palavras-chave em Inglês: Lignin, Brake, Biopolymers, Friction, Composites
Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais
Titulação: Mestre em Engenharia Química
Banca examinadora: Auteliano Antunes dos Santos Junior, Zaida Jova Águila
Data da defesa: 09/06/2010
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por João Vinicios Wirbitzki da Silveira e aprovada em 09 de junho de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Edison Bittencourt – Orientador



Prof. Dr. Auteliano Antunes dos Santos Jr.

Profa. Dra. Zaida Jova Águila

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

Prof. Dr. Edison Bittencourt – Orientador

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todas as oportunidades que tem me concedido.

Ao Professor Dr. Edison Bittencourt que se propôs a orientar-me durante o desenvolvimento desta pesquisa.

À Professora Dra. Zaida Jova Águila que contribuiu fundamentalmente para a concretização desse trabalho.

À professora Dra. Nagore Gabilondo por receber-me e acreditar no meu esforço.

Ao Professor Dr. Auteliano Antunes dos Santos Jr. pela possibilidade de desenvolver o trabalho junto à sua equipe.

Ao meu irmão Everton, minha mãe Cecília e pai Euclides pelo apoio incondicional nesta empreitada tão almejada.

Ao grupo INBRA pelo excepcional interesse de concretizar este esforço conjunto.

À Faculdade de Engenharia Química por me acolher como aluno, aos professores e funcionários do DTP: Maria Teresa, Disney e Kelly e ao Prof. Cobo (DPQ). Ao Aliandro, Oswaldo e Rosângela do Departamento de Projeto Mecânico (FEM).

Aos professores, funcionários e amigos do departamento de 'Materiais + Tecnologias' da UPV/EHU, em especial ao Dr. Iñaki Mondragon.

Aos amigos da UNICAMP, UFSM e de Ijuí por me motivarem em todas as ocasiões, especialmente à Tsai García Perez e Luís Tamaoki pelo incentivo.

Ao CNPq pelo financiamento da bolsa de estudos e ao Banco Santander S.A., por sua excelente iniciativa de proporcionar a oportunidade do intercâmbio.

"Cuando se hizo experto en el uso y manejo de sus instrumentos, tuvo una noción del espacio que le permitió navegar por mares incógnitos, visitar territorios deshabitados y trabar relación con seres espléndidos, sin necesidad de abandonar su gabinete."

Gabriel García Marquez

RESUMO

As pastilhas de freio são materiais compósitos que têm sido constantemente aperfeiçoadas, principalmente pela substituição por materiais que melhorem o desempenho destes elementos ou diminuam os impactos ao homem e ao meio ambiente. Com a procura de materiais de fontes renováveis para substituir materiais sintéticos, a lignina, uma macromolécula natural encontrada em vegetais e abundantemente na madeira, se torna uma alternativa altamente viável para emprego em diversos tipos de materiais, entre eles os materiais compósitos. O objetivo desta pesquisa é desenvolver resinas com substituição parcial da resina fenólica por teores diversos de lignosulfonato de amônio e estudar o comportamento de pastilhas de freios fabricadas com tais resinas e reforçadas com fibras de aramida. São empregados ensaios analíticos de caracterização (FT-IR, DSC, TGA, DMA, ângulo de contato, MEV e EDS) e métodos já utilizados na indústria automobilística (ensaio Krauss e desgaste) para caracterizar e verificar o desempenho desses materiais. O lignosulfonato, apesar de possuir menos grupos fenólicos disponíveis para a reação de reticulação que o próprio fenol livre, é capaz de reagir formando uma matriz polimérica, porém as propriedades tribológicas ficam um pouco comprometidas. O coeficiente de atrito médio encontrado é de aproximadamente μ_m=0,4, um pouco acima dos valores de pastilhas comerciais, entretanto apresentam boa estabilidade quanto ao desempenho dos freios e ao desgaste. A estrutura do compósito vista com auxílio de microscópio eletrônico se apresenta pouco homogênea. Os resultados satisfatórios e compatíveis com os atuais materiais de fricção possibilitam a incorporação desta resina no processo de fabricação de materiais de fricção.

PALAVRAS CHAVE: fricção, lignina, materiais compósitos.

ABSTRACT

Brake pads are composite materials, which have been constantly improved, mainly by the replacement of materials that improve the performance of the braking process, or that reduce the impacts of it on human beings and environment. Through the search for renewable materials to replace the synthetic ones, lignin becomes a highly viable alternative to be employed in several kinds of materials, including the composite ones. Lignin can be found in vegetables and it is plentiful in wood. This research aims to develop a resin with partial replacement of phenolic resin by different contents of ammonium lignosulfonate and to study the behavior of brake pads produced with these resins and reinforced with aramid fibers. Analytical characterization (FT-IR, DSC, TGA, DMA, contact angle, SEM and EDS) and methods commonly used in automotive industry (Krauss method and wear) are used to characterize and verify the performance of these materials. Despite lignosulfonate has less phenolic groups available for reticulation reaction than free phenol itself, it is able to react forming a polymeric matrix, but tribological properties are compromised a bit. Average friction coefficient found is about μ_m=0,4, a value slightly higher than the one of commercial brake pads. However, they show good stability related to braking performance and wear. Composite structure observed with the aid of scanning electron microscopy shows itself a heterogeneous material. Satisfactory results, compatible with current friction materials, allow the incorporation of this resin in the process of manufacturing friction materials.

KEY WORDS: friction, lignin, composite materials.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1
2. OBJETIVOS 3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
   3.1. HISTÓRICO DOS MATERIAIS DE FRICÇÃO 4
   3.2. FREIOS 6
   3.3. TRIBOLOGIA 8
   3.4. TRANSPORTE DE CALOR E MASSA 8
   3.5 COMPÓSITOS 9
   3.6. COMPONENTES DA PASTILHA 11
      3.6.1. Aglomerantes 11
      3.6.2. Fibras de reforço 18
      3.6.3. Cargas 19
      3.6.4. Lubrificantes sólidos 20
      3.6.5 Abrasivos 21
   3.7 PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO 21
   3.8 PROJETO DA PASTILHA DE FREIO 22
4. MATERIAIS E MÉTODOS 24
   4.1. MATÉRIAS-PRIMAS 24
      4.1.1 Lignina 24
      4.1.2 Barita 25
      4.1.3 Resina Fenol-formaldeído 25
      4.1.4 Grafite 25
      4.1.5 Fibra de Aramida 26
      4.1.6 Alumina 27
   4.2 CARACTERIZAÇÃO DA RESINA 27
      4.2.1 Preparação da resina 27
      4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) 28
      4.2.3 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) 29
      4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA) 30
   4.3 CONFECÇÃO DA PASTILHA 31
   4.4 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO 33
      4.4.1 Ensaio de molhabilidade por ângulo de contato 33
      4.4.2 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) 36

4.4.3 Ensaios de fricção – Ensaio Krauss 37
4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 39
4.4.5 Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) 40
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 42
5.1 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS 42
5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) 42
5.1.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) 43
5.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA) 46
5.2 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO 48
5.2.1 Análise da molhabilidade – Ângulo de contato 49
5.2.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA) 51
5.2.3 Ensaios de fricção – Ensaio Krauss 54
5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 59
5.2.5 Espectroscopia de Dispersão de Energia 63
5.2.6 Considerações finais 65
6 CONCLUSÕES 67
7 TRABALHOS FUTUROS E SUGESTÕES 68
BIBLIOGRAFIA 69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Foto: "Carro di Cugnot" em exposição no Museu do Automóvel em Turim (gentilmente cedida por Antonio Ruggiero)..... 4
Figura 2 - Configuração do freio a disco. Adaptado de Callister, 2007. 7
Figura 3 - Esquemas básicos da estrutura de compósitos. Adaptado de Ashby, 2007. 10
Figura 4 - Classificação dos materiais compósitos. Adaptado de Callister, 2007..... 10
Figura 5 - Reação de produção da resina fenol-formaldeído. Fonte: PUCRS, 2009..... 13
Figura 6 - Estrutura do guaiacil, siringil e p-hidróxifenil propano (TEJADO et al., 2007). 14
Figura 7 - Esquema proposto para a estrutura da lignina. Fonte: GLAZER, 2007. 15
Figura 8 - Algumas aplicações de uso da lignina. Adaptado de Sarkanen et al. 1991. 17
Figura 9 - Estrutura da fibra de aramida. Adaptado de DuPont, 2009..... 19
Figura 10 - Estrutura da lamela de grafite (LEE, 1991)..... 20
Figura 11 - Modelos de design das pastilhas de freio. Adaptado de Limpert, 1999..... 23
Figura 12 – Etapas de preparação dos compósitos: dispersão, compressão e pastilhas prontas..... 32
Figura 13 - Dimensões das pastilhas com suporte (em mm)..... 33
Figura 14 - Esquema da técnica de ângulo de contato. Adaptado de Stamm, 2008..... 34
Figura 15 – Representação esquemática dos pontos de medição. 39
Figura 16 - Espectro de Infravermelho do lignosulfonato de amônio. 42
Figura 17 - Resultado de DSC para a resina fenol-formaldeído pura..... 44
Figura 18 - Comparação dos resultados de DSC variando-se as porcentagens de lignina. . 44
Figura 19 - Resultado de TGA e DTA para a resina fenol-formaldeído pura..... 46
Figura 20 - Resultado de TGA e DTA do lignosulfonato de amônio puro..... 47
Figura 21 - Resultados de TGA para resinas com diferentes teores de LS..... 48
Figura 22 - Resultado de DMA para o compósito U-0 não-curado..... 51
Figura 23 – Resultado de DMA para o compósito U-0 curado..... 52
Figura 24 – Resultado de DMA para o compósito U-3 não-curado..... 53
Figura 25 – Resultado de DMA para o compósito U-3 curado..... 53
Figura 26 - Incremento do valor da temperatura de tan δ dos compósitos não-curados e curados. 54
Figura 27 – Primeira aplicação do sistema de freios nos ciclos de 1 a 10 da pastilha U-2.. 55

Figura 28 – Coeficiente de atrito para os compósitos com diferentes substituições de LS. 55
Figura 29 – Temperatura máxima apresentada nos ensaios de fricção conforme teor de substituição de resina fenólica por lignosulfonato..... 56
Figura 30 – Temperaturas de ensaio da 1ª e 5ª aplicação para a pastilha U-4. 57
Figura 31 – Coeficiente de atrito da 1ª e 5ª aplicação para a pastilha U-4..... 57
Figura 32 – Desgaste mássico das pastilhas de freio. 58
Figura 33 – Desgaste dimensional das pastilhas de freio. 59
Figura 34 – Micrografia da superfície da pastilha U-0 – Ampliação: 100x. 59
Figura 35 – Micrografia da superfície da pastilha U-2 – Ampliação: 100x. 60
Figura 36 – Micrografia da superfície da pastilha U-4 – Ampliação: 100x. 60
Figura 37 – Interação da matriz/fibra da pastilha U-1– Ampliação: 2.000x. 61
Figura 38 – Micrografia da superfície da pastilha U-0 – Ampliação: 2.000x. 61
Figura 39 – Micrografia da superfície da pastilha U-1 – Ampliação: 2.000x. 61
Figura 40 – Micrografia da superfície da pastilha U-2 – Ampliação: 2.000x. 62
Figura 41 – Micrografia da superfície da pastilha U-3 – Ampliação: 2.000x. 62
Figura 42 – Micrografia da superfície da pastilha U-4 – Ampliação: 2.000x. 62
Figura 43 – Espectro de identificação dos elementos por EDS para a amostra U-0. 63
Figura 44 – Espectro de identificação dos elementos por EDS para a amostra U-3. 64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações técnicas do lignosulfonato de amônio. 24
Tabela 2 - Especificações técnicas da barita. 25
Tabela 3 - Especificações técnicas da resina fenol-formaldeído novolaca. 25
Tabela 4 - Especificações técnicas do grafite. 26
Tabela 5 - Especificações técnicas da aramida. 26
Tabela 6 - Especificações técnicas da alumina. 27
Tabela 7 - Composições das amostras de resina. 28
Tabela 8 - Designação da absorção infravermelha da lignina. 29
Tabela 9 - Composição das pastilhas de freio. 31
Tabela 10 - Energia livre de superfície e suas componentes. 35
Tabela 11 - Temperaturas dos picos e variação de entalpia na reação de cura das resinas. 46
Tabela 12 – Códigos para identificação do compósito quanto ao teor de resina. 49
Tabela 13 - Ângulos de contato para os compósitos curados. 50
Tabela 14 – Energia de superfície para os compósitos. 50
Tabela 15 – Composição química da superfície do compósito U-0. 63
Tabela 16 – Composição química da superfície do compósito U-3. 64

NOMENCLATURA

Latinas

f	Coeficiente de fricção ou de atrito
E'	Módulo de armazenamento do material
E''	Módulo de perda do material
$tan\ \delta$	Tangente de delta
F_F	Força de fricção
F_N	Força normal
Tg	Temperatura de transição vítrea
Tm	Temperatura de fusão cristalina
Tc	Temperatura de cristalização

Gregas

μ_m	Coeficiente de atrito médio
μ_f	Coeficiente de atrito a frio
θ	Ângulo de contato
γ	Energia de superfície
γ_s	Energia interfacial sólido-vapor saturado
γ_l	Energia interfacial do líquido-vapor saturado
γ_{sl}	Energia interfacial entre o sólido e o líquido
γ^p	Componente polar da energia superficial
γ^d	Componente apolar da energia superficial

Abreviaturas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials

DMA	*Dinamic-mechanical Analysis* – Análise Dinâmico-mecânica
DTA	*Derivative Thermogravimetric Analysis* – Derivada da Análise Termogravimétrica
DTAmáx	Máximo da Derivada da Análise Termogravimétrica
DSC	*Differential Scanning Calorimetry* – Calorimetria Diferencial Exploratória
EDS	*Energy Dispersion Spectroscopy* – Espectroscopia por Dispersão de Energia
FT-IR	*Fourier Transformed – Infra-red* – Infravermelho com Transformada de Fourier
HMTA	Hexametilenotetramina
LS	Lignosulfonato
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PAN	Poli-(acrilonitrila) ou poliacrilonitrila
PF	*Phenol-formaldehyde resin* – Resina fenol-formaldeído
Pre-preg	Pré-impregnado
TGA	*Thermogravimetric Analysis* – Análise Termogravimétrica

1. INTRODUÇÃO

As pastilhas de freio automotivas são consideradas materiais compósitos multicomponentes, pois suas formulações levam, no mínimo, cinco compostos diferentes de categorias distintas. Entre essas categorias está o agente aglomerante, onde normalmente é utilizada resina polimérica sintética do tipo fenol-formaldeído.

A resina fenol-formaldeído é muito versátil, pois confere a propriedade de unir os componentes de um material compósito, formando uma matriz rígida depois que a reação de polimerização é completada. Entretanto, o fenol é obtido através do processamento de petróleo, uma fonte não-renovável de material. Por isso, vem sendo desenvolvida a utilização de polímeros naturais como substituto dessa resina.

O emprego de materiais naturais como matérias-primas para a fabricação de materiais compósitos nos mais diversificados produtos vem crescendo durante as últimas décadas e chamando atenção da indústria de bens de consumo. Entre eles estão os polímeros naturais que, além de serem obtidos de fontes renováveis, possuem grande disponibilidade no meio ambiente. A importância dessa substituição está na manutenção dos recursos disponíveis para o homem, respeitando o nosso ecossistema.

O polímero natural mais abundantemente encontrado nos vegetais, depois da celulose, é a lignina. Este material está presente em todos os vegetais em uma proporção considerável, principalmente na madeira.

A lignina para fins comerciais é derivada do processo de fabricação do papel. Com a retirada da celulose, o subproduto pode ser um dos diversos compostos de lignina, entre eles o lignosulfonato de amônio. A grande maioria da lignina produzida é utilizada na produção de energia através de sua queima e apenas uma pequena parcela é utilizada para produção de outros produtos.

A estrutura do lignosulfonato é reticulada e possui anéis carbônicos do tipo fenil e estruturas que podem se ligar com diversos componentes. Essa estrutura é muito similar à

encontrada em resinas fenol-formaldeído, por isso sua compatibilidade é verificada na sua substituição.

O objetivo deste trabalho é verificar a influência do teor de lignosulfonato de amônio usado como substituinte da resina fenol-formaldeído na confecção de pastilhas de freio para automóveis reforçadas com fibras de aramida. O desempenho destas será comparado ao obtido por formulações comerciais.

Será realizada a caracterização térmica das resinas puras através de DSC (calorimetria diferencial exploratória) e TGA (análise termogravimétrica) para avaliar quais efeitos devem ser considerados no processo de confecção dos compósitos. Com a pastilha pronta, serão feitos ensaios de fricção e desgaste seguindo métodos padronizados (método de Krauss) de obtenção de dados. Os compósitos serão analisados por goniômetro de ângulo de contato, DMA (análise dinâmico-mecânica) e MEV (microscopia eletrônica de varredura) para verificar a estrutura formada no compósito e EDS para identificar a composição química da superfície do compósito e validar os resultados.

Uma conseqüência deste trabalho pode ser o aumento da participação de materiais naturais na matriz industrial, principalmente brasileira, reduzindo a necessidade de utilização de materiais sintéticos não renováveis. A partir desses resultados também será possível sugerir melhorias no processo de fabricação de pastilhas de freio para garantir um processo mais eficiente e ambientalmente menos prejudicial.

2. OBJETIVOS

Estudar o comportamento das diferentes composições de resina fenol-formaldeído com lignosulfonato de amônio na formação de uma matriz reticulada.

Desenvolver um novo material compósito com formulação envolvendo tais matrizes e outros componentes, entre eles a fibra de aramida, para ser usado como material de fricção de automóveis.

Avaliar o desempenho dos compósitos conforme ensaios analíticos, térmicos e mecânicos para materiais de atrito, utilizados na indústria automobilística.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O desenvolvimento de materiais de atrito segue uma larga trajetória iniciada no século XVIII, com o surgimento de veículos automotores. As teorias e definições criadas na área serão apresentadas brevemente neste capítulo, onde se realizará um breve histórico da evolução dos materiais de atrito e serão apresentados alguns itens referentes ao estudo dos materiais compósitos aplicados aos materiais de fricção.

3.1. HISTÓRICO DOS MATERIAIS DE FRICÇÃO

A história do freio surgiu no final do século XIX com a necessidade de aparatos para desaceleração e frenagem de trens que utilizavam madeira e couro como elementos. Porém, para uso automobilístico, começou no início do século XVIII, na França, quando Nicholas Joseph Cugnot construiu um veículo para carregar peças de artilharia.

Este veículo (Figura 1) pesava aproximadamente 10 toneladas e chegava a 10 km/h. Na apresentação do veículo, seu inventor não havia pensado em como pará-lo, o que resultou na colisão com um muro, dando origem ao primeiro acidente automobilístico que se tem notícia. No final do século XIX, na Alemanha, Gottlieb Daimler e Carl Benz foram os responsáveis pelos primeiros aprimoramentos dos automóveis e de seus componentes (MALUF et al., 2007).

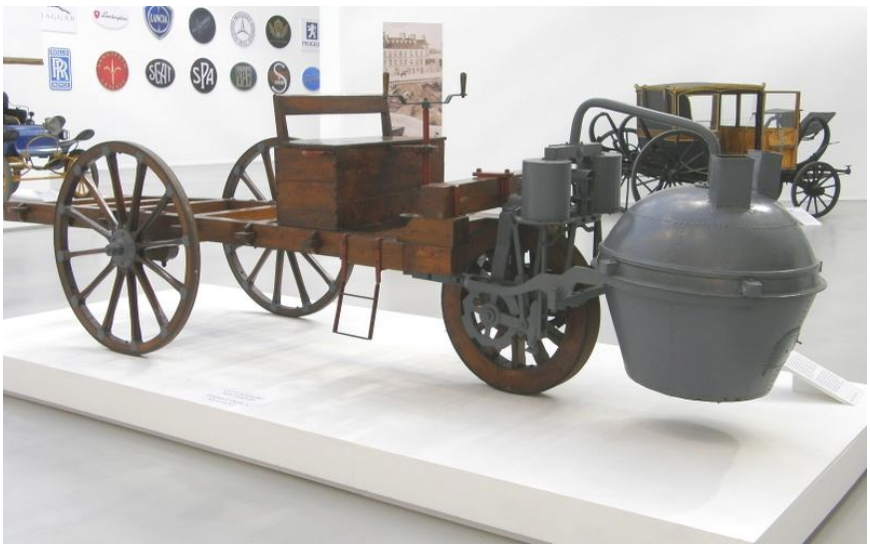


Figura 1 – Foto: “Carro di Cugnot” em exposição no Museu do Automóvel em Turim (gentilmente cedida por Antonio Ruggiero).

Uma das primeiras patentes sobre materiais de atrito foi registrada na Grã-Bretanha (sob o número 300.309 do banco de patentes europeu), em 1928, onde o material da reação da glicerina com anidrido ftálico servia de matriz para preenchimentos de asbesto e metais, como o cobre. Em 1953, nos Estados Unidos, já se trabalhava com a introdução de uma resina fenólica modificada para a preparação de materiais de fricção (THE PERMAFUSE CORPORATION, 1953).

Quanto ao desenvolvimento de resinas, a partir de 1977 já se tem registro da aplicação de lignina em pastilhas de freio. A patente depositada por Michael G. Jacko e Robert F. Gager (1980) utilizou uma série de lignosulfonatos e ligninas Kraft produzidas nos Estados Unidos em substituição parcial à resina fenol-formaldeído, comprovando que os lignosulfonatos possuem maior estabilidade térmica que a lignina Kraft e, por esta razão, proverão melhor desempenho às pastilhas de freio. As fibras utilizadas para a confecção das amostras eram de asbesto e/ou fibras de vidro, já prevendo alguma substituição das fibras.

No ano de 1992 publicou-se uma patente por uma empresa de resinas americana que substituía parcialmente a resina fenólica por lignina, sendo que em 1999 se comprovou o bom desempenho na adesão proporcionada pela descoberta (GEORGIA PACIF RESINS, 1999).

Ainda no final da década de 90 uma nova invenção patenteada por Nicholas Nehez (1997) relata a utilização de lignina organosolv para a fabricação das pastilhas. Esse método de obtenção da lignina é menos impactante ao meio ambiente em relação ao método Kraft e sulfito, produzindo uma lignina livre de enxofre. Variou-se o teor de lignina de 1 a 30% na relação entre a massa total de lignina e a de resina fenólica. Na fabricação deste material ainda utilizou-se fibras metálicas ou asbesto. (ALCELL TECHNOLOGIES INC., 1997).

Estudos recentes comprovaram a eficácia da substituição das fibras de asbesto por outro material, principalmente a fibra de aramida, por se tratar de um material muito resistente e com ótimas propriedades quando aplicadas aos materiais de fricção (ÁGUILA, 1999).

No início do ano 2000, com a consolidação da fibra de aramida como principal reforço de materiais de fricção, procurou-se aperfeiçoar outros componentes desses materiais, entre eles a matriz polimérica (KIM; JANG, 2000).

O esforço atual é de tentar compreender o comportamento dos diferentes tipos de lignina e melhorar seu desempenho em resinas fenólicas. Tejado et al. (2006) comparou o desempenho de uma resina modificada e verificou que a lignina do tipo Kraft apresenta um melhor desempenho que a organosolv. Como a lignina possui menor reatividade que o fenol (ALONSO et al., 2004), se buscam formas de melhorar a compatibilidade entre os componentes e, conseqüentemente, o desempenho da resina.

3.2. FREIOS

As funções dos freios podem ser classificadas em três operações básicas, que são:

- Desaceleração do veículo, incluído a parada;
- Manutenção da velocidade do veículo durante descidas;
- Manter o veículo estacionário em inclinações.

A desaceleração envolve a transformação da energia cinética e potencial de um veículo em energia térmica. Os fatores importantes a serem considerados incluem a estabilidade da frenagem, distribuição da força de frenagem, utilização da fricção pneu/estrada, frenagem durante a conversão, modulação da força do pedal, distância de parada, desgaste do freio (LIMPERT, 1999) e o nível de ruído (ALCELL TECHNOLOGIES INC., 1997).

Um requisito importante a ser considerado é a manutenção da constante de fricção dentro de um limite estreito de variação, em torno de um valor médio – não muito elevado, nem reduzido. Um exemplo típico é a desaceleração de um automóvel, que não irá parar rapidamente se o coeficiente de fricção for muito baixo ou no qual os passageiros são desagradavelmente projetados para frente se a frenagem for muito rápida (RABINOWICZ, 1965).

A manutenção da velocidade do veículo numa faixa envolve a transformação de energia potencial em térmica. As considerações importantes neste caso são a temperatura de frenagem, desgaste da guarnição, vaporização do fluido de freio em freios hidráulicos e o ajuste de frenagem em freios a ar. Manter um veículo estacionário com o freio-de-mão é, principalmente, um problema de força de transmissão entre a alavanca e o pneu. Entretanto, se o freio de mão pode ser usado para desacelerar o veículo em uma emergência, os fatores térmicos e dinâmicos do veículo devem ser considerados (LIMPERT, 1999).

Existem poucos arranjos para os tipos de freios rodoviários, entre os principais estão os freios a disco e a tambor (simplex e duo servo). Como o estudo se concentra em pastilhas com a configuração a disco, serão abordadas apenas as características deste sistema. Uma completa revisão sobre os outros tipos de freios pode ser encontrada no capítulo 2 da obra de Limpert (1999).

O freio a disco é amplamente utilizado nas rodas dianteiras dos automóveis. Consiste em um disco com movimento giratório montado no eixo das rodas. As duas pastilhas montadas cobrem uma área de 1/9 a 1/6 da área de fricção e possuem a característica de serem autorreguláveis devido à pressão exercida pelo cáliper e a rotação do disco, como observado na Figura 2.

Figura 2 - Configuração do freio a disco. Adaptado de Callister, 2007.

3.3. TRIBOLOGIA

Tribologia é definida como a ciência e tecnologia da interação de superfícies em movimento relativo. Para isso, é necessário definir alguns dos termos utilizados neste estudo:

- Fricção (*friction*): a força resistiva tangencial no limite comum entre dois corpos quando, sob a ação de uma força externa, um corpo se move ou tende a se mover em relação à superfície do outro.
- Desgaste (*wear*): a perda progressiva de substância da superfície de operação de um corpo ocorrendo como resultado de um movimento relativo na superfície.

Se dois corpos estão colocados em contato sob condições normais, sob a ação de uma força normal, F_N, uma força finita é necessária para iniciar ou manter o deslizamento; esta é chamada de força de fricção, F_F. Nessa situação, as regras fenomenológicas seguintes foram observadas experimentalmente.

Quando um movimento relativo entre os corpos em contato ocorre, a força de fricção, F_F, sempre atua na direção oposta ao da velocidade relativa das superfícies. A força de fricção, F_F, é proporcional à força normal, F_N:

$$F_F = f \cdot F_N \rightarrow f = \frac{F_F}{F_N} \tag{1}$$

O coeficiente de fricção é dependente de vários fatores relativos às superfícies, como a rugosidade, adesão entre as superfícies, tipo de ligação entre as superfícies, etc. A força de fricção é independente da área de contato geométrica aparente, mas depende da área efetiva/real (FRIEDRICH, 1986).

3.4. TRANSPORTE DE CALOR E MASSA

Durante a interação das pastilhas com os discos há conversão de energia cinética em energia térmica ou calor. A quantidade de calor dependerá do peso do veículo e da

velocidade no momento da aplicação dos freios. O sistema de freio pode chegar a temperaturas de até 800°C (MACNAUGHTAN, 1998 apud CUEVA, 2000).

Existem dois tipos de mudanças de temperaturas a serem consideradas durante a frenagem. O primeiro caso é onde temos dois corpos deslizando e trocam suas temperaturas mássicas por aquecimento ou resfriamento externo; a segunda situação é quando o aumento de temperatura é causado pelo deslizamento à alta velocidade, neste caso uma camada superficial quente superpõe em um substrato frio.

Esses fatores devem ser considerados no projeto de freios para que não ocorra um desgaste precoce da pastilha ou formação de falhas que interfiram no processo de frenagem devido à mudança de temperatura. Ainda assim, é preferível que o compósito seja consumido ao invés do desgaste do disco de freio do automóvel, por isso o material não pode ser muito abrasivo e certa taxa de transferência de massa é aceitável para o material de fricção.

Porém o sistema ainda é um pouco mais complexo, pois um desgaste mínimo do rotor é desejável para remoção de resíduos de corrosão e depósitos de material gerados por sucessivas frenagens. Reações eletroquímicas entre metais presentes na pastilha de freio e o metal do rotor, em ambiente úmido, são capazes de modificar a superfície do rotor. Os resultados dessa modificação são vibrações, pulsações do pedal e ruídos durante a frenagem. Esses problemas só poderão ser resolvidos pela instalação de novos rotores (LIMPERT, 1999).

3.5 COMPÓSITOS

Segundo Ashby et al. (2007) compósitos são materiais produzidos pela inserção de reforços particulados ou fibrosos, orientados ou não, em uma matriz polimérica, metálica ou cerâmica, como visto no esquema da Figura 3. Callister (2007) também propõe uma classificação dos materiais compósitos (Figura 4).

Entretanto, um compósito pode ser composto com dois ou mais componentes das diferentes categorias de materiais: metálicas, cerâmicas e poliméricas. A partir dessas combinações é possível obter um produto com as melhores características específicas de cada material combinadas entre si. Essa teoria é conhecida como o princípio da ação combinada (CALLISTER, 2007).

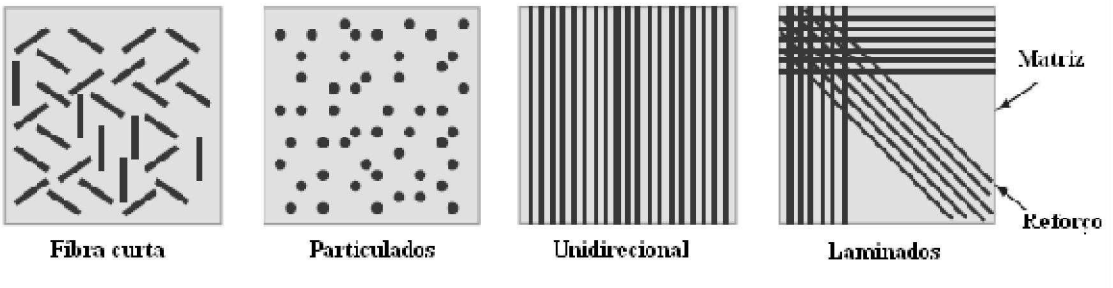


Figura 3 - Esquemas básicos da estrutura de compósitos. Adaptado de Ashby, 2007.

Os compósitos trabalhados nessa dissertação são reforçados com fibras curtas orientadas aleatoriamente. Quando as fibras estão orientadas, o material apresenta uma alta resistência no sentido paralelo às fibras e resistência virtualmente inexistente no sentido perpendicular. Com as fibras aleatórias, o compósito apresenta cerca de 1/5 da resistência verificada no sentido paralelo (CALLISTER, 2007). A orientação ou não das fibras normalmente está relacionada com a natureza da tensão aplicada e o custo de fabricação.

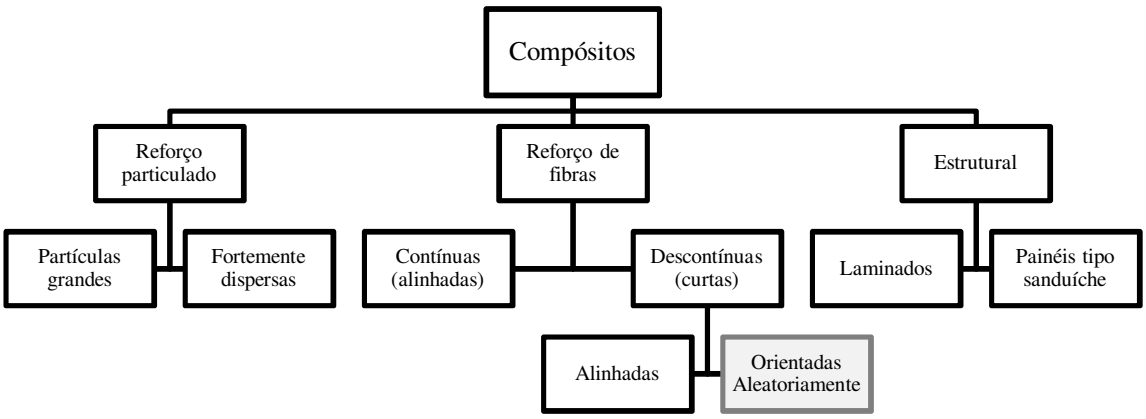


Figura 4 - Classificação dos materiais compósitos. Adaptado de Callister, 2007.

Quanto à fase fibrosa, pode-se dividir em três tipos de estruturas, dependendo da razão comprimento/diâmetro. Os *whiskers* são cristais isolados com alta razão comprimento/diâmetro que possuem elevado grau de cristalinidade. Entre eles estão os

nanotubos de carbono e alguns óxidos. Materiais que são classificados como fibras possuem pequenos diâmetros e são semicristalinos ou amorfos – dentre eles se destacam a fibra de aramida e a de vidro. Tanto os *whiskers* quanto as fibras possuem diâmetro na ordem de 10 μm (ASHBEE, 1993). Já os fios normalmente são feitos de materiais metálicos e possuem diâmetros relativamente grandes.

A matriz polimérica é quem une todos os componentes do compósito e atua como o meio pelo qual a tensão externa é aplicada e transmitida até a fibra. A segunda função da matriz é proteger a superfície individual das fibras da abrasão e de reações químicas indesejáveis. Por último ainda previne a formação das quebras das fibras, que poderia resultar em uma falha catastrófica (CALLISTER, 2007).

Além disso, deve se considerar que os outros materiais particulados que compõem uma pastilha de freio estão fortemente dispersos através de algum mecanismo de mistura.

3.6. COMPONENTES DA PASTILHA

O tipo e a quantidade de cada aditivo no material de atrito são determinados em grande parte pelas observações empíricas. Os aditivos que compõem os materiais de atrito são os aglomerantes (resina fenólica ou borracha), fibras de reforço, lubrificantes sólidos, abrasivos, cargas e outros modificadores de atrito (JACKO; RHEE, 1992 apud MENETRIER, 2006). Normalmente uma formulação comercial possui mais de dez componentes (HONG et al., 2009) dentro de uma gama de mais de 200 ingredientes (GURUNATH; BIJWE, 2007).

3.6.1. Aglomerantes

Utilizam-se resinas poliméricas termofixas, nas quais as cadeias laterais são ligadas para formar um reticulado rígido. São usadas principalmente em aplicações com lubrificação por água. A resina dura deve ser reforçada com fibras. Sob calor excessivo, esses materiais carbonizam e sem lubrificação (ou resfriamento por água) pode operar apenas a baixas velocidades. Entretanto, a incorporação de lubrificantes sólidos (grafite, por exemplo) pode melhorar significativamente o desempenho (FRIEDRICH, 1986).

Essas resinas sofrem uma reação de reticulação, pois suas unidades estruturais ligam-se entre si com ligações C–C. Quando esse número de ligações cruzadas é suficientemente alto, um polímero tridimensional ou rede espacial é produzido sendo que as cadeias estão unidas formando uma molécula gigante. Altos graus de reticulação são necessários para conferir rigidez e estabilidade dimensional (sob condições de calor e tensão) para polímeros como fenol-formaldeído e uréia-formaldeído (ODIAN, 2004).

Utiliza-se amplamente a resina fenol-formaldeído, modificada ou não, com a inserção de materiais como elastômeros, os quais oferecem flexibilidade e altos coeficientes de fricção, óxidos metálicos, que aumentam a resistência ao calor e reduzem os tempos de cura, ou ácido bórico, que contribui na diminuição do desgaste (LIMPERT, 1999).

3.6.1.1. Resina fenólica

A utilização comercial de resinas fenólicas iniciou a partir de 1907 com o inventor belga Leo Hendrik Baekeland, que desenvolveu a reação do fenol com formaldeído formando um plástico termofixo conhecido até hoje por *baquelite*. Atualmente as resinas são utilizadas como adesivos na produção de compensados e aglomerados de madeira, na confecção de vigas e na construção de barcos de madeira. (PIZZI, 1986).

O fenol é produzido a partir de um composto de cumeno, o qual é derivado de uma alcalização ácido-catalisada do benzeno com o propileno gerando acetona como subproduto (STEWART, 2008). Infelizmente, a reserva de benzeno tem sido reduzida pelas mudanças no fracionamento ou processo de craqueamento do petróleo necessário (THE BENDIX CORPORATION, 1980).

O fenol reage com o formaldeído através de uma reação catalisada, onde é formada uma estrutura reticulada (ver Figura 5). Dependendo da quantidade de cada um dos componentes, é obtida uma resina com propriedades diferentes. É o caso da resina Novolaca, produzida com uma quantidade menor de formaldeído em relação ao fenol com presença de catalisador ácido (ácido sulfúrico, geralmente) produzindo moléculas com baixo peso molecular. É obtido um produto sólido que deve ser submetido a uma nova

etapa para total reticulação do polímero na presença de hexametilenotetramina (HMTA), a qual se decompõe formando formaldeído e amônia.

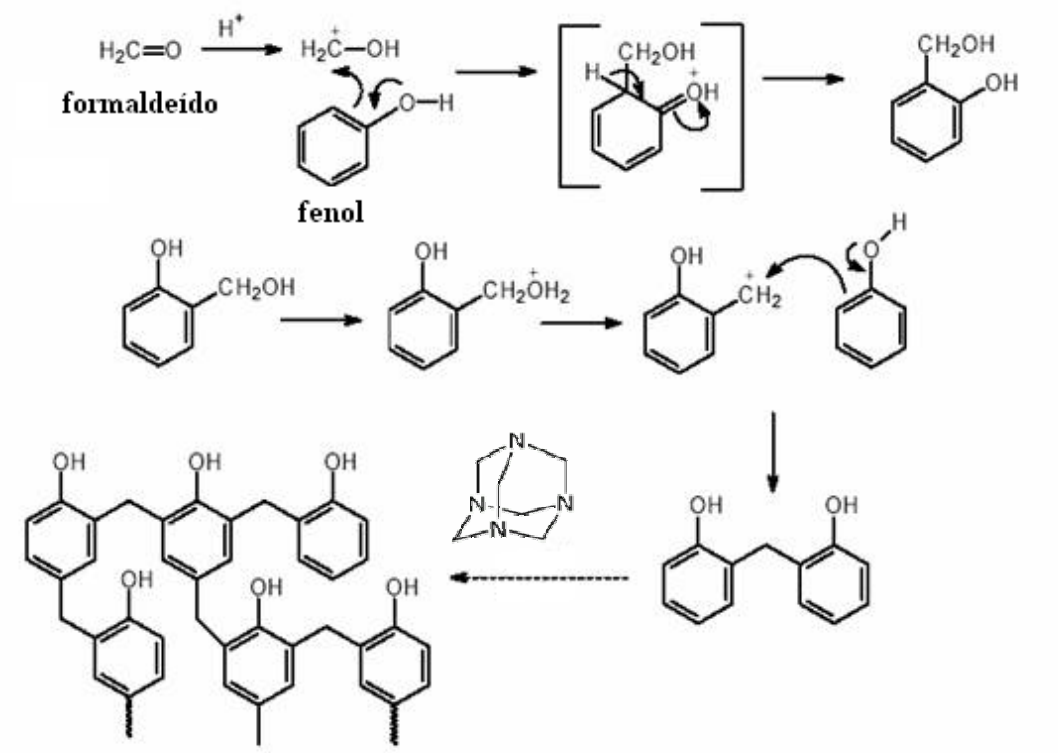


Figura 5 - Reação de produção da resina fenol-formaldeído. Fonte: PUCRS, 2009.

Quando se coloca uma quantidade maior de fenol em relação ao formaldeído, sob catalisadores alcalinos (hidróxido de sódio ou amônio, por exemplo), se obtém a resina do tipo Resol. Esse processo é mais caro e empregado apenas quando se necessita de uma resina com coloração clara. Contudo, a reação com o formaldeído pode levar várias horas para ocorrer a altas temperaturas. Quando a reação não é totalmente completa, o compósito perde sua resistência térmica (LIMPERT, 1999).

Em particular, a resina novolaca é favorita na utilização como aglomerante porque as temperaturas atingidas durante a aplicação dos freios são maiores que sua temperatura de transição vítrea e, normalmente, abaixo da temperatura de degradação térmica (KIM; JANG, 2000).

3.6.1.2. Lignina

A madeira é composta principalmente de três espécies macromoleculares – celulose, hemicelulose e lignina. O conteúdo de lignina presente na madeira é entre 20 e 30%. Por essa razão, é a principal fonte de lignina disponível no planeta. A quantidade desse componente decresce na madeira quando o crescimento da superfície das paredes celulares cessa. O processo de lignificação se estende até os espaços intercelulares e também nas paredes secundárias, onde a lignina é depositada ao redor das microfibras de celulose. Um estudo realizado determinou quantitativamente a distribuição de lignina, indicando que nas paredes secundárias encontram-se cerca de 70% do total de lignina disponível na madeira (SARKANEN; LUDWIG, 1971).

A lignina é um polímero fenólico que possui papel fundamental na estrutura das plantas, facilitando o transporte da água através dos canais vasculares, graças ao seu caráter hidrofóbico. Ela é sintetizada primariamente a partir de três precursores: o álcool p-cumaril o álcool coniferil e o álcool sinapil.

A polimerização da lignina ocorre através de um mecanismo oxidativo: os radicais monolignóis reagem com os sítios radicalares na lignina polimérica. Os dois monolignóis mais comuns são o álcool coniferil e o álcool sinapil, originando guaiacil (G) e siringil (S), respectivamente, na lignina polimérica. O álcool cumaril produz a estrutura p-hidróxifenil propano, porém não é a estrutura mais comum. Essas estruturas encontradas na forma polimérica da lignina são vistas na Figura 6.

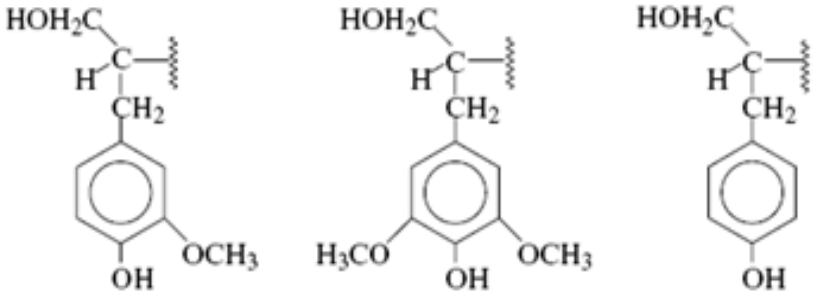


Figura 6 - Estrutura do guaiacil, siringil e p-hidróxifenil propano (TEJADO et al., 2007).

Quimicamente, a lignina consiste largamente em unidades de guaiacilpropano unidas entre si em uma infinidade de maneiras (ver Figura 7). Deve-se, então, considerar o poder reativo dessas estruturas pela ocorrência de grupos ligantes aromáticos, hidroxil, éter, carbonil e vinil. Essa estrutura é insolúvel, pois se trata de uma rede infinita. Por isso, os métodos utilizados para a remoção acabam por degradar a substância em si (TEJADO et al, 2007).

As ligninas possuem estruturas variáveis, de acordo com o tipo de madeira utilizada e, principalmente, com o tipo de processo utilizado para sua obtenção.

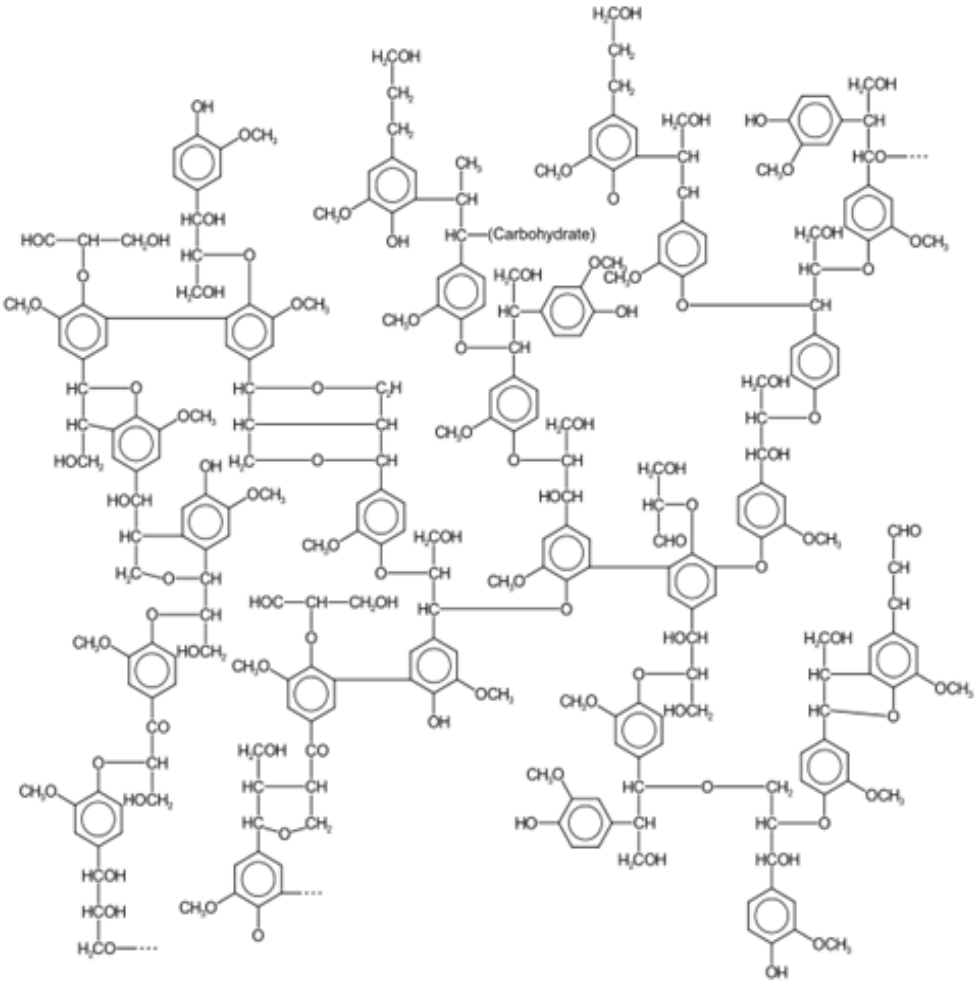


Figura 7 - Esquema proposto para a estrutura da lignina (GLAZER, 2007).

Na indústria de papel ela é um subproduto obtido na forma de um licor negro, após a etapa de deslignificação, na polpação da celulose. A maior parte de licor produzida é

usada na geração de energia, apenas uma pequena parcela, entre 1 e 2% é empregado na fabricação de produtos específicos. Entretanto, esse baixo percentual representa cerca de um milhão de toneladas ao redor do mundo (LORA; GLASSER, 2002).

Além disso, devido ao aumento da rigidez nas regulamentações dos resíduos industriais, a lignina acaba sendo tratada como um novo produto químico, após sua separação e purificação, em sub-setores de indústrias químicas já estabelecidas, como a de polímeros, resinas, adesivos, etc. (STEWART, 2008).

Conforme Lora e Glasser (2002) existem três tipos de processos industriais de polpação a ser considerados. Todavia não é possível obter a lignina da madeira através de um solvente totalmente neutro.

1) Método sulfito: é o método mais tradicional que consiste em uma mistura de ácido sulfuroso e sais alcalinos para solubilizar a lignina, inserindo grupos sulfonato (SO_3H) em sua estrutura junto com seu contra-íon (Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, NH_4^+, etc.) que juntos conferem o caráter solúvel e higroscópico.

2) Kraft: a lignina é obtida em um meio alcalino formando alguns grupos tiol em sua estrutura que produzem um odor característico quando aquecidos. Possui coloração castanha escura e, devido à alta concentração de grupos hidroxila fenólicos é insolúvel em água e na maioria dos solventes.

3) Organosolv: é uma alternativa que emergiu dos processos anteriores, pois é mais aceitável ambientalmente e diminui os custos de produção, já que consegue recuperar a lignina e outros reagentes e produtos. A lignina produzida é livre de enxofre (*sulfur-free*), normalmente com alta pureza, porém com massa molecular relativamente baixa, apresentando baixa temperatura de transição vítrea e alto caráter hidrofóbico, praticamente insolúvel em água.

Por se tratar de um hidrocarboneto com caráter fenólico, a lignina pode ser empregada em diversas finalidades (Figura 8). Como material polimérico pode ser aplicado

na formação de compósitos e blendas, aplicação como surfactante, tratamento de couros e outras superfícies, etc.

A idéia da utilização de lignosulfonato como substituinte em resinas fenólicas pode ser baseada em três fatores: por ser um componente oriundo de fontes renováveis, já que se trata de um derivado de lignina extraído do licor negro (efluente da indústria de papel); por implicar em um menor custo para o produto final; e por possuir propriedades de superfície ativa, o que poderia resultar em um compósito com características interessantes (CAMARGO, 2003). Além disso, o aumento do custo do fenol contribui para que se substitua esse componente por outros, desde que não haja modificações das propriedades (OLIET et al., 2008).

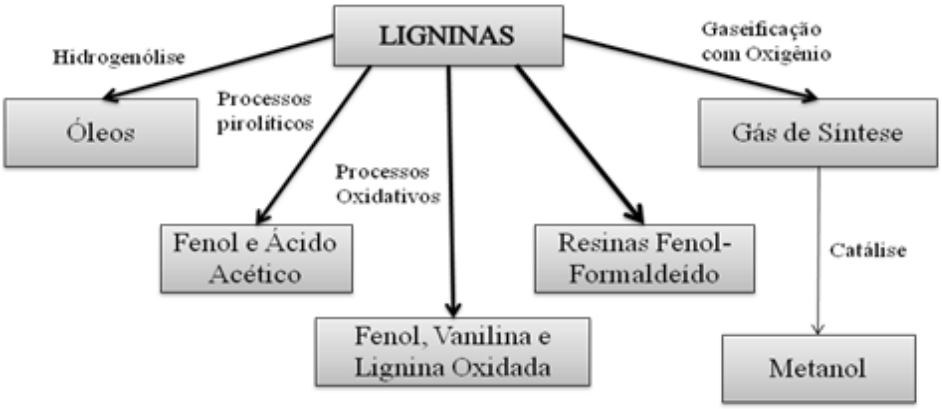


Figura 8 - Algumas aplicações de uso da lignina. Adaptado de Sarkanen et al. 1991.

A lignina deveria ser uma candidata natural para aplicações como substituinte na resina fenol-formaldeído, porém sua heterogeneidade química é um fator limitante nessa aplicação. A desvantagem na utilização de resinas com base em lignina, comparadas às resinas fenol-formaldeído é que geralmente tendem a possuir propriedades de adesão mais fracas, além de uma grande variabilidade no desempenho (PARK et al., 2008). Para melhorar as propriedades da lignina frente à síntese de uma resina fenólica mista, pode-se empregar a modificação química da lignina. Segundo Stewart (2008), existe algumas rotas para essa modificação:

- Adição de agentes de preenchimento. Usando amido como preenchimento nas resinas termofixas, observou-se que as ligações covalentes foram melhoradas com o uso de lignosulfonatos como fonte de lignina.
- Emprego de novos processos de produção de lignina. Entre eles estão os processos organosolv, visto anteriormente, o acetosolv e a hidrólise ácida que produzem ligninas capazes de originar resinas termofixas com propriedades comparáveis à resina comercial.
- Modificação (Bio)química da lignina. Reação com sistemas enzimáticos para reticular oxidativamente a lignina ou a pré-reação da lignina com fenóis metilolados. A pré-reação da lignina com fenol antes da introdução do agente reticulante e formaldeído também foi reportada (GEORGIA-PACIFIC CORP., 1972).

Entre as opções de modificação química está a metilolação da lignina. Este método emprega, basicamente, uma reação de lignina e formaldeído, em meio básico, para criar sítios reativos com o agente endurecedor e melhorar as propriedades da resina lignina-fenol-formaldeído formada.

3.6.2. Fibras de reforço

As fibras garantem a rigidez necessária e a resistência para o compósito, além de estabilidade térmica. Na confecção das pastilhas a seco, as fibras seguram os pós do pré-moldado. Entre os materiais mais conhecidos estão as fibras de aramida, lã de aço ou outro metal e o asbesto. Este último caiu de desuso devido aos problemas carcinogênicos associados à sua inalação durante o processo de fabricação de vários produtos que o utilizavam como matéria prima, como caixas d'água e forros residenciais.

A partir dessa substituição, foram implementadas outras fibras como alternativas ao asbesto dentre as quais, segundo Nicholson (1995), estão:

- Fibra de carbono: possui pouco peso e ótima condutividade térmica, porém alto custo;
- Fibra de celulose: torna o freio mais silencioso e elástico;

- Fibra de vidro: propriedades semelhantes ao asbesto, porém possui um ponto de fusão muito baixo;
- Fibra de cerâmica: alta resistência térmica e baixo custo;
- Poliacrilonitrila (PAN): rende seis vezes mais que o asbesto, porém é empregada em freios de veículos pesados devido ao aumento da resistência mecânica do material;
- Poliéster: é uma fibra orgânica, porém com desempenho inferior à PAN;
- Aramida: possui ótimas propriedades de resistência mecânica e ao calor, entretanto seu custo inviabiliza a produção em alguns casos.

A aramida (ou como é comercialmente conhecida, Kevlar, fabricada pela DuPont) é produzida a partir do parafenileno diamida e cloreto de tereftalol, os quais são polimerizados em solventes orgânicos, produzindo o poli(tetra-ftalamido de fenil enediamine), um polímero quimicamente resistente e, que na forma de polpa, possui fibras curtas fibriladas (ÁGUILA, 1999). As cadeias poliméricas nas fibras estão muito bem orientadas e empacotadas (Figura 9), o que lhes garante alta resistência à tração no sentido axial. Tal característica é responsável por seu emprego em uma gama de produtos, principalmente em proteção balística, componentes de aeronaves e materiais avançados.

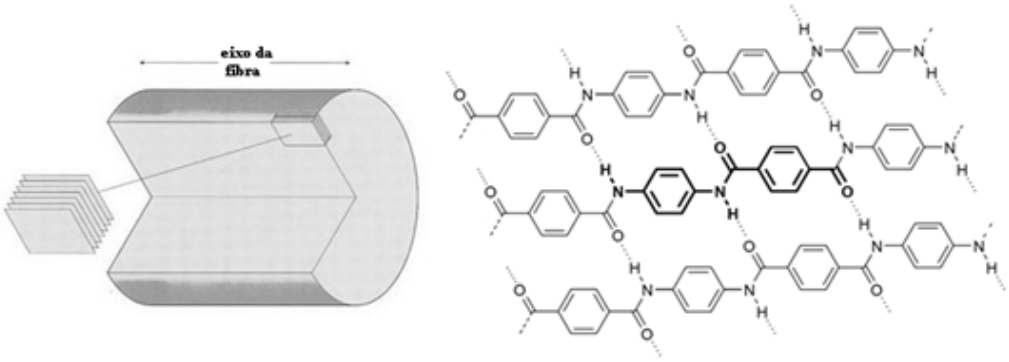


Figura 9 - Estrutura da fibra de aramida. Adaptado de DuPont, 2009.

3.6.3. Cargas

São materiais mais baratos que minimizam o custo e aumentam a vida do compósito. Eles preenchem os espaços do material, pois normalmente são compostos finamente pulverizados. Entre os materiais mais comuns estão a barita, argila, carbonato de

cálcio, sílica ou metais em pó. Entretanto, as cargas são as maiores responsáveis pela danificação da superfície do disco de freio, por sua alta abrasividade (LIMPERT, 1999).

A barita ou sulfato de bário ($BaSO_4$) é encontrado na natureza em minas de barita. É um sal pouco solúvel comparado com os sulfatos dos metais alcalino-terrosos com alta estabilidade térmica. Entretanto o aquecimento dos sulfatos na presença de C os reduz a sulfitos (LEE, 1991).

$$BaSO_4 + 4C \longrightarrow BaS + 4CO$$

3.6.4. Lubrificantes sólidos

São materiais empregados para modificar o coeficiente de fricção do material. Além disso, aumentam a troca de calor no compósito (ÁGUILA, 1999). O grafite diminui o coeficiente de fricção, atuando como um lubrificante na pastilha. Para materiais que possuem partículas metálicas, este componente nem sempre é necessário, porém para aparatos que contenham materiais poliméricos e cerâmicos em sua grande maioria, necessitam desse tipo de estrutura.

A troca de calor diminui os efeitos da expansão e contração térmica, aumentando a vida útil da pastilha e reduzindo a formação de falhas na superfície, aumentando a estabilidade na desaceleração. Dentre os materiais mais usados estão o cobre, os whiskers de carbono e o grafite, entre outros. O grafite é um material constituído unicamente de carbono com uma estrutura lamelar específica (Figura 10).

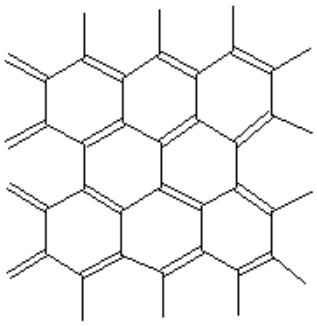


Figura 10 - Estrutura da lamela de grafite (LEE, 1991).

Essa estrutura é plana e as lamelas são unidas por forças fracas de van der Waals. Possui boa estabilidade termodinâmica e de baixa abrasividade. Diversas são as suas aplicações, entre elas a fabricação de eletrodos, por ser condutor de eletricidade, em fundições de aço e como lubrificantes em pastilhas de freio.

3.6.5 Abrasivos

Segundo Blau (2001) são materiais que mantém a limpeza das superfícies e controlam a formação de filmes. Além disso, melhoram a fricção principalmente no início da frenagem. Pode ser utilizado o óxido de alumínio (hidratado ou não), óxidos de ferro, quartzo, sílica ou ainda silicatos de zircônia.

Limpert (1999) também cita a utilização de outros óxidos (de cromo, zinco, cobre, ferro vermelho e preto e magnésio), porém são muito menos usuais que a alumina. A utilização de cal (hidróxido de cálcio) também possui propriedades interessantes porque oferece dureza e combate a ferrugem em formulações contendo materiais metálicos, além de aumentar a estabilidade térmica da resina fenólica, absorvendo gases da reação de cura da pastilha.

A alumina, ou óxido de alumínio (Al_2O_3) é um produto obtido do processamento da bauxita através de precipitação e calcinação para remover a água ligada à sua estrutura. Trata-se de um material particulado com alta estabilidade termodinâmica, pois o alumínio possui afinidade muito alta com o oxigênio, formando um material extremamente inerte e resistente (LEE, 1991).

3.7 PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO

Para garantir uma boa qualidade do compósito final, a etapa de mistura e dispersão é fundamental. A mistura corresponde à mistura entre dois ou mais componentes heterogêneos ou não. A dispersão é a quebra do estado de aglomeração ou associação, que se torna difícil com a diminuição do tamanho das partículas e da diminuição da polaridade do polímero (ÁGUILA, 1999).

A distribuição da carga na matriz polimérica de forma homogênea é muito importante na preparação de compósitos poliméricos. Uma boa mistura dos constituintes envolvidos garante um comportamento uniforme das propriedades em todo o compósito. A escolha da técnica de distribuição dependerá do custo envolvido e do estado em que se encontra o polímero e a carga. Após a mistura dos componentes, ocorre um processo para a confecção dos compósitos.

Basicamente, existem dois tipos de processos para confeccionar os compósitos: os diretos (ou úmido) e os indiretos (ou de impregnação). Nos processos diretos, a fibra é combinada com a resina e convertida na peça final em uma única e contínua operação. Já no processo indireto, a fibra e a resina são combinadas num estágio preliminar, formando o composto denominado de "*prepreg*" que num processo subseqüente é convertido no produto final (AMICO, 1996).

Na fabricação de pastilhas de freio é empregado o método indireto, onde o processo preliminar é a compressão das fibras com a resina, seguida de aquecimento em autoclave para a cura da resina.

3.8 PROJETO DA PASTILHA DE FREIO

Um dos principais requisitos do cáliper de freio a disco é a uniformidade na pressão da pastilha contra o rotor. Essa uniformidade resulta em temperaturas e coeficientes de fricção mais estáveis. Além disso, uma distribuição não-uniforme de pressões desgasta mais a pastilha, indicando má qualidade no projeto do cáliper.

Mesmo assim, quando a aplicação da pressão pelo pistão é no centro da pastilha, um maior desgaste é verificado na parte da entrada do rotor, enquanto na saída do rotor a pressão é aproximadamente 2/3 da pressão média aplicada. A solução para minimizar esse efeito é localizar o pistão fora do centro da pastilha e mais próximo à saída do rotor ajustando o desenho da pastilha. O modelo patenteado por ITT-Teves, chamado de "*hammerhead*" (Figura 11) é interessante, pois a pastilha fica ancorada em dois suportes, fazendo com que a carga que empurra a pastilha seja distribuída nos suportes de forma mais

homogênea, garantindo menores vibrações, menor potencial de ruído, deflexão mínima, entre outras vantagens (LIMPERT, 1999).

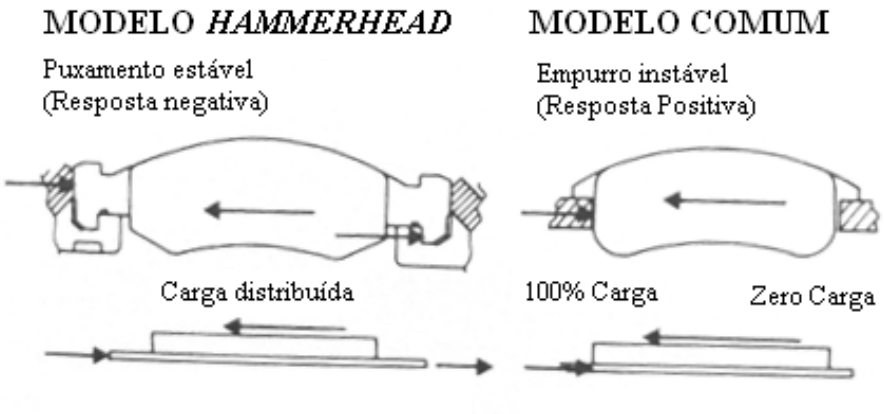


Figura 11 - Modelos de design das pastilhas de freio. Adaptado de Limpert, 1999.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados são especificados neste capítulo através dos dados constantes em suas fichas e certificados de análise técnica fornecidos pelas próprias empresas. O processo de fabricação das pastilhas também é detalhado.

Também são apresentadas as rotas de como foram conduzidos os processos de caracterização das resinas puras e dos compósitos. As resinas são analisadas através de técnicas termodinâmicas (FT-IR, DSC, TGA), enquanto que os compósitos são submetidos a ensaios de molhabilidade, DMA, Ensaio Krauss (fricção e desgaste) e MEV com a ferramenta de EDS.

4.1. MATÉRIAS-PRIMAS

Com exceção do lignosulfonato de amônio, todas as matérias-primas utilizadas na confecção das pastilhas foram disponibilizadas pelo Grupo INBRA, conforme padrões estipulados pela própria empresa com diferentes fornecedores.

4.1.1 Lignina

O lignosulfonato foi gentilmente cedido pela MELBAR Indústria de Lignina LTDA. Foi utilizado o lignosulfonato de amônio livre de ferro, conhecido comercialmente por VIXILTAN® (ver Tabela 1). O produto possui aspecto físico de pó e coloração amarela clara e alta higroscopicidade e solubilidade.

Tabela 1 - Especificações técnicas do lignosulfonato de amônio.

CARACTERÍSTICA	ESPECIFICAÇÃO
Densidade aparente (g/cm³)	0,37 a 0,41
pH (solução a 10%)	3,0 a 4,0
Ponto de fulgor	Maior de 150°C
Limites de explosão (inferior e superior)	Não determinado
Ponto de ebulição e fusão	Não aplicável

4.1.2 Barita

Usado na forma de pó fino e coloração marrom claro, atuam como material de preenchimento na pastilha de freio. As suas principais características são observadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Especificações técnicas da barita.

CARACTERÍSTICA	RESULTADO	ESPECIFICAÇÃO
Densidade aparente [g/cm³]	2,17	2,00 a 2,50
Peso específico [g/cm³]	4,21	4,00 a 5,00
Teor de umidade (105°C/2h) [%]	0,09	Máx. 2,00

4.1.3 Resina Fenol-formaldeído

A resina fenol-formaldeído tipo novolaca utilizada se apresenta na forma de pó fino com coloração bege, fabricada pela PERTECH DO BRASIL LTDA. Possui as seguintes características (Tabela 3).

Tabela 3 - Especificações técnicas da resina fenol-formaldeído novolaca.

CARACTERÍSTICA	RESULTADO	ESPECIFICAÇÃO
Flow (125°C/63°) [mm]	40	37 a 44
Teor de hexametileno [%]	9,0	8,5 a 9,5
Cura (154°C) [s]	35,6	32,0 a 39,0
Granulometria (#200-0,074mm) [%]	11,06	9,00 a 15,00
Fenol livre do intermediário [%]	2,8	Máx. 4,0
Ponto de fusão capilar [°C]	82	75 a 85
Umidade Karl Fischer [%]	0,8	Máx. 1,2

4.1.4 Grafite

Usado na forma de pó fino de coloração negra possui. A Tabela 4 apresenta as suas especificações técnicas.

Tabela 4 - Especificações técnicas do grafite.

CARACTERÍSTICA	RESULTADO	ESPECIFICAÇÃO
Granulometria (#230-0,063mm)[%]	40,54	40,00 a 60,00
Carbono Fixo [%]	99,65	Mín. 96,00
Material volátil [%]	0,14	Máx. 1,00
Cinzas [%]	0,21	Máx. 3,00
Umidade [%]	0,19	Máx. 1,00
Enxofre [%]	0,21	Máx. 0,35

4.1.5 Fibra de Aramida

É utilizado na forma de fibras curtas e fibriladas, obtendo-se assim a forma de polpa. O material possui algumas aglomerações que devem ser desfeitas no processo de mistura para melhor homogeneidade do compósito. As especificações constam na Tabela 5.

Tabela 5 - Especificações técnicas da aramida.

CARACTERÍSTICA	ESPECIFICAÇÃO
Poli(tetra-ftalamido de fenil-enediamine) [%]	Mín. 89
Absorção de Água [%]	0 a 7
Polpa molhada [%]	35 a 70
Sulfato de sódio (na polpa) [%]	Máx. 0,1
Sulfato de sódio (em outras formas) [%]	Máx. 2
Acabamento [%]	Máx. 2

A aramida utilizada nesse estudo é proveniente do resíduo de uma indústria de blindagem, por isso há um grande interesse em recuperar este material de forma a agregar valor na obtenção de um novo produto. Isso é importante ser ressaltado porque em alguns casos o preço da aramida pode justificar a dificuldade de produzir pastilhas de freio.

4.1.6 Alumina

Trata-se do óxido de alumínio anidro em forma de pó fino, inodoro, não inflamável com coloração marrom clara acinzentada. O material possui baixo teor de umidade, o que facilita sua dispersão na mistura do pré-impregnado. Suas características são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 - Especificações técnicas da alumina.

CARACTERÍSTICA	ESPECIFICAÇÃO
Densidade real [g/cm³]	3,96
Granulometria (#400-0,037mm) [%]	Máx. 1,0
Ponto de fusão [°C]	2.020
Dureza Knoop-100 [kgf/mm²]	1.900
pH (24%)	9

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA RESINA

O objetivo é testar as diferentes resinas que podem ser utilizadas para confeccionar as pastilhas de freio. As mesmas serão fabricadas variando-se o teor de lignina na resina fenol-formaldeído, de 0 a 50%, de 10 em 10%.

4.2.1 Preparação da resina

A mistura foi primeiramente preparada através da liofilização da mistura de lignosulfonato de amônio e o pré-polímero de fenol-formaldeído, porque existe uma alta umidade nos compostos, o que poderia dificultar a obtenção de dados nas análises e o aquecimento interferiria na história térmica dos polímeros.

Foram pesadas amostras de 0,05 g de mistura variando-se as concentrações de cada componente (Tabela 7). A massa total foi diluída em 10-15 mL de água destilada em um erlenmeyer e tais soluções foram colocadas em um liofilizador Liobras L101 com temperatura de -60°C sob vácuo por 24 horas (MATUANA, 1992). As amostras foram armazenadas em dessecador para evitar a retenção de umidade.

Tabela 7 - Composições das amostras de resina.

Amostra	Teor de lignina	Fenol-formaldeído (g)	Lignosulfonato de amônio (g)
LS10	10%	0,045	0,005
LS20	20%	0,040	0,010
LS30	30%	0,035	0,015
LS40	40%	0,030	0,020
LS50	50%	0,025	0,025

4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica analítica permite obter informações sobre a estrutura molecular de vários materiais de forma não destrutiva (BRUNDLE et al., 1992). É usado como ferramenta para verificar as ligações e grupos químicos presentes na estrutura e comparar com alterações relacionadas a tratamentos químicos ao qual o material é submetido (NADA et al., 1996). Neste trabalho, o espectro do infravermelho é utilizado para caracterizar os grupos químicos funcionais do material a ser empregado na formulação do compósito.

A partir de uma fonte luminosa que atua no espectro da região do infravermelho (freqüências entre 200 e 4000 cm^{-1}) que irradia o material é possível verificar a energia absorvida pela amostra em cada freqüência. Os átomos que constituem uma molécula estão em constante movimento vibracional, classificados em dois modos fundamentais: estiramento (ou deformação axial) e deformação angular. Estas vibrações ocorrem somente em freqüências quantizadas, ou seja, única e característica de cada ligação química (CANEVAROLO JR., 2006). Através de tabelas comparativas, é possível obter a estrutura que origina tal freqüência, identificando a estrutura do composto analisado. Cada grupo funcional químico apresenta um conjunto específico de freqüências características, como visto na Tabela 8.

Para a realização do ensaio foram produzidas pastilhas de brometo de potássio (KBr) com aproximadamente 10% de amostra. As medidas foram realizadas em um aparelho Perkin-Elmer 16PC por transmitância direta. Cada espectro foi registrado 20 vezes

na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} com resolução de $4cm^{-1}$. O *background* foi coletado antes da amostragem (TEJADO et al., 2006).

Tabela 8 - Designação da absorção infravermelha da lignina.

Posição da banda máxima (cm^{-1})	Origem da banda
3440 – 3430	Estiramento –OH (H ligado)
2940 – 2930	Estiramento CH do grupo metil ou metileno
2689 – 2880	Vibração CH do grupo metil ou metoxil
1727 – 1690	Estiramento C = O
1610 – 1690	Vibração do esqueleto aromático
1505	Vibração do esqueleto aromático
1458	Estiramento CH do grupo metil ou metileno
1425 – 1420	Vibração CH do grupo metil
1370 – 1250	Vibração flexional da banda OH
	Relaxamento do anel siringil com elongação do CO
1260	Relaxamento do anel guaiacil com CO
1160 – 1140	Estiramento OH do álcool secundário
1044	Estiramento OH do álcool primário
844	Estiramento C – H aromático fora do plano
655	Vibração C – S do grupo sulfônico
630	Alargamento da banda da ligação C – S

Fonte: Nada et al., 1996.

4.2.3 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A técnica consiste na medição de diferenças de fluxo de calor em uma amostra e em um material de referência ou uma cápsula vazia, enquanto ambos são submetidos a um aquecimento ou resfriamento controlado. A energia direcionada aos aquecedores é constantemente ajustada, de forma que ambos estejam à mesma temperatura. Com isso, a área do pico representa a energia elétrica necessária para manter a temperatura constante.

Entre as principais aplicações estão a determinação das temperaturas de transição vítrea (Tg), fusão cristalina (Tm), cristalização (Tc), grau de cristalinidade, e a cinética reacional como a degradação termomecânica, reações químicas, cura, etc. (CANEVAROLO JR., 2006).

Em nosso estudo será verificado o comportamento reacional da cura da resina. A partir deste resultado, será possível verificar a temperatura mínima para que ocorra a polimerização pela observação dos picos endotérmicos e exotérmicos. Esta temperatura será levada em conta na preparação das pastilhas.

São pesadas entre 4,0 e 5,5 mg de misturas e colocadas em porta amostras de alumínio, os quais foram fechados hermeticamente para evitar perdas de massa para o ambiente externo. O sistema foi alocado no equipamento modelo 2920 da TA Instruments e aquecido da temperatura ambiente até 250°C com uma rampa de 10°C/min em atmosfera inerte de nitrogênio.

4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A decomposição térmica de polímeros é normalmente verificada pelo ensaio de termogravimetria. Os resultados das curvas de TGA apresentam as perdas de massa em relação ao aumento de temperatura a uma temperatura controlada. A primeira derivada desta curva (DTA) mostra a taxa da perda de massa. O pico desta última curva (DTA_{max}) pode ser considerado como a temperatura de decomposição térmica e utilizado para comparar a estabilidade térmica de diferentes materiais (TEJADO et al., 2006).

Serão testadas as misturas das resinas PF e lignosulfonato que serão aquecidas para verificar as perdas de massa ocorridas durante esse aquecimento tais como umidade livre, liberação de compostos devido à reticulação e a degradação do composto.

Estudou-se tanto a mistura dos componentes quanto os próprios puros, como são vendidos comercialmente. São pesados entre 5,5 e 7,5 mg de material e colocados no porta amostra do equipamento. A faixa de temperatura foi de 25 a 900°C com uma rampa de

20°C/min sob atmosfera inerte. O aparelho utilizado é da marca TA Instruments modelo SDT2960.

4.3 CONFECÇÃO DA PASTILHA

A pastilha foi produzida seguindo o processo de fabricação empregado atualmente na indústria.

Para reduzir o número de variáveis que interagem significativamente no desempenho do material, se utilizou uma formulação básica, que tem como referência o trabalho desenvolvido por Águila (1999) o qual apresentou um desempenho comparável aos obtidos pelas pastilhas comerciais (ver Tabela 9).

Foram preparados 1 kg de cada formulação variando-se o teor de lignina de 0 a 40% em peso, substituindo o fenol-formaldeído.

Tabela 9 - Composição das pastilhas de freio.

Componente	% em massa
Barita	65,0
Resina fenol-formaldeído	6,0 – 10,0
Lignosulfonato de amônio	0,0 – 4,0
Grafite	7,5
Alumina	7,5
Fibra de aramida	10,0

Primeiramente pesaram-se as quantidades de cada componente, exceto a fibra e foram adicionados em um recipiente metálico para efetuar a mistura com o auxílio de um misturador manual. Misturou-se por aproximadamente 5 minutos esses componentes na forma de pó. Adicionou-se a fibra de aramida aos poucos e a mistura continuou por um intervalo de aproximadamente 10 minutos. Após esse procedimento foi acrescentado 100 g de álcool etílico à mistura e posterior agitação por mais 10 minutos. Esse líquido foi adicionado para facilitar a aglomeração das partículas nas fibras e assim melhorar a etapa

de molde a frio das pastilhas. No final do processo não sobra material no recipiente e os pós estão bem dispersos nas fibras.

São pesados 105 g de material e colocados um por um no molde metálico e prensado à temperatura ambiente em uma prensa com pressão de operação de 2000 psi (aproximadamente 13,8 MPa) por alguns instantes, até que a massa possua geometrias próximas às da pastilha pronta.

Algumas etapas do processo de confecção das pastilhas são observadas na Figura 12. A etapa de mistura e dispersão foi realizada com agitador elétrico manual por se tratar de uma quantidade pequena de material processado.

Após esse processo, as pastilhas são moldadas e então colocadas em um forno estacionário a 65 °C para remoção de compostos voláteis, entre eles o etanol. As pastilhas são prensadas a quente à temperatura de 150°C por um tempo de 10 s e pressão de aproximadamente 1,5 GPa. Após a prensagem são acondicionadas em um forno estacionário mantido a 150°C por até 7 horas para a cura completa da resina.

Figura 12 – Etapas de preparação dos compósitos: dispersão, compressão e pastilhas prontas.

O modelo de pastilha utilizado na confecção seguirá as dimensões das utilizadas pelo modelo Volkswagen Gol 1.0 modelo 01/01. As suas dimensões são apresentadas no desenho da Figura 13.

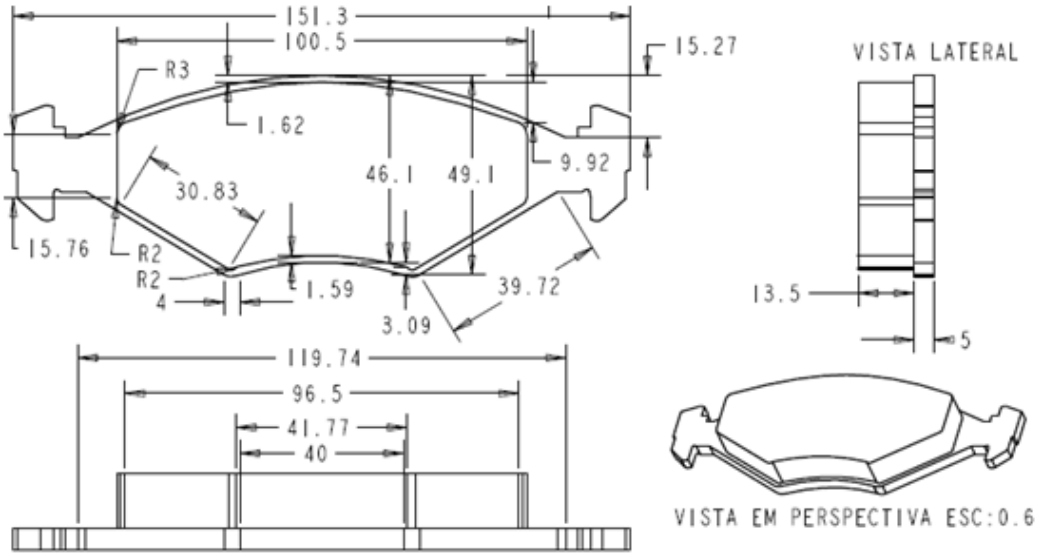


Figura 13 - Dimensões das pastilhas com suporte (em mm).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO

Os ensaios utilizados para analisar os compósitos buscam verificar as características físico-químicas e mecânicas das pastilhas de freio, principalmente quanto à sua superfície, a qual é responsável pela tribologia do material.

Os ensaios de molhabilidade, MEV e EDS são, basicamente, análises de superfície. O ensaio de DMA é empregado para verificar o comportamento termodinâmico do compósito quanto à influência da temperatura durante a frenagem. É utilizado também o Ensaio Krauss (fricção e desgaste), cuja aplicação se direciona apenas a materiais de fricção.

4.4.1 Ensaio de molhabilidade por ângulo de contato

O método consiste em repousar uma gota de um líquido sob a superfície plana e lisa (Figura 14). Isto quantifica a molhabilidade de uma superfície, identificando o caráter hidrofóbico ou hidrofílico do material. Uma fonte de luz incide sobre a gota projetando sua sombra em um anteparo. É registrado o ângulo formado entre a gota e a superfície, proveniente de uma soma de forças relacionadas às tensões superficiais entre o sólido-líquido-vapor.

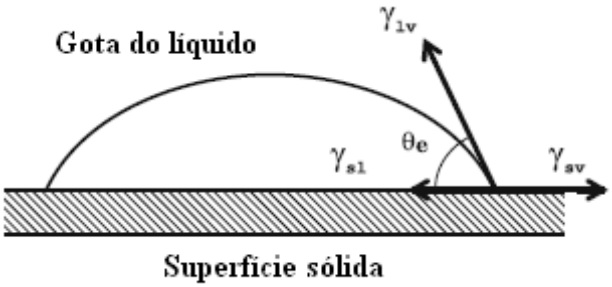


Figura 14 - Esquema da técnica de ângulo de contato. Adaptado de Stamm, 2008.

Existem várias metodologias para determinar a energia superficial do sólido (γ_s). Uma delas é através da equação da Lei de Young (Equação 2), onde γ_l é a tensão superficial do líquido e γ_{sl} é a energia interfacial entre o sólido e o líquido. Quanto menor o valor da energia, maior sua hidrofobicidade (MATSUSHIDA et al., 2006).

$$\gamma_s = \gamma_l \cos\theta + \gamma_{sl} \tag{2}$$

Porém, em termos práticos, a equação é modificada para expressar cada um dos componentes em suas componentes polares (γ^p), referentes às ligações polares e pontes de hidrogênio, e apolares (γ^d), relativas às interações ocasionadas pelas forças de Van der Waals, sendo que γ_s é a soma dessas duas contribuições (equação 3) (STAMM, 2008).

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \tag{3}$$

Vários autores postularam que a interação polar poderia ser descrita como uma combinação das forças interativas de dispersão e propuseram a seguinte expressão (Equação 4), que associada à Lei de Young, produz a equação utilizada para o cálculo da energia livre de superfície (Equação 5).

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \tag{4}$$

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \tag{5}$$

Porém, para determinar os parâmetros é preciso medir o ângulo de contato de dois líquidos cujas componentes dispersivas (γ_l^d), polares (γ_l^p) e líquido-vapor (γ_{lv}) sejam conhecidas, para formar um conjunto de duas equações com duas incógnitas, conforme as equações 6 e 7. Os índices 1 e 2 representam os líquidos a serem utilizados (PÉREZ, 2007).

$$\gamma_{l1}(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{l1}^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_{l1}^p} \quad (6)$$

$$\gamma_{l2}(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{l2}^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_{l2}^p} \quad (7)$$

Os valores encontrados para as componentes polares e dispersivas para o sólido podem então ser substituídos na Equação 3 para determinar a energia superficial total do sólido.

Para a realização desse teste, foram utilizados aproximadamente 3 g de cada mistura segregada durante a confecção das pastilhas. As condições de cura e pós-cura foram obtidas através dos resultados de DSC e TGA obtidos neste trabalho.

O equipamento utilizado, localizado no laboratório de caracterização de superfícies da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, é um medidor de ângulo de contato da *Tantec* modelo *CAM Micro* e foram utilizados água destilada e etileno glicol. Os dados das componentes de tensão superficial para os líquidos utilizados são exibidos na Tabela 10.

Tabela 10 - Energia livre de superfície e suas componentes.

LÍQUIDO	γ_l	γ_l^d	γ_l^p
Água	72,80	21,90	51,00
Etileno glicol	47,99	29,00	18,99

Unidades em mN/m.

Fonte: Gindl et al.(2001).

4.4.2 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) foi realizada seguindo as indicações da norma americana ASTM D7028 – 07 – *Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA Tg) of Polymer Matrix Composites by Dinamic Mechanical Analysis (DMA)*.

O método consiste no movimento de flexão de uma lâmina de dimensões especificadas, fixadas no aparelho com um *clumper* específico. O *clumper* determina a forma em que a lâmina é presa, sendo que possui diferentes configurações como a *single cantilever* (no qual a barra é presa em uma das extremidades), *dual cantilever* (a barra é presa pelas duas extremidades), entre outras. A maneira utilizada nesse trabalho é a *dual cantilever*.

A amostra sofre uma deformação pequena enquanto a temperatura do meio ao qual está submetida aumenta segundo uma rampa de temperatura estabelecida. Conforme a temperatura aumenta, ocorrem transformações nas estruturas dos elementos do compósito, principalmente na matriz polimérica, que ganha mobilidade com a aquisição da energia térmica (ASTM D 4473).

Essa mobilidade faz com que o material se torne um pouco menos dúctil, diminuindo assim o módulo de armazenamento (*E'*) do material e aumentando o módulo de perda (*E"*) do compósito. A componente E' está relacionada com o comportamento elástico do polímero, enquanto que a E" corresponde às forças viscosas que atuam no material. A relação entre essas duas grandezas (equação 8) fornece uma informação importante sobre a temperatura de transição do compósito e do comportamento viscoelástico do material polimérico (ROSEN, 1993).

$$tan\ \delta = E"/E' \tag{8}$$

Foram confeccionadas lâminas retangulares de dimensões 59 × 12 × 2 mm do compósito prensado a frio para analisar o comportamento da reação de reticulação frente aos componentes da pastilha e também lâminas do compósito já curado segundo a

metodologia empregada na indústria. O valor da Tg-DMA é freqüentemente utilizado para indicar a temperatura máxima de uso dos materiais compósitos ou ainda como controle de qualidade (ASTM D 7028). Esse experimento revela, na verdade, quando o material deixa de ser extremamente dúctil para apresentar um comportamento mais flexível frente às condições de utilização.

As amostras são pesadas, aferidas e posicionadas em um aparelho da TA Instruments modelo 2980, onde os procedimentos são adequados conforme a literatura. A freqüência é padronizada de 1Hz. A taxa de aquecimento utilizada é de 5°C/min. A faixa de temperatura utilizada é de 25 – 350°C e a amplitude de tensão menor que 0,1%.

Entretanto, a norma enfatiza que as fibras devem estar orientadas no sentido do maior comprimento da lâmina. Por se tratar de fibras curtas não-orientadas é necessário dizer que o material não está totalmente adequado a esta norma, porém não há uma norma específica para este tipo de material.

4.4.3 Ensaios de fricção – Ensaio Krauss

Estabelece o procedimento para verificar o comportamento das pastilhas quanto ao coeficiente de fricção e o desgaste. O método é baseado na norma MB-912/78 da ABNT intitulada de *"Verificação das características de fricção e desgaste das guarnições de freios a disco – Ensaio Krauss"*.

Esta indica o procedimento para verificar as características de fricção e controle de qualidade dos materiais de fricção tipo orgânico, utilizados em pastilhas de freios a disco de automóveis, utilitários e camionetas de uso misto.

A aparelhagem básica consiste em:

- motor de acionamento: deve garantir uma velocidade angular de 660 ± 10 rpm, com uma carga máxima de 647 Nm;

- disco de ensaio: deve ser usado um disco de freio normal de produção. Pode ser usado para a mesma qualidade de guarnição até que apresente uma rugosidade de no máximo 15 μm;
- conjunto alavanca e freio a disco: o freio a disco deve ser montado de forma giratória para a medição do momento com uma alavanca pela tomada de medição de força;
- termo-elemento: a tomada de medição de temperatura, segundo a norma, é realizada sobre a circunferência externa do disco, por meio de um termopar. Para o nosso ensaio foram feitos orifícios no centro da pastilha e alocados a ponta do termopar nesse orifício, para que a leitura da temperatura fosse o mais próxima possível da superfície da pastilha.
- outros aparatos utilizados: ventilador, indicador de tempo e de temperatura, controlador de temperatura, contador de ciclos e registrador gráfico.

O equipamento disponível para realização dos testes difere um pouco do que deve ser utilizado segundo a norma, porém todos os parâmetros foram ajustados de acordo com os exigidos pela norma.

A programação das frenagens deve proporcionar 10 ciclos sendo que cada ciclo contenha 10 frenagens com 5 s de aplicação de freios e 10 s de alívio nos intervalos de cada frenagem. Ao todo são realizadas 100 aplicações de frenagem.

Os três primeiros ciclos servem para assentar as pastilhas. São realizados com ventilação ligada tendo-se o cuidado para que a temperatura não ultrapasse 345°C. Após a última aplicação do terceiro ciclo, as pastilhas são retiradas para examiná-las quanto qualquer irregularidade constatada. O assentamento deve garantir que seja atingido um mínimo de 80% das superfícies de trabalho das guarnições.

Prosseguem-se realizando a medição da espessura com o auxílio de um micrômetro e a pesagem do par de pastilhas, tudo à temperatura ambiente. A medição da espessura é feita em cinco pontos (Figura 15), já que as pastilhas não possuem ranhura.

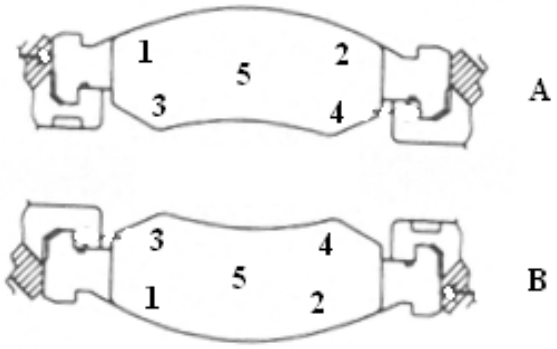


Figura 15 – Representação esquemática dos pontos de medição.

O quarto ciclo é aplicado e assim segue-se até o décimo ciclo, sendo que o quarto ciclo deve ser iniciado em uma temperatura inferior a 50°C e os outros ciclos logo abaixo de 100°C. O quarto ciclo pode informar quanto ao comportamento das pastilhas sob temperaturas mais baixas, resultando o coeficiente de atrito a frio (μ_f). O último ciclo deve ser realizado com a ventilação apropriada ligada. No final dos ciclos completos, as pastilhas são aferidas novamente quanto às suas espessuras e pesadas à temperatura ambiente.

Paralelamente aos ensaios, os valores de temperatura, força exercida pela alavanca e um gráfico do coeficiente de atrito são exibidos na tela do computador que possui um software elaborado para executar estas rotinas de teste.

O cálculo do coeficiente de atrito médio é determinado tomando-se como referência a primeira freada de cada ciclo, considerando-se os ciclos 3 e 5 ao 10. Toma-se o ponto correspondente ao valor medido após 1 s de aplicação do sistema de freio a disco. Depois é calculada a média aritmética destes 7 valores, obtendo-se o valor do coeficiente de atrito médio (μ_m).

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta análise é empregada para verificar a superfície da estrutura do compósito formado e a interação entre as fibras, a matriz e os outros componentes agregados em sua composição numa faixa de ampliação que varia de 10× a 300.000×.

O princípio de funcionamento baseia-se em uma fonte de elétrons direcionados a uma superfície em um ambiente a vácuo. O feixe passa através de um colimador eletromagnético que direciona os elétrons acelerados. Estes são coletados por um detector que transforma esses sinais em uma imagem.

Conforme os elétrons atingem a interface, ocorrem algumas interações que resultam na emissão de elétrons e/ou fótons a partir da superfície. Os princípios da formação de imagens do MEV podem ser classificados em três tipos: imagens de elétrons secundários, imagens de elétrons refletidos e mapas de raio-x elementar. Esses fenômenos levam em consideração os choques elásticos e inelásticos dos elétrons espalhados que atingem a superfície da amostra em uma complexa rede de interações (BRUNDLE et al., 1992).

As pastilhas de freio, após sua utilização no ensaio de fricção, são quebradas e se retiram partes das respectivas superfícies e de seus interiores. Estas amostras são submetidas a um procedimento de metalização, onde se deposita um metal para tornar a superfície condutora.

O equipamento usado é da marca LEO 440-i e encontra-se no Laboratório de Uso Comum da FEQ-UNICAMP.

4.4.5 Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

É uma técnica analítica, normalmente inclusa no microscópio eletrônico, que serve para identificar os elementos presentes em uma amostra através da energia dos raios-X dispersados após sua colisão com a superfície da amostra.

Uma das grandes vantagens da utilização desse método é a velocidade de aquisição de dados e a facilidade de uso em amostras já acopladas no microscópio eletrônico. Apesar disso, a análise quantitativa é comprometida pela baixa resolução dos picos do sinal causados por ruídos eletrônicos no ambiente ao qual estão submetidas as amostras.

Os raios-X são produzidos pela ionização de átomos por uma fonte de alta energia, que acaba por retirar um elétron de uma camada interna do átomo. Para retornar ao estado de baixa energia, um elétron de uma camada de alta energia do átomo se desloca e preenche a camada disponível liberando uma energia em excesso única e característica de cada transição atômica. Essas transições ocorrem como uma cascata até que a última camada seja atingida. Logo, para um único átomo de várias camadas, várias emissões podem resultar de uma única ionização (BRUNDLE et al., 1992).

Essa energia incide na superfície, colidindo com os átomos da amostra. Esses elétrons acelerados acabam por retirar elétrons das camadas desses elementos, emitindo uma energia quantizada característica. Através dessa energia quantizada é possível identificar os elementos presentes na superfície e estimar a quantidade presente na amostra.

Os ensaios foram conduzidos no próprio microscópio eletrônico num equipamento da marca Oxford modelo 7060 incluindo um detector de LiSi com resolução do sistema de 61 eV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados dos métodos anteriormente citados serão apresentados neste capítulo. Baseados nos objetivos deste trabalho, os ensaios mostram o comportamento da resina desenvolvida e a sua utilização como agente aglomerante dos materiais compósitos.

5.1 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS

A técnica de FT-IR é utilizada para caracterizar a estrutura molecular do lignosulfonato de amônio. As resinas submetidas aos ensaios térmicos apresentarão a resposta da resina frente à variação de temperatura (degradação térmica) e qual as temperaturas e quantidades de energia envolvidas na reação de reticulação.

5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

O ensaio promoveu a obtenção do espectro característico do lignosulfonato de amônio (Figura 16) a ser empregado na fabricação do compósito.

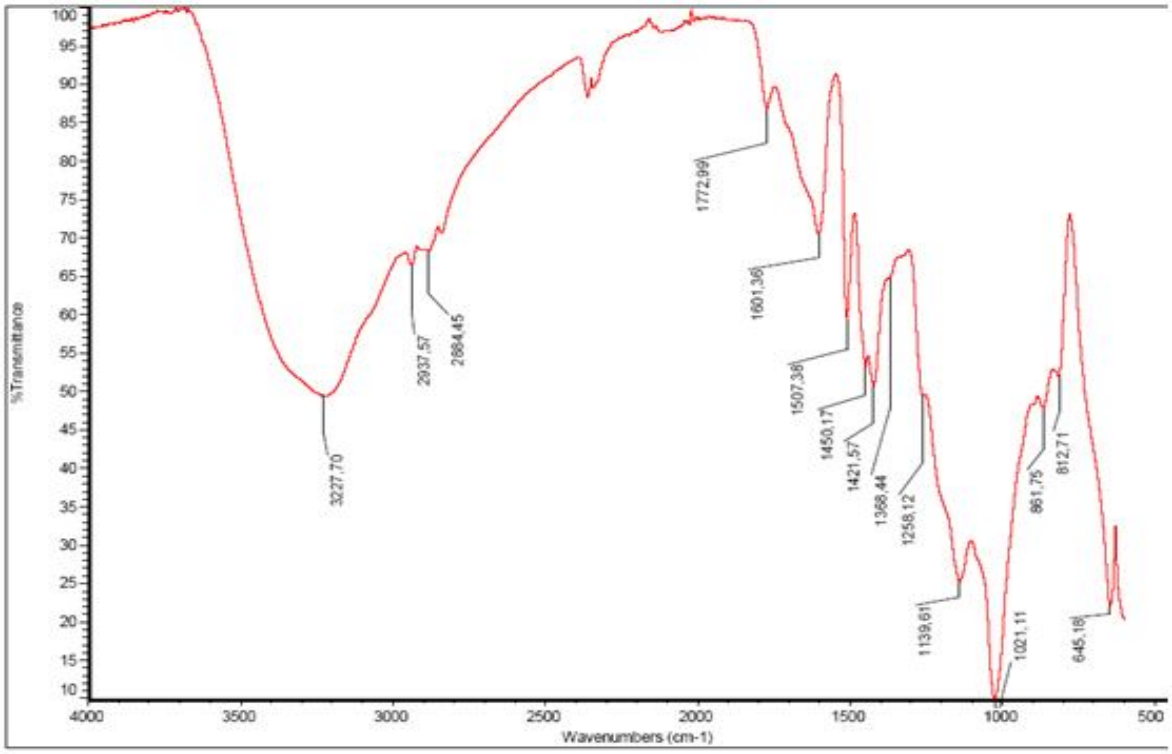


Figura 16 - Espectro de Infravermelho do lignosulfonato de amônio.

O espectro apresenta um comportamento típico das ligninas. O pico encontrado na região de 3220 cm^{-1} representa as ligações –OH do material, que possui caráter fenólico. Entretanto, a umidade também influencia nesse sinal, por isso o pico acaba se deslocando da região característica, apesar de abranger toda a região referente a esse grupo funcional.

Observa-se um pico na região de 1770 cm^{-1} referente à contribuição dos grupos C=O. Entretanto, essa contribuição pode ser explicada pela presença de açúcares no composto estudado. Dentre esses açúcares estão as lactonas, que possuem este tipo de grupo funcional.

Também existe uma grande contribuição dos grupos –OH na forma de alcoóis primários e secundários, além de existir uma contribuição pouco aparente de alcoóis cíclicos, que se incluem nessa região do espectro. Segundo Nada et al. (1997) o processo de produção sulfito acaba por gerar uma lignina menos degradada no final do processo quando comparada com os processos Kraft e com soda, pois o lignosulfonato possui alta solubilidade em água, diluindo-se facilmente no licor negro evitando assim as reações indesejáveis de oxidação do material.

É evidente também o pico na região de 650 cm^{-1}, relacionado com a vibração dos grupos sulfônicos presentes tipicamente na molécula do lignosulfonato.

5.1.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Os resultados de DSC para as amostras seguem um mesmo padrão, apresentando três picos – um exotérmico e dois endotérmicos. O resultado da resina fenol-formaldeído pura é mostrado na Figura 17, mostrando as temperaturas do pico exotérmico e do último evento endotérmico com as respectivas energias específicas envolvidas no processo.

Os resultados para as amostras são colocados em um mesmo gráfico para comparação (Figura 18).

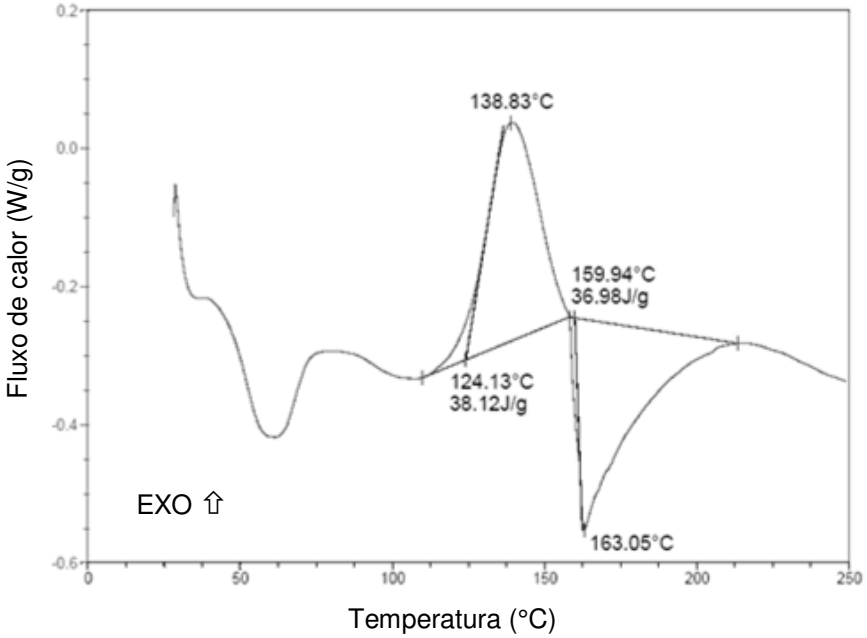


Figura 17 - Resultado de DSC para a resina fenol-formaldeído pura.

São observados três processos térmicos, sendo o primeiro pico endotérmico entre 50 e 75°C referente à volatilização de componentes livres, principalmente o fenol e o formaldeído residual.

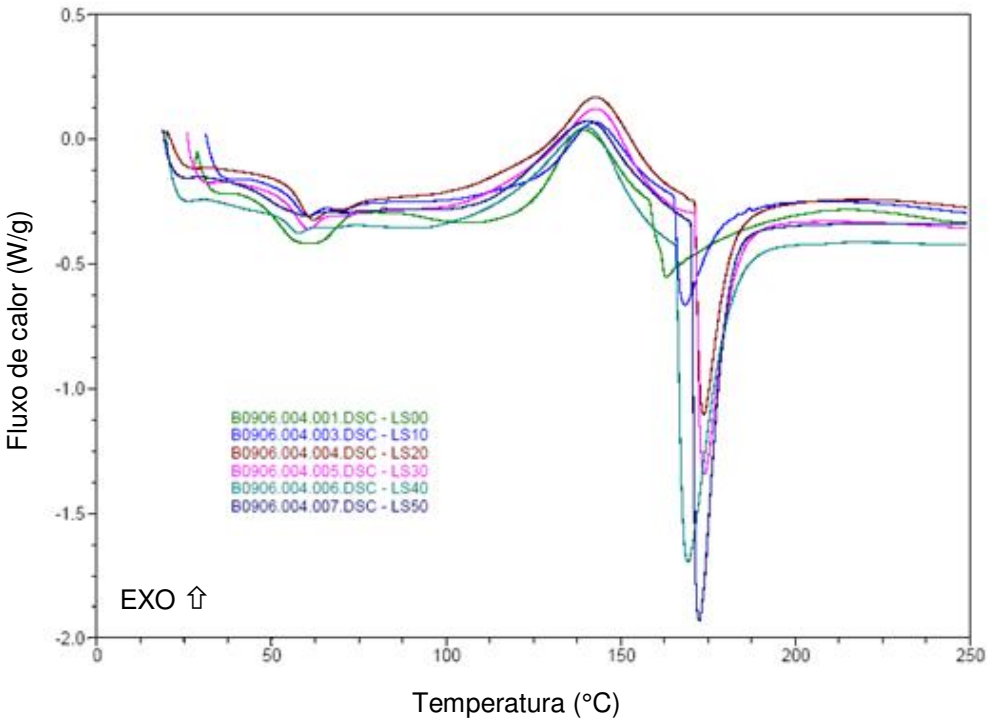


Figura 18 - Comparação dos resultados de DSC variando-se as porcentagens de lignina.

O segundo pico entre 110 e 160°C é exotérmico e corresponde a reação de formação do polímero reticulado. É o evento mais importante a ser considerado, pois ocorre a reação de um grupo –C_2OH– e um carbono reativo de um anel aromático ou entre dois grupos hidroximetil, com formação de pontes de metileno entre as unidades estruturais do polímero reticulado (BENAR, 1996).

A reação de reticulação é também uma reação de condensação, com formação de água como produto (ODIAN, 2004). Considerando isso, esta reação deve ser conduzida da forma mais lenta possível, para garantir a saída do vapor d'água na fabricação da pastilha.

Já o último pico entre 160 e 200°C é associado à eliminação de água, principalmente, e outros compostos formados após a reação de reticulação, pois se trata de uma reação de condensação, onde há a liberação de moléculas menores. Também está relacionado com a umidade não-livre do lignosulfonato. Por ser muito higroscópica, certa quantidade de água fica ligada com os íons em sua estrutura, sendo liberada somente a altas temperaturas. Todavia a pressão interna do suporte também contribui para que a água seja liberada apenas a altas temperaturas.

Há um aumento do tamanho do pico relacionado com uma maior quantidade de água que não é retirada na etapa de liofilização, por estar intimamente ligada à lignina. Quanto maior o teor desse componente, maior a quantidade de água e a energia necessária para removê-la. Essa energia será refletida em um maior tempo de pós-cura na confecção das pastilhas sob uma temperatura próxima dos 175°C, como visto na Tabela 11.

Esses dados serviram como referência para a preparação de uma amostra de compósito curado. As amostras de 3 g segregadas foram submetidas a um tratamento térmico na maior temperatura de pico obtida pelo DSC. O primeiro passo foi colocar as amostras em forno estacionário a 65°C por 2h. Após essa etapa o material foi prensado a uma temperatura de aproximadamente 145°C por 10 s. Então, voltam à estufa por uma temperatura de 175°C por aproximadamente 7 horas para cura completa do material.

Tabela 11 - Temperaturas dos picos e variação de entalpia na reação de cura das resinas.

Amostra	Pico Exotérmico		Pico Endotérmico	
	T (°C)	ΔH (J/g)	T (°C)	ΔH (J/g)
LS00	138,8	38,12	163,1	36,98
LS10	142,6	44,53	168,3	28,85
LS20	143,1	80,89	173,7	41,50
LS30	**143,2**	76,51	**174,0**	51,44
LS40	140,6	81,50	169,2	80,35
LS50	141,2	71,54	172,4	70,78

5.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para os componentes puros foi possível verificar que a resina fenol-formaldeído (Figura 19) é muito mais estável termicamente do que a lignina pura (Figura 20). Comprovou-se isso pela acentuada e complicada perda de massa para temperaturas relativamente baixas, enquanto que a resina fenólica apresenta um desempenho superior, com o pico de degradação térmica em uma temperatura próxima de 400°C, como verificado pela DTA.

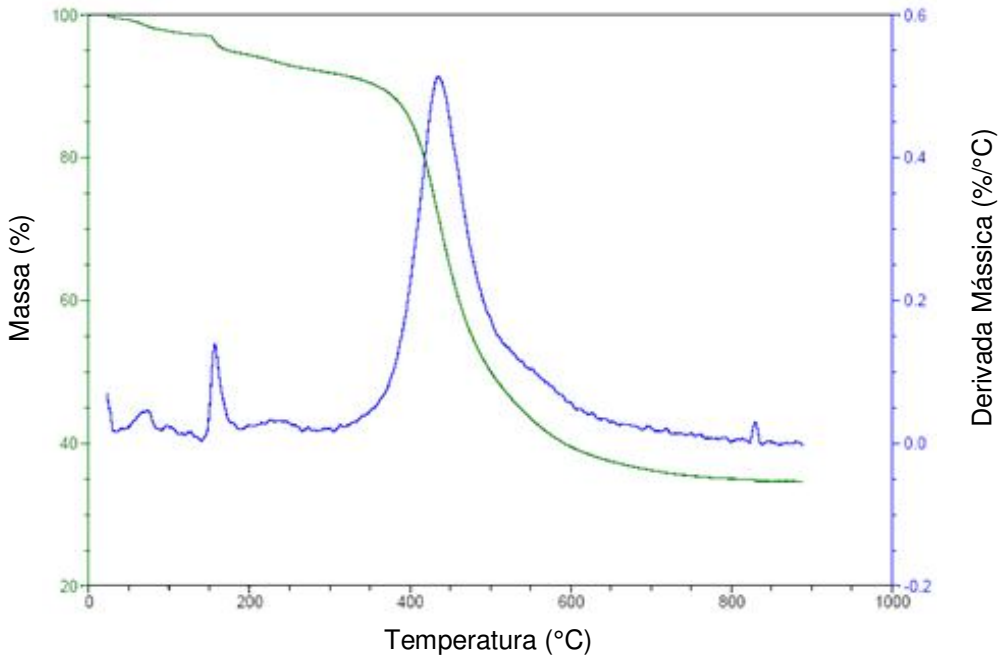


Figura 19 - Resultado de TGA e DTA para a resina fenol-formaldeído pura.

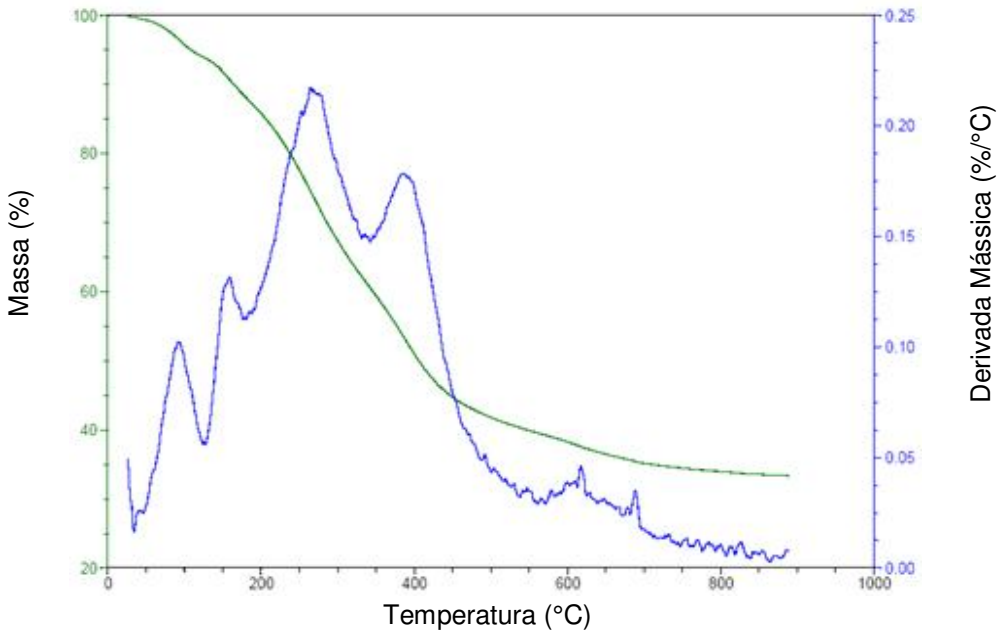


Figura 20 - Resultado de TGA e DTA do lignosulfonato de amônio puro.

A região inicial da curva apresenta uma perda de massa referente à umidade presente na amostra. Por se tratar de um material altamente higroscópico, é difícil a retirada completa da água ligada aos íons SO_3^- e NH_4^+.

Entretanto, a presença dos grupos NH_4^+ influencia na estabilidade térmica do lignosulfonato, pois o nitrogênio presente nesta estrutura forma ligações de hidrogênio com os átomos do reticulado (MATUANA et al., 1992), tornando os lignosulfonatos de amônio uma alternativa mais eficiente como substituto em resinas fenólicas quando comparado com lignosulfonatos de outros cátions.

Apesar disso, as misturas entre os componentes apresentaram comportamento muito semelhantes, como visto na figura a seguir, mostrando-se compatíveis entre si. Os resultados de termogravimetria mostraram que as resinas liofilizadas apresentaram comportamento muito similar umas às outras, com algumas particularidades. Como pode ser verificada na Figura 21, a mistura com apenas 10% de lignina se mostrou pouco estável a altas temperaturas, entretanto até temperaturas de 400°C obteve um bom desempenho.

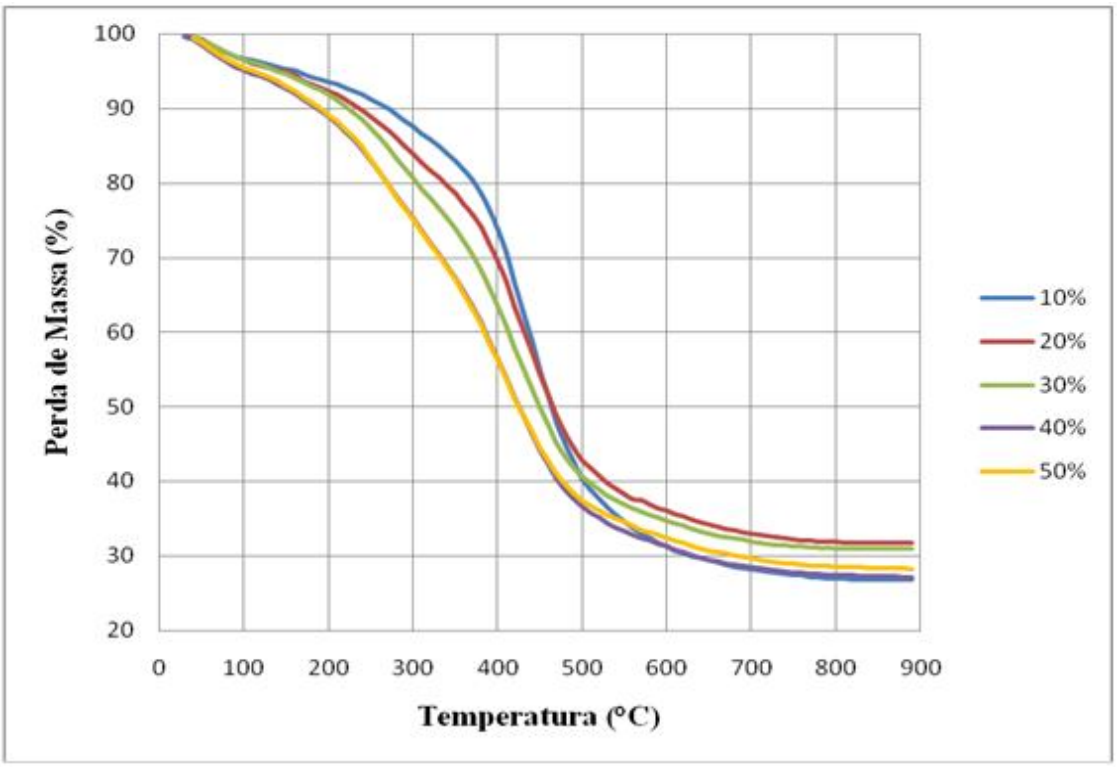


Figura 21 - Resultados de TGA para resinas com diferentes teores de LS.

Como se tem interesse em uma resina que possua boa estabilidade mesmo a temperaturas mais altas de trabalho, pois no processo de frenagem a temperatura dos freios pode chegar até 800°C (JACKO; GAGER, 1980), as resinas com teores de 20 e 30% de substituição podem ser pensadas, a princípio, para obter melhor desempenho na aplicação em pastilhas de freio.

5.2 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO

Para identificação do compósito, foram designados códigos conforme o teor de substituição de resina fenol-formaldeído por lignosulfonato de amônio, conforme mostrado na Tabela 12. Nos testes de fricção, as pastilhas ainda foram identificadas quanto à sua posição no conjunto de freios, porém as médias foram retiradas a partir de cada um dos pares de pastilhas de freio.

O aumento de hidrofobicidade ou hidrofilicidade do material será verificado através do método de ângulo de contato. É de vital interesse obter os valores de coeficiente de

fricção médio de cada conjunto de pastilha, além de acompanhar o desgaste desses elementos. Para tanto o Ensaio de Krauss modificado será empregado. A influência da temperatura também será averiguada através dos ensaios de DMA, que fornece informações sobre a influência dos componentes da pastilha no processo de cura do material. Também fornece dados interessantes referentes às mudanças estruturais que a energia térmica produz no material e suas implicações durante o processo de frenagem.

Tabela 12 – Códigos para identificação do compósito quanto ao teor de resina.

Amostra	Teor de resina fenólica (%)	Teor de lignosulfonato (%)
U-0	100	0
U-1	90	10
U-2	80	20
U-3	70	30
U-4	60	40

Por último serão registradas, através de microscopia eletrônica de varredura, a superfície desse material e a interação das fibras de aramida com a matriz polimérica. Busca-se uma boa compatibilidade entre a fibra e a matriz para produzir um material com melhor desempenho. Com o auxílio da espectroscopia por dispersão de energia, acoplada ao MEV, se intenciona caracterizar os elementos presentes na superfície das pastilhas submetidas ao processo de frenagem. Esses elementos indicam como é conduzida a interação disco/pastilha durante o processo de frenagem.

5.2.1 Análise da molhabilidade – Ângulo de contato

O método foi conduzido utilizando um líquido polar (água destilada) e outro apolar (etileno glicol). O ensaio foi realizado à temperatura ambiente (19°C) e os ângulos de contato observados pelo método são apresentados na Tabela 13.

Para os compósitos curados observou-se que com o aumento do teor de lignina o compósito se tornou mais hidrofílico, com um sensível aumento na energia de superfície, conforme apresentado na Tabela 14. Esse resultado vai de encontro aos resultados

desejados, pois quanto menos hidrofílico for o material, menor será sua interação com a água, evitando problemas de umidade na pastilha que podem gerar corrosão no disco de freio (LIMPERT, 1999).

Tabela 13 - Ângulos de contato para os compósitos curados.

Amostra	Água destilada	Etileno glicol
U-0	83°	66°
U-1	74°	57°
U-2	85°	69°
U-3	96°	69°
U-4	100°	70°

Matsushita et al. (2006) encontrou uma diminuição da energia de superfície com a adição de lignosulfonato na produção de resinas fenólicas, na ordem de 40 mJ/m². Em seu trabalho, a justificativa está no aumento dos grupos SO_3^- presentes na resina. Esta teoria também se aplica aos compósitos deste trabalho. Com o aumento de grupos polares na amostra, a componente polar da energia superficial também aumenta. Os grupos iônicos acabam por interagir com as cargas das fibras e dos outros componentes, formando novas interações, fornecendo os valores encontrados.

Tabela 14 – Energia de superfície para os compósitos.

Amostra	Energia de superfície, γ_s [mJ/m²]
U-0	23,977
U-1	29,955
U-2	22,419
U-3	24,290
U-4	26,272

Estudos revelam que os lignosulfonatos apresentam uma tendência maior de solubilidade de água comparado com a lignina obtida pelo método organosolv. Isso é explicado pelo fato da pouca incorporação do lignosulfonato na matriz fenólica, quando

comparada com a incorporação obtida pela lignina organosolv (ALCELL TECHNOLOGIES INC., 1997).

5.2.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Os resultados do DMA são representados através das curvas do módulo de perda (E"), módulo de armazenamento (E') e da *tan δ*. Para o compósito de referência U-0, sem adição de lignosulfonato, são apresentados os resultados do compósito prensado a frio (não-curado), visto na Figura **22**, e do compósito já curado (Figura **23**).

Percebe-se nesta figura que ocorrem dois eventos térmicos principais, mais claros através do comportamento da curva do módulo de perda. Em uma temperatura próxima dos 150°C, observou-se um pico referente ao processo de cura da resina no compósito. Esse valor é muito próximo ao encontrado através do DSC com as resinas puras. Isso significa que os outros componentes da pastilha não exercem influência significativa quanto à cinética de cura da resina fenólica.

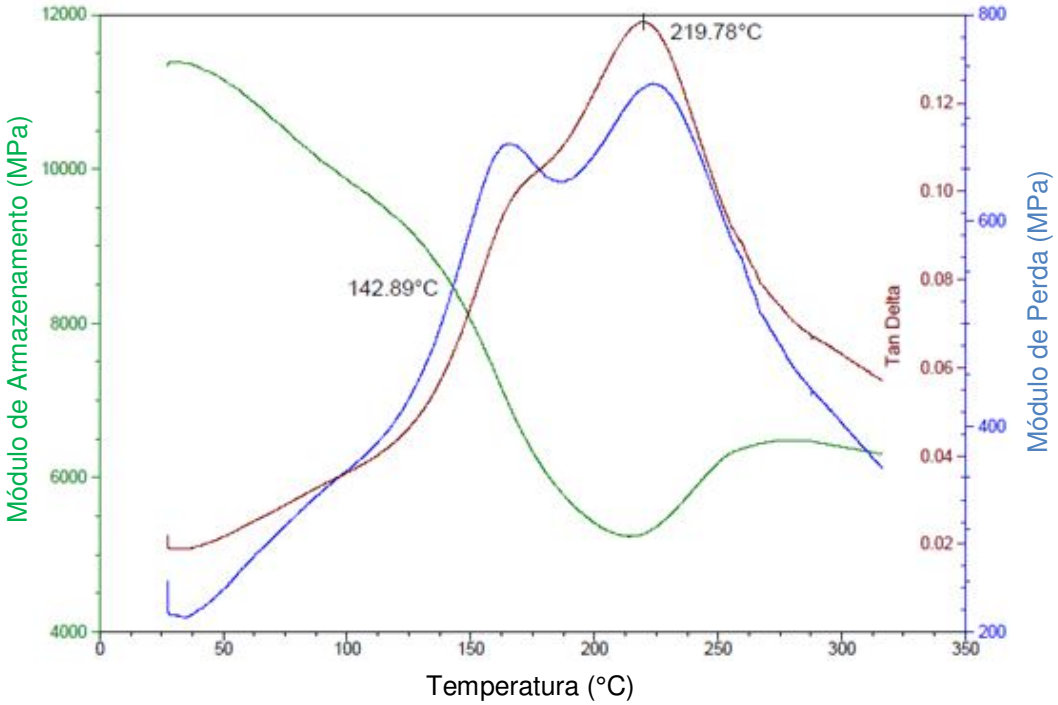


Figura 22 - Resultado de DMA para o compósito U-0 não-curado.

O segundo evento, evidenciado também pela *tan* δ, refere-se à temperatura de transição do compósito. Esse valor não se refere à temperatura máxima ao qual o material pode ser submetido, porém pode auxiliar na interpretação da influência da temperatura durante a utilização dos freios. Acima dessa temperatura, o material tende a ser mais flexível e capaz de aderir melhor ao disco de freio para auxiliar na redução da velocidade, aumentando o μ_m. Isso ocorre tanto pelo aumento da área de contato possibilitada pela conformação da superfície quanto pela inter-difusão das cadeias poliméricas causada pelo aumento da mobilidade molecular (SARKANEN; LUDWIG, 1971). Hong et al. (2009) também verificaram um aumento do coeficiente de fricção com o aumento da temperatura.

Neste conjunto de gráficos percebe-se que o pico referente à cura do material desaparece. Um resultado óbvio porque o compósito já sofreu o processo de aquecimento para que ocorresse a reação. Entretanto o pico referente à transição do compósito aparece com um valor de temperatura maior que o obtido anteriormente. Isso se deve ao fato de que a reação de cura neste compósito foi mais lenta, possibilitando uma cura mais efetiva.

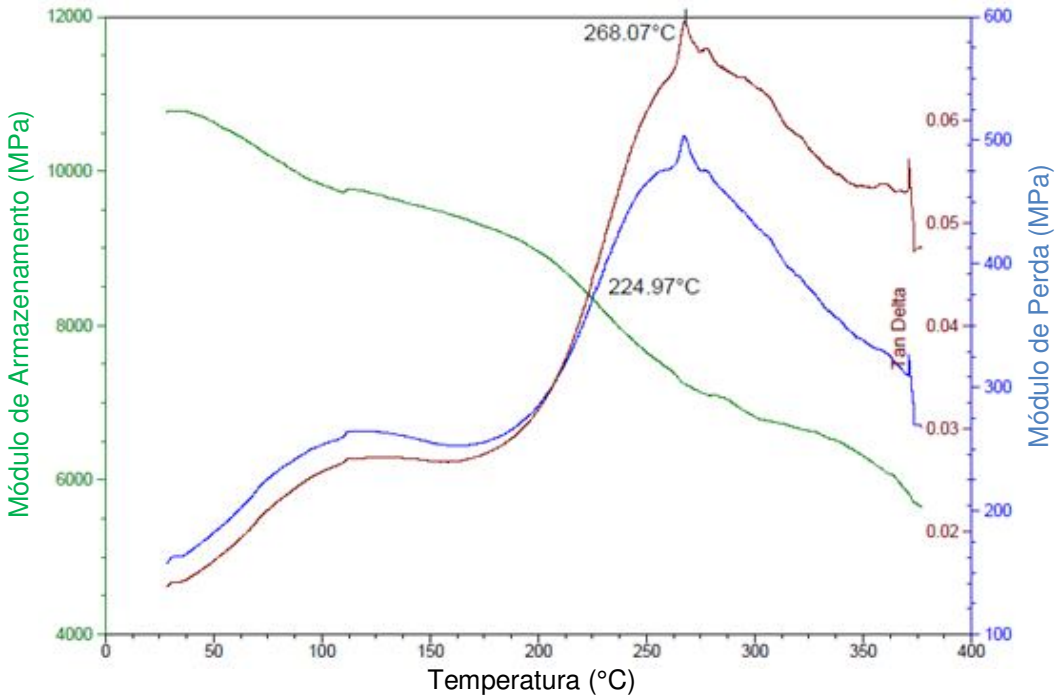


Figura 23 – Resultado de DMA para o compósito U-0 curado.

Estes comportamentos são verificados para os compósitos confeccionados com substituições parciais de lignosulfonato, observados na Figura **24**e na Figura **25**.

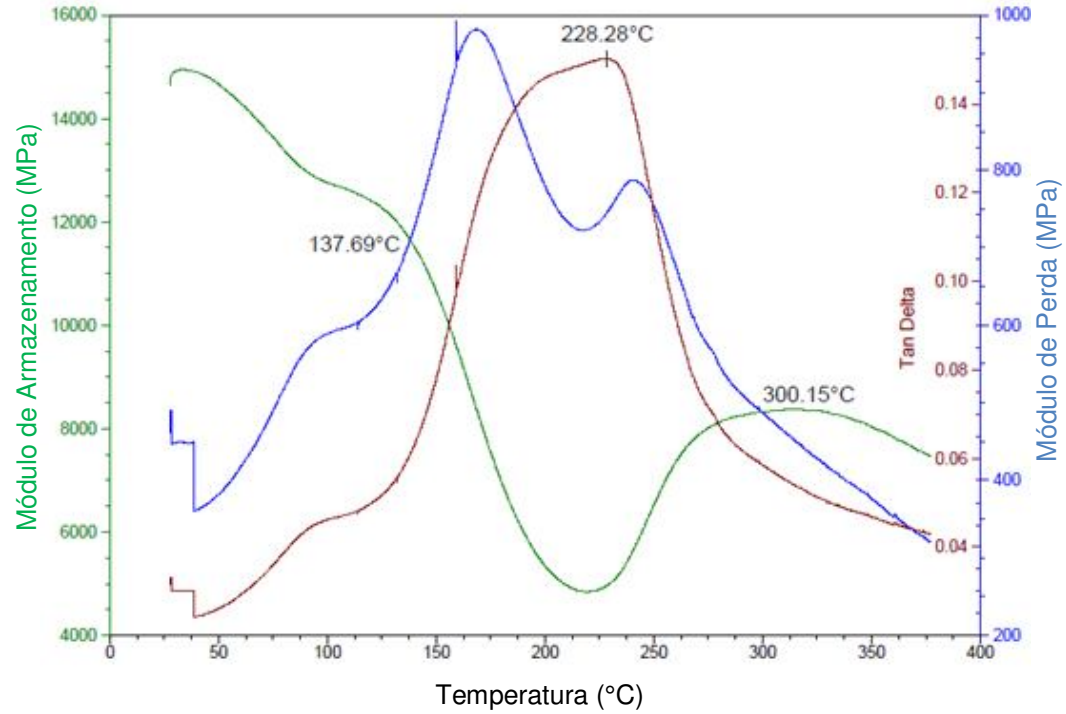


Figura 24 – Resultado de DMA para o compósito U-3 não-curado.

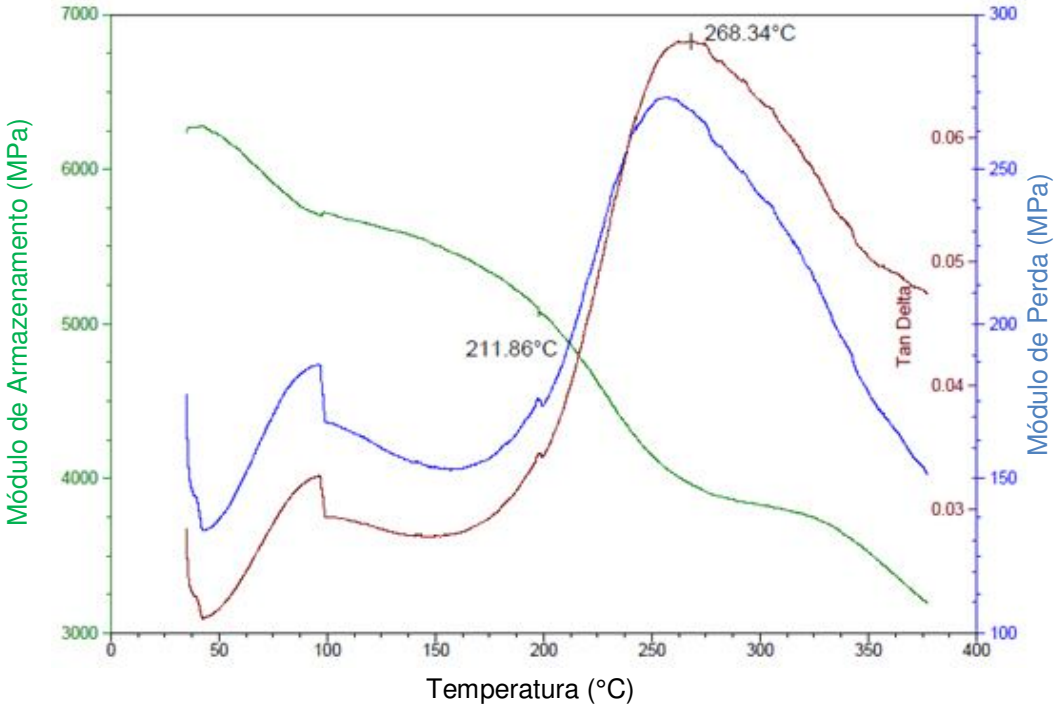


Figura 25 – Resultado de DMA para o compósito U-3 curado.

Torna-se evidente também a relação entre a cura do material e a resistência à mudança do comportamento elástico. Quanto maior o grau de cura, mais rígido se torna o

material e mais difícil a transição a um estado mais elástico. A Figura 26 mostra o incremento no valor da temperatura do pico de *tan δ* do compósito antes e após a cura.

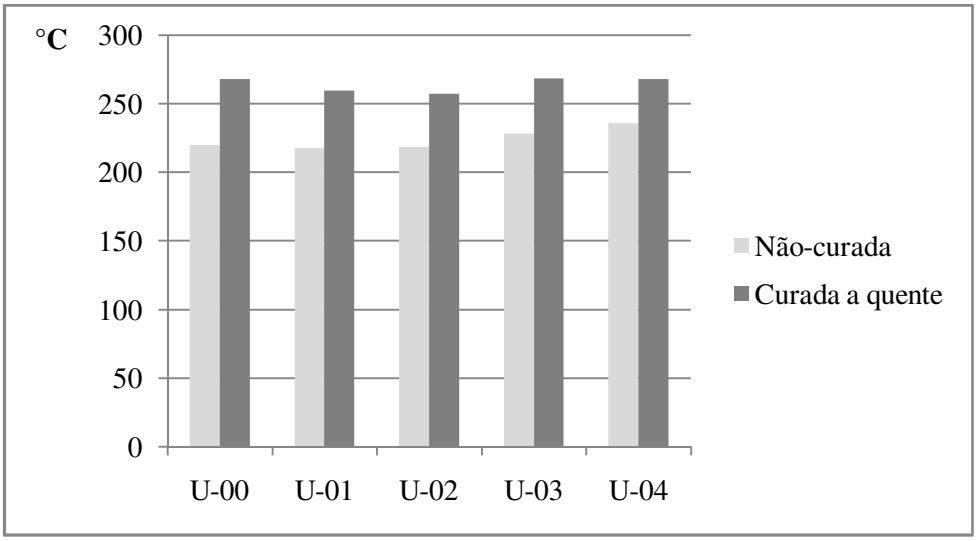


Figura 26 - Incremento do valor da temperatura de *tan δ* dos compósitos não-curados e curados.

Os resultados também mostram um alto valor do módulo de armazenamento que, ao aumentar a temperatura, acaba por diminuir. Essa energia é cedida durante a fricção para vencer o atrito interno do compósito, reduzindo a atuação da componente viscosa do polímero, permitindo assim uma maior mobilidade das cadeias poliméricas.

5.2.3 Ensaios de fricção – Ensaio Krauss

Os ensaios de fricção foram conduzidos no Laboratório Ferroviário do Departamento de Projeto Mecânico na Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP. Os resultados se apresentaram estáveis quanto ao coeficiente de atrito registrado pelo sistema, propiciando um cálculo confiável dos valores de coeficiente de atrito médio. Algumas variações ocorreram nas primeiras aplicações dos primeiros ciclos, porém é um acontecimento normal durante o total assentamento da pastilha.

Um resultado típico é apresentado na Figura 27, onde são verificados os coeficientes de atrito nas primeiras aplicações do sistema de frenagem nos 10 ciclos existentes na metodologia do ensaio Krauss. A partir dos valores de cada 1 s dos ciclos 3 e 5 ao 10 é feita uma média aritmética de onde é retirado o valor médio do coeficiente de atrito.

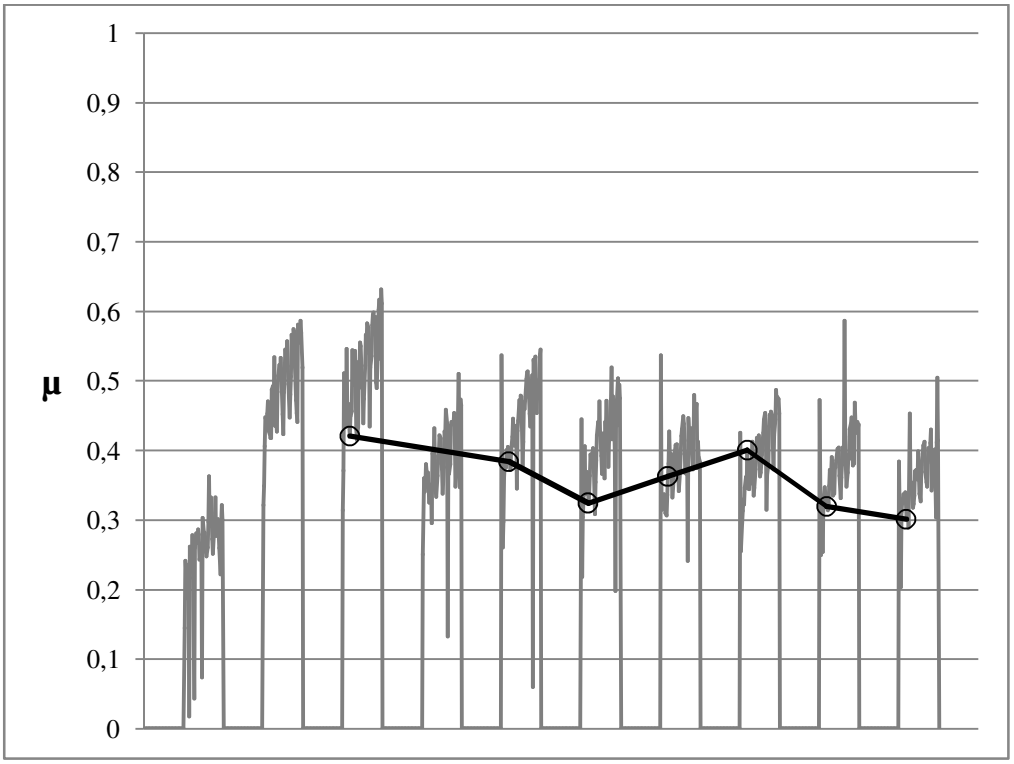


Figura 27 – Primeira aplicação do sistema de freios nos ciclos de 1 a 10 da pastilha U-2.

Agrupando os resultados para os compósitos com diferentes substituições de lignosulfonato, é possível verificar que existe certa regularidade quanto à faixa em que se encontram os resultados. Entretanto ocorre uma pequena queda no valor do coeficiente de atrito quanto maior o nível de substituição.

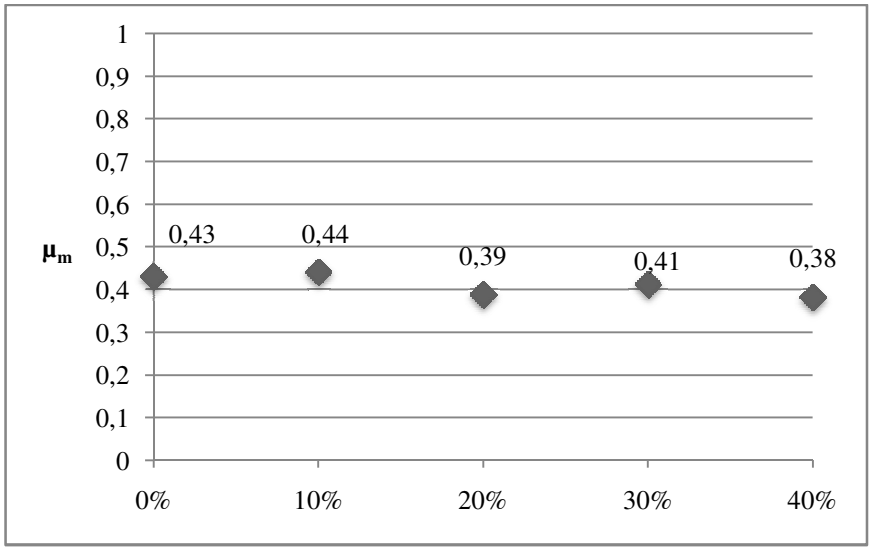


Figura 28 – Coeficiente de atrito para os compósitos com diferentes substituições de LS.

O trabalho realizado por Santos (2005) verificou que, para pastilhas comerciais, o coeficiente de atrito oscilou entre valores de 0,29 e 0,37. Os valores encontrados estão um pouco elevados, quando comparados a estes. Isso se deve à grande quantidade de carga mineral utilizada na confecção da pastilha, tornando-a mais dura e abrasiva. Isso não impediria da sua utilização em veículos de passeio e, não obstante, essa formulação poderia ser utilizada em camionetas e veículos um pouco mais pesados.

Outro aspecto relativo à grande quantidade de carga mineral é a temperatura máxima atingida durante os ciclos de frenagem. Por se tratar de um material com pouca condutividade térmica, a pastilha acaba sofrendo um maior aquecimento durante os ciclos de frenagem, atingindo temperaturas superiores a 300°C com muita facilidade, chegando a 500°C nas últimas aplicações do sistema de freio, como visto no gráfico da Figura 29. Uma alternativa para contornar este problema seria a substituição de barita (carga mineral) por grafite (lubrificante).

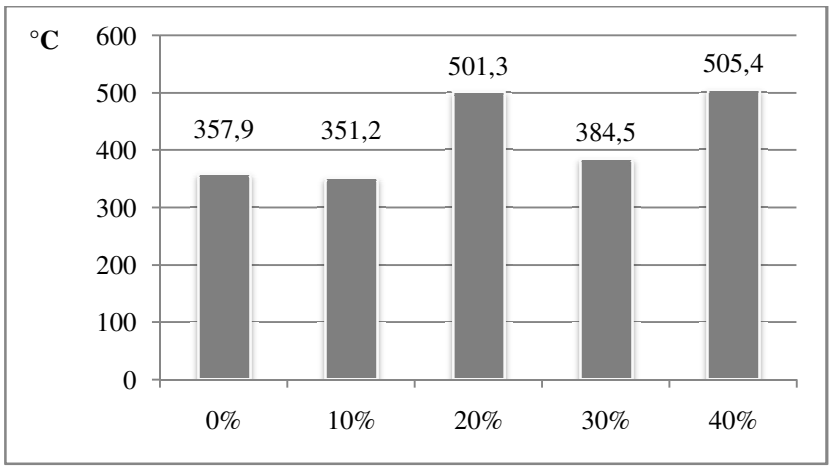


Figura 29 – Temperatura máxima apresentada nos ensaios de fricção conforme teor de substituição de resina fenólica por lignosulfonato.

O aumento de temperatura no ensaio de fricção faz com que o comportamento viscoelástico da matriz influa no coeficiente de fricção. As cadeias poliméricas ganham mobilidade e aumentam o coeficiente de fricção devido à melhor aderência ao disco de freio. Isto pode ser verificado comparando-se as aplicações 1 e 5, que possuem temperaturas médias de ensaio na ordem de 100°C e 230°C, respectivamente e diferentes valores do coeficiente de atrito (ver Figura 30 e Figura 31).

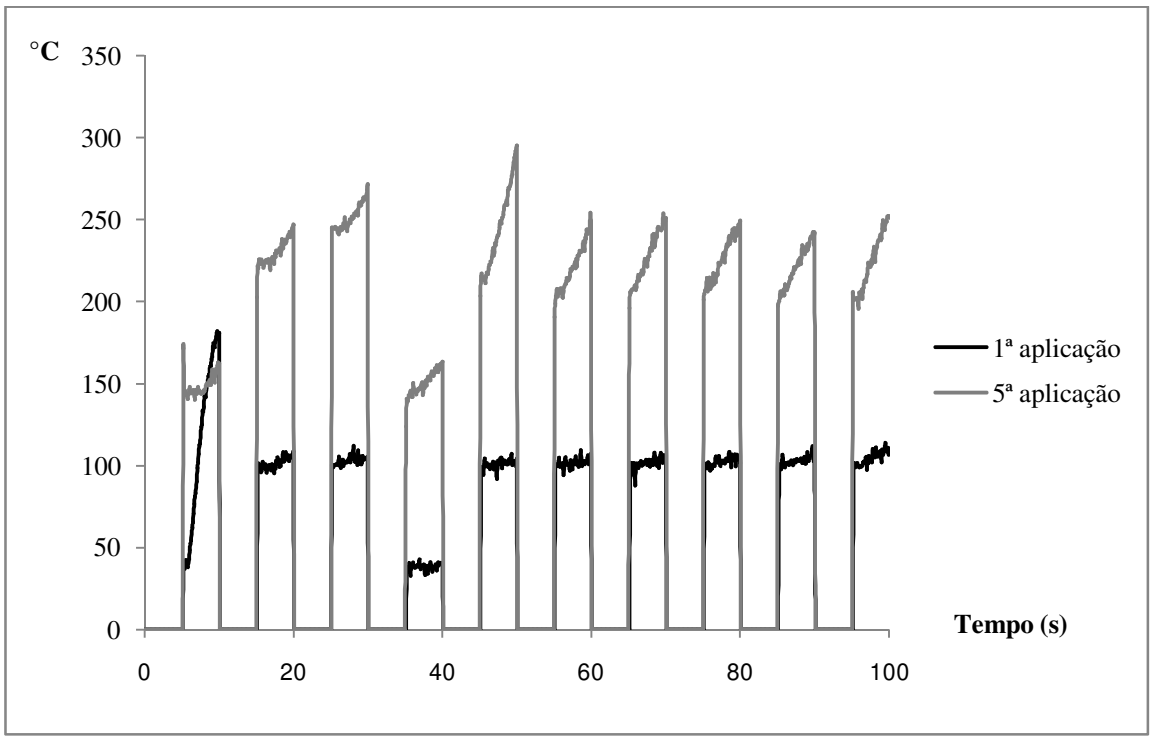


Figura 30 – Temperaturas de ensaio da 1ª e 5ª aplicação para a pastilha U-4.

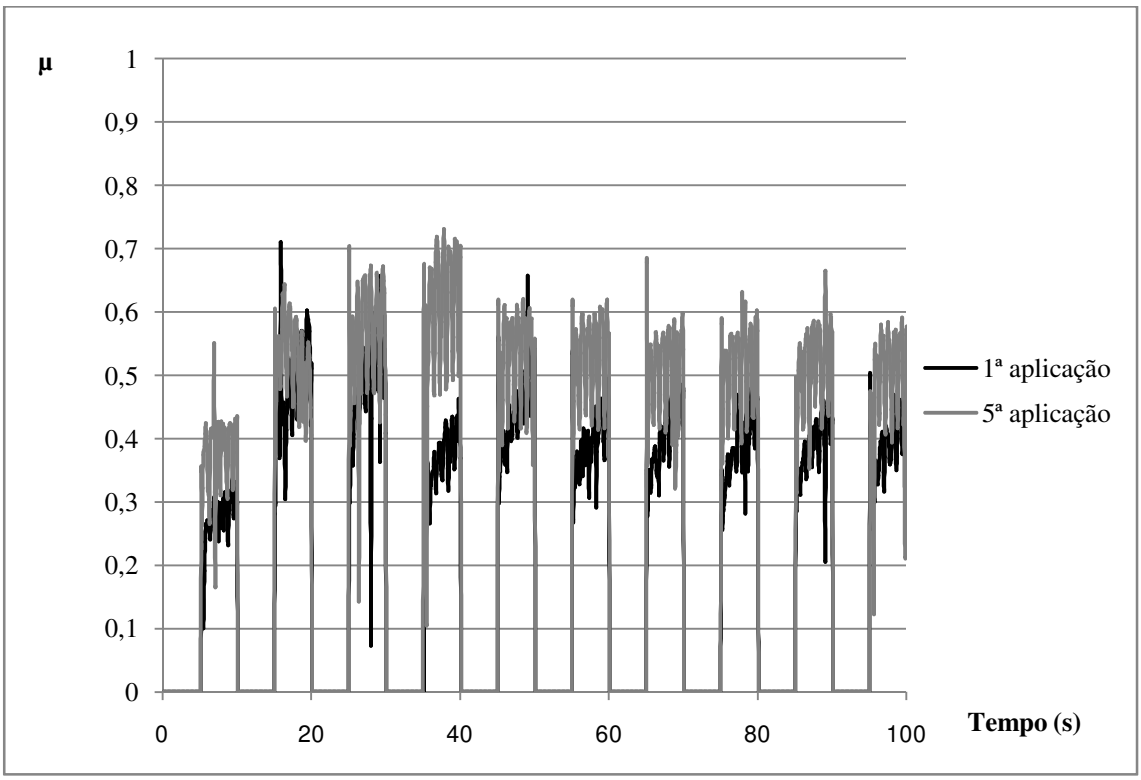


Figura 31 – Coeficiente de atrito da 1ª e 5ª aplicação para a pastilha U-4.

Quanto ao desgaste, foi possível verificar que a pastilha fabricada com 30% de substituição apresentou melhores resultados, tanto no desgaste mássico quanto no dimensional, comprovando a melhor estabilidade da resina obtida.

Houve poucas discrepâncias quanto ao desgaste mássico, observado na Figura 32. Todas as pastilhas apresentaram desgaste médio entre 2 e 2,5 g de sua massa total. O alcance de temperaturas elevadas para as pastilhas com 20, 30 e 40% de substituição também se reflete na estrutura do compósito.

A barita quando aquecida a altas temperaturas na presença de ar provoca a formação de dióxido de bário, o qual é precursor da formação de radicais livres. Estes, combinados com a resina fenólica, se transformam em peróxidos aromáticos que aumentam a rigidez do material, pela formação de reticulações e ramificações na resina termofixa (ÁGUILA, 1999).

O efeito desse aumento de rigidez é mais perceptível no desgaste dimensional, visto na Figura 33, onde se percebe menor desgaste nas pastilhas que sofrem maiores aquecimentos.

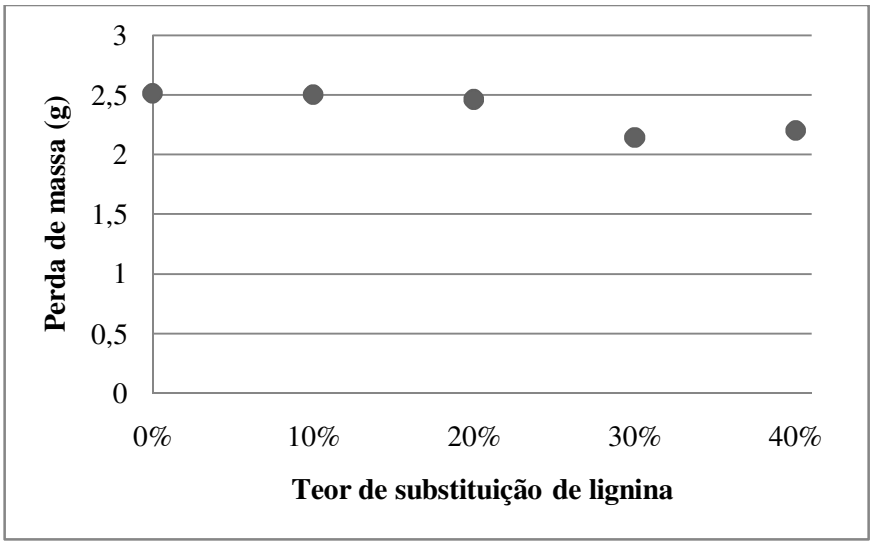


Figura 32 – Desgaste mássico das pastilhas de freio.

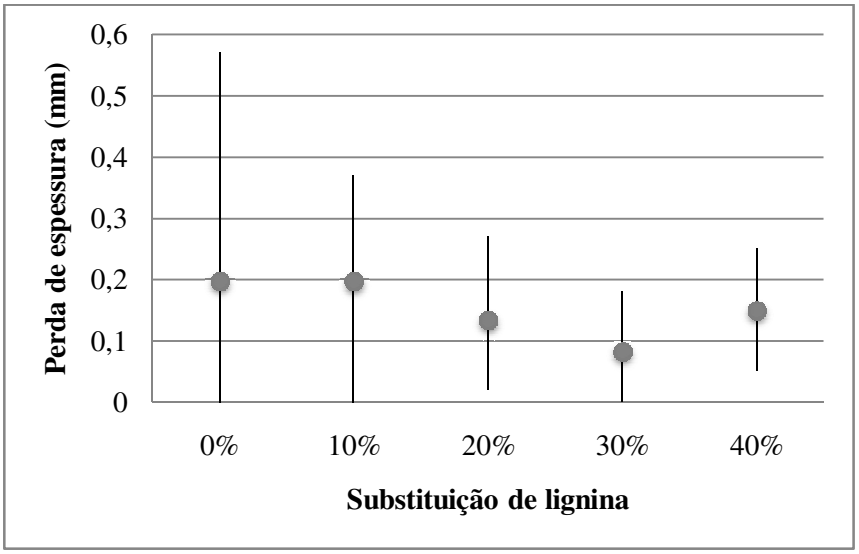


Figura 33 – Desgaste dimensional das pastilhas de freio.

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias resultantes deste ensaio revelam a superfície da pastilha após ensaio de frenagem e o interior do compósito. Nota-se nas micrografias da Figura 34 a Figura 36 que as superfícies não apresentam ótima homogeneidade, porém, segundo Mutlu et al. (2006) este é um resultado verificado por outros autores.

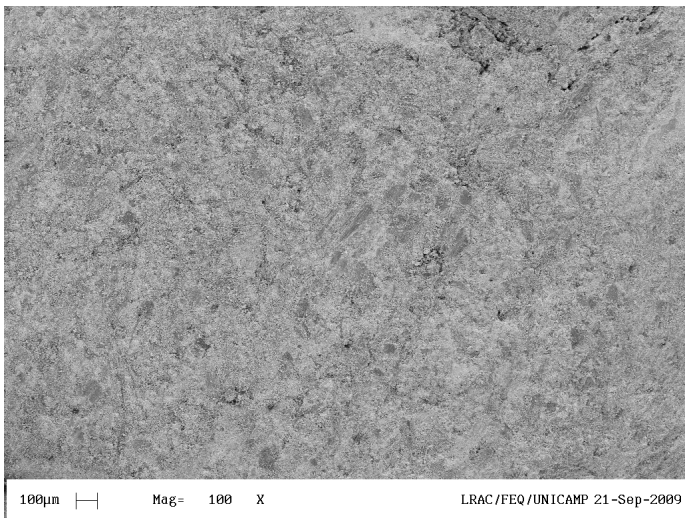


Figura 34 – Micrografia da superfície da pastilha U-0 – Ampliação: 100x.

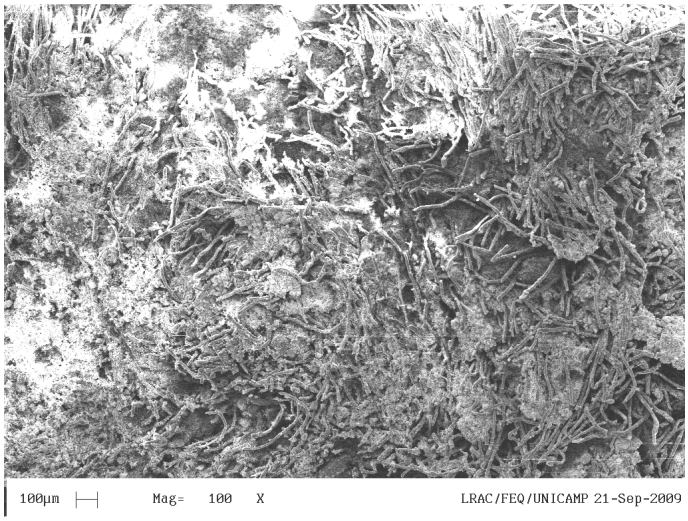


Figura 35 – Micrografia da superfície da pastilha U-2 – Ampliação: 100x.

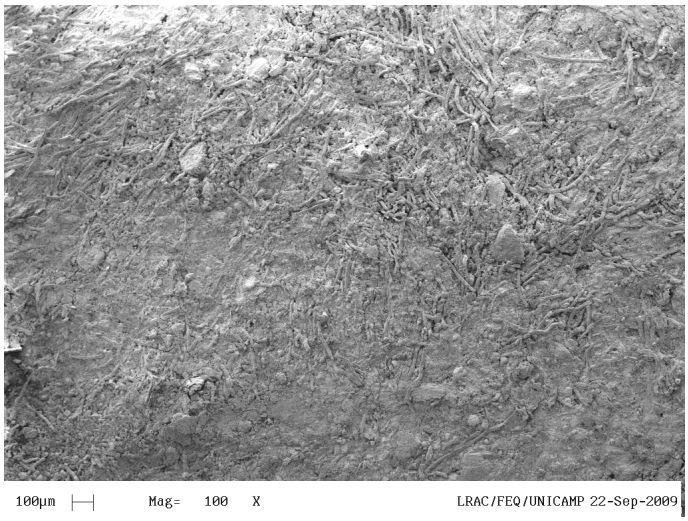


Figura 36 – Micrografia da superfície da pastilha U-4 – Ampliação: 100x.

A estrutura interna da pastilha revela uma boa interação entre fibra e resina (Figura 37). Não foi possível realizar a fratura com nitrogênio líquido porque as fibras ainda se mostravam pouco quebradiças. Caso a fibra tivesse pouca compatibilidade com a resina, haveria alguns orifícios na interface que facilitariam a retirada da fibra.

A observação das matrizes do compósito através do microscópio eletrônico apresentou a maneira irregular das mesmas, independente da quantidade de resina fenólica substituída conforme visto da Figura 38 até a Figura 42.

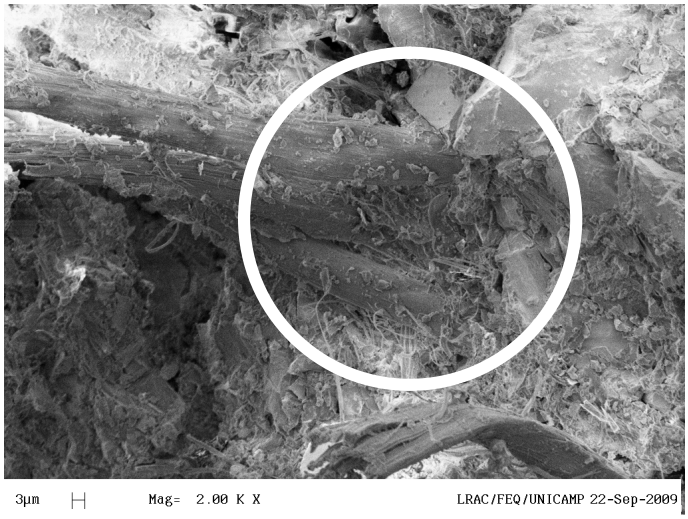


Figura 37 – Interação da matriz/fibra da pastilha U-1– Ampliação: 2.000x.

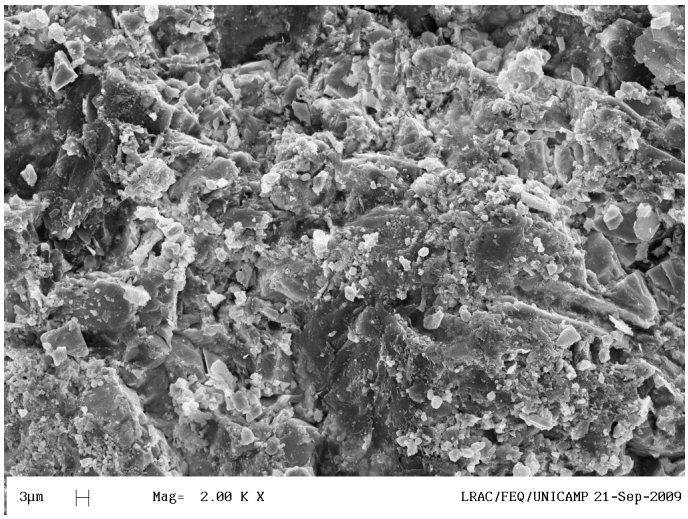


Figura 38 – Micrografia da superfície da pastilha U-0 – Ampliação: 2.000x.

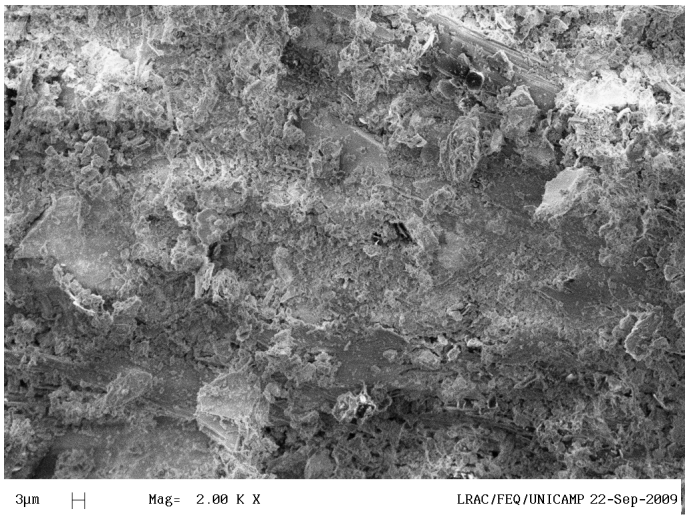


Figura 39 – Micrografia da superfície da pastilha U-1 – Ampliação: 2.000x.

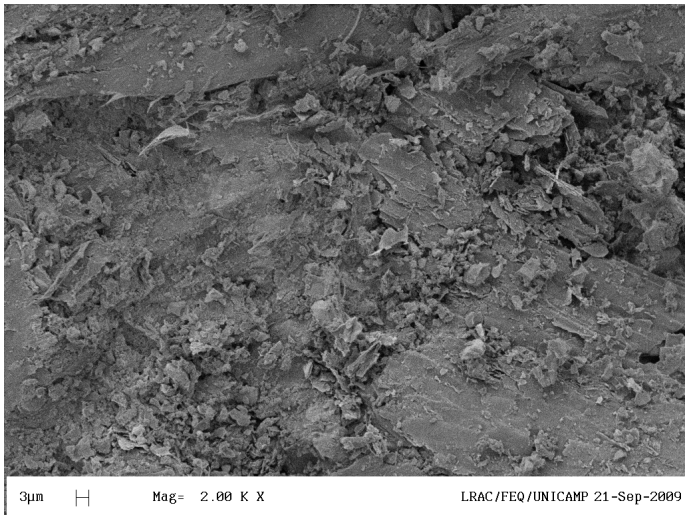


Figura 40 – Micrografia da superfície da pastilha U-2 – Ampliação: 2.000x.

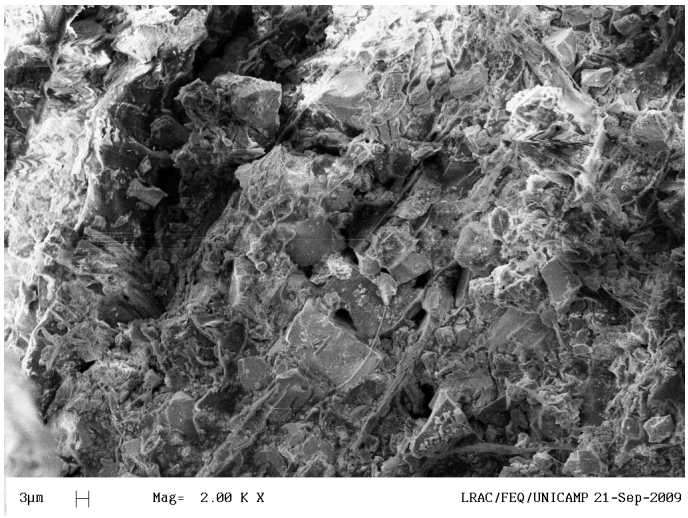


Figura 41 – Micrografia da superfície da pastilha U-3 – Ampliação: 2.000x.

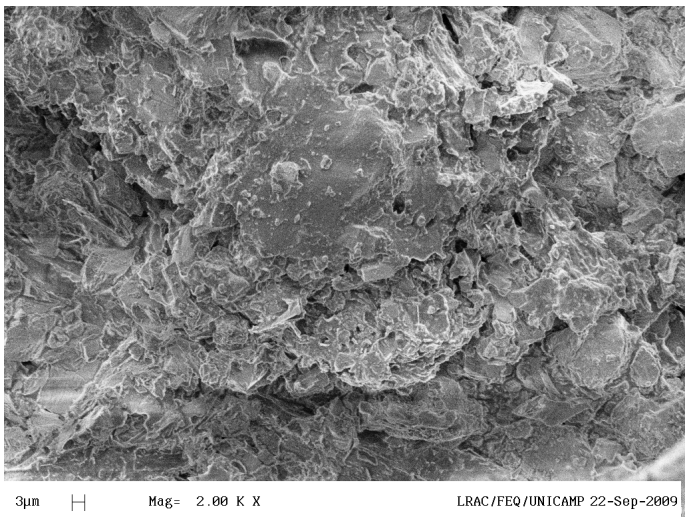


Figura 42 – Micrografia da superfície da pastilha U-4 – Ampliação: 2.000x.

5.2.5 Espectroscopia de Dispersão de Energia

Procurou-se identificar a composição química da superfície desses compósitos para relacionar com os resultados de outros experimentos. Um espectro típico de EDS é apresentado na Figura 43 e refere-se à amostra sem presença de lignosulfonato de amônio em sua composição, com a posterior tabela da composição química gerada pelo equipamento (Tabela 15).

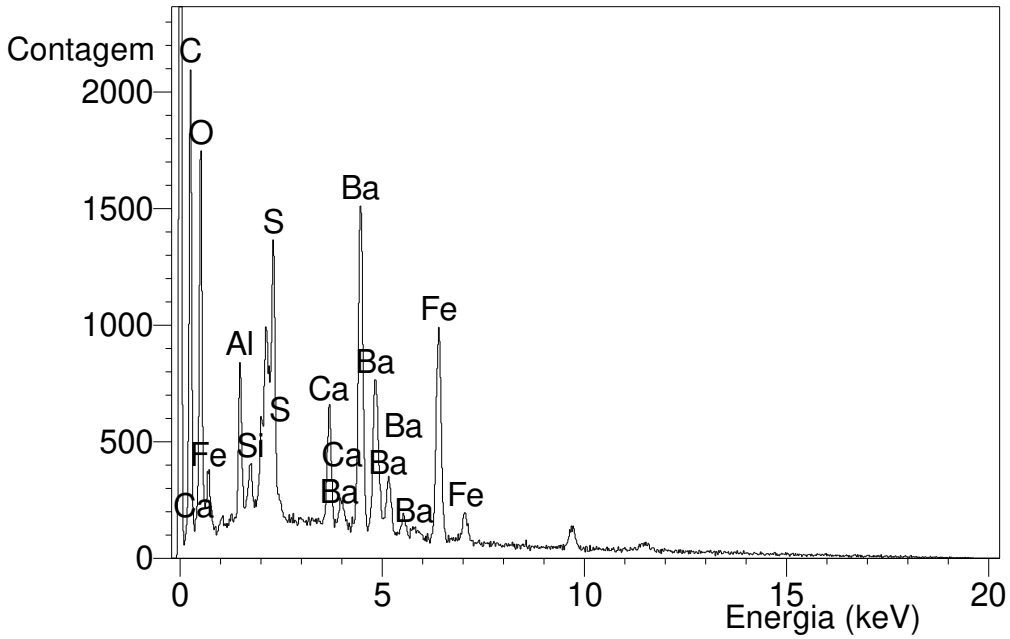


Figura 43 – Espectro de identificação dos elementos por EDS para a amostra U-0.

Tabela 15 – Composição química da superfície do compósito U-0.

Elemento	% Elementar	% Atômica
Al	5,94	14,18
Si	3,77	8,65
S	6,91	13,89
K	0,25	0,41
Ca	5,45	8,76
Fe	25,78	29,75
Ba	51,90	24,36

O equipamento consegue identificar componentes presentes na estrutura química do compósito, sendo que a barita se apresenta com muita evidência, assim como uma quantidade considerável de ferro proveniente do disco de freio, comprovando o efeito abrasivo da pastilha de freio frente à aplicação de freios.

Um espectro da pastilha confeccionada com substituição de 30% é visto na Figura 44, onde sua composição química é dada na Tabela 16.

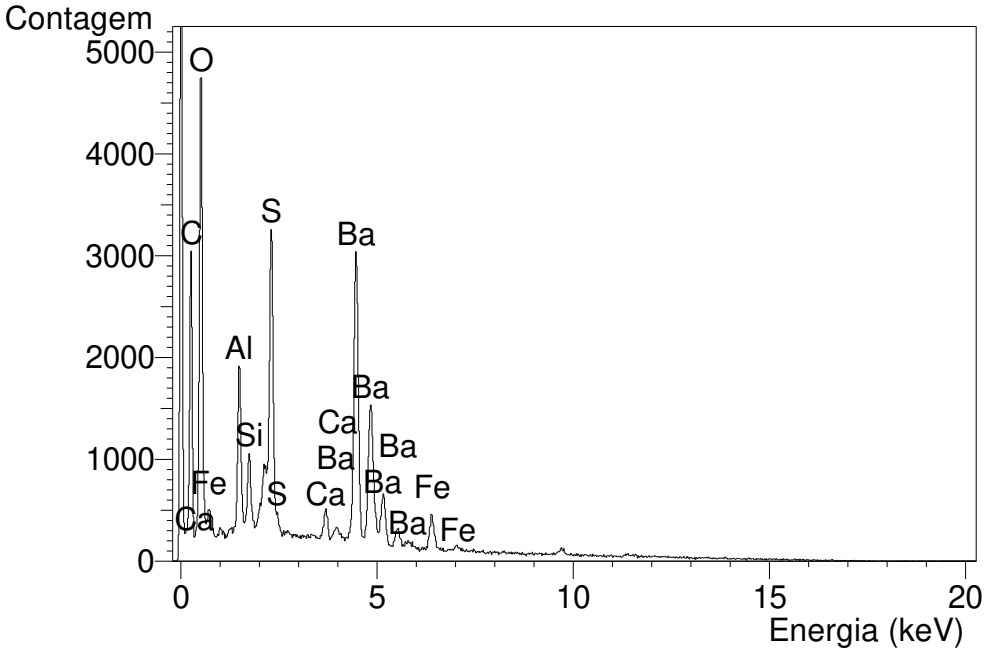


Figura 44 – Espectro de identificação dos elementos por EDS para a amostra U-3.

Tabela 16 – Composição química da superfície do compósito U-3.

Elemento	% Elementar	% Atômica
Al	9,58	22,34
Si	4,12	9,24
S	13,42	26,37
Na	1,34	3,68
Ca	1,74	2,73
Fe	5,34	6,02
Ba	64,47	29,58

Verificou-se um aumento esperado na quantidade de átomos de enxofre com a adição dos grupos SO_3^- presentes no lignosulfonato de amônio. A contribuição dos átomos de enxofre para a pastilha de referência seguramente são provenientes da barita ($BaSO_4$), pois a composição elementar apresenta um valor próximo à quantidade mássica adicionada à pastilha de freio.

O alumínio presente está na forma de alumina e o ferro identificado é proveniente da composição do disco de freio, na forma de metal e óxido, que passa para a pastilha por causa da abrasividade do material. Os componentes de potássio e sódio são considerados impurezas decorrentes do processo de fabricação dos compósitos.

Os átomos de carbono e oxigênio são identificados, obviamente. Porém é impossível determiná-los de forma quantitativa, pois estão susceptíveis a erros de medição pelo equipamento. Os produtos da reação na interface de fricção são compostos de produtos derivados do carbono, constituintes que não reagiram e óxidos provenientes dos materiais metálicos do disco de freio (KIM, JANG, 2000).

5.2.6 Considerações finais

Os resultados serviram para mostrar com êxito o bom desempenho do material desenvolvido. Na caracterização estrutural do lignosulfonato foi possível verificar a sua estrutura química típica deste tipo de material, com presença de ligações C–S específica do grupo sulfato ligada à cadeia polimérica.

A estabilidade térmica vista pelo TGA mostrou que as resinas com teores de lignina possuem menor resistência térmica quanto comparada à resina fenol-formaldeído pura, que apresenta um pico de degradação térmica muito bem definido na faixa dos 400°C.

A temperatura mínima para ocorrer a reticulação completa da resina é de aproximadamente 175°C, sendo que deve ser conduzida lentamente para possibilitar a saída de água e de outras moléculas formadas durante a reação de reticulação.

Quanto à caracterização do material compósito foi possível verificar as características mais importantes relacionadas ao desempenho dos mesmos. O método de ângulo de contato mostrou um aumento da hidrofilicidade do material com o aumento de lignina na pastilha. Esse aumento não acontece de forma linear e indica que existe um ponto ótimo de incorporação de lignina na matriz fenólica.

Os ensaios de Krauss resultaram coeficientes de atrito médio próximos de 0,4, os quais estão dentro de uma faixa considerada ideal para utilização em veículos automotivos. Os desgastes, tanto mássico quanto dimensional, foram baixos e também considerados normais.

Os resultados de DMA indicam que os materiais quem compõem a pastilha não possuem tanta influência na reação de cura do compósito. Apesar disso, revelou que a temperatura possui grande influência no processo de frenagem, sendo que o aumento da temperatura faz com que aumente o valor do coeficiente de atrito.

As imagens da superfície do compósito não mostram diferenças muito significativas, porém é possível observar a boa compatibilidade entre a fibra de aramida e a matriz polimérica. Essa interação é proveniente das ligações de hidrogênio possibilitadas pela composição molecular destes componentes.

Os ensaios de fricção acabam por depositar uma quantidade considerável de metal proveniente do disco de freio, verificado através da espectroscopia de dispersão de energia. É um resultado esperado, já que existe uma grande quantidade de material abrasivo presente no compósito.

6 CONCLUSÕES

Pela análise térmica se percebeu que a estabilidade térmica das misturas é menor do que com a resina pura, sendo que as resinas possuem comportamento semelhante. As substituições dos teores de 20 e 30% se mostraram mais estáveis a altas temperaturas. Foi verificada a necessidade de maior energia de pós-cura para composições com maior teor de lignina, apesar do comportamento da cura das resinas não ser linear.

O aumento no teor de lignosulfonato produz um compósito com caráter mais hidrofílico devido à presença de grupos polares contendo enxofre na sua superfície.

Os coeficientes de atrito médio se mantiveram estáveis para as composições estudadas dentro de uma faixa próxima a $\mu_m = 0,4$, com poucas variações em função da adição de lignosulfonato na matriz do compósito.

A substituição de 30% promove a formação de uma resina que exibe melhores resultados quanto ao desgaste mássico e dimensional do compósito produzido comparado com as outras substituições.

Foram observadas temperaturas elevadas, próximas de 500°C, proveniente da grande concentração de barita na confecção da pastilha. O aumento de temperatura no ensaio de fricção faz com que as cadeias poliméricas ganhem mobilidade e aumentem o coeficiente de fricção devido à melhor aderência ao disco de freio.

Os compósitos apresentaram estrutura heterogênea vistos em microscopia eletrônica devido à dificuldade de mistura e dispersão das fibras na formação do *pre-preg*.

Os resultados demonstram que é possível utilizar o lignosulfonato de amônio com teores de até 40% em substituição à resina fenol-formaldeído novolaca na fabricação de pastilhas de freio automotivas. Junto a tudo isso, é importante ressaltar novamente que a substituição da resina fenol-formaldeído é feita por um material mais barato e proveniente de fonte renovável, o que torna ainda mais interessante sua utilização na confecção de pastilhas de freio.

7 TRABALHOS FUTUROS E SUGESTÕES

Estudar uma formulação com mais componentes para criar uma alternativa mais competitiva para as pastilhas disponíveis no mercado atual.

Substituição da carga mineral (barita) por lubrificante sólido (grafite) para melhorar a troca térmica das pastilhas e diminuir o coeficiente de atrito médio.

Modificação química da lignina para criar grupos reativos que melhoram a estabilidade térmica da resina termofixa pela criação de ligações covalentes entre a resina novolaca e a lignina.

Compor um material com a lignina modificada empregando a mesma composição para fins de comparação.

Substituição de outros componentes da pastilha de freio por materiais de fonte renovável, como a utilização de fibras naturais.

Desenvolver um modelo matemático do desgaste e do coeficiente de fricção e leis de misturas para formulações de compósitos multi-componentes.

BIBLIOGRAFIA

ÁGUILA, Z. J. *Formulação de compósitos reforçados com fibras de PANOX e polpa de aramida utilizados em materiais de fricção.* Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 123 p. Dissertação (Mestrado).

ALONSO, M. V., OLIET, M., PÉREZ, J. M., RODRÍGUEZ, F., ECHEVERRÍA, J. Determination of curing kinetic parameters of lignin-phenol-formaldehyde resol resins by several dynamic differential scanning calorimetry methods. *Thermochimica Acta*, n.419, p.161-167, 2004.

ALCELL TECHNOLOGIES INC., Montreal, Québec, Nicholas John Nehez. *Lignin-based friction material*. WO 97/14747 PCT95/US95/13286. April 24,1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *D 4473 – 08:* Standard Test Method for Plastics: Dynamical Mechanical Properties: Cure Behaviour. West Conshohocken, 2008. 5p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *D 7028*: Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA Tg) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis. West Conshohocken, 2007. 14p.

AMICO, S. C. *Desenvolvimento de compósitos com fibras de PAN oxidada para utilização em freios automotivos.* Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 101p. Dissertação (Mestrado).

ASHBEE, K. *Fundamental Principles of Fiber Reinforced Composites*. Basel: Technomic Publishing Company. USA, 1993, 417p.

ASHBY, M., SHERCLIFF, H., CEBON, D. *Materials – Engineering, Science, Processing and Design*. Cambridge: Butherworth-Heinemann, Elsevier. UK, 2007. First Edition, 514p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR MB912: Verificação das características de fricção e desgaste das guarnições de freios a disco - Ensaio Krauss. Rio de Janeiro, 1978. 11p.

BENAR, P. *Ligninas acetosolv e formacell de eucalipto e de bagaço de cana: isolamento, fracionamento, caracterização e uso como componente de resinas fenólicas do tipo resol*. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 129 p. Tese (Doutorado).

BIJWE, J. Composites as friction materials: recent developments in non-asbestos fiber reinforced friction materials – a review. *Polymer composites*, vol. 18, n. 3, p. 378-396, 1997.

BLAU, P. J. Compositions, Functions, and Testing of Friction Brake Materials and Their Additives. Oak Ridge: Metals and Ceramic Division, Oak Ridge National Laboratory – Prepared for U.S. Department of Energy, 2001, 29p.

BRUNDLE, C. R., EVANS C. A., WILSON, S. *Encyclopedia of Materials Characterization: surfaces, interfaces, thin films*. Butterworth Heinemann. USA. 1992. 751p.

CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering – An introduction*. York: John Wiley and Sons Inc. USA, 7th Ed, 2007, 975p.

CANEVAROLO JR., S. V. *Ciência dos Polímeros*. Artliber Editora. São Paulo. 2006. 2ª Ed, 280p.

CAMARGO, F. A. *Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de poli(3-hidroxibutirato-co-valerato)/(PHBV) com lignina de bagaço de cana de açúcar*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 115 p. Dissertação (Mestrado).

CHIANG, V. L. From rags to riches. *Nature Biotechnology*, n.20, p.557-558, june 2002.

CUEVA, E. G., SINATORA, A., GUESSER, W. L., TSCHIPTSCHIN, A. P. Desgaste de ferros fundidos usados em discos de freio de veículos automotores. In: IX INTERNATIONAL MOBILITY TECHNOLOGY CONFERENCE & EXHIBIT SAE BRASIL, 2000, São Paulo. *Proceedings* SAE Technical Papers Series, 2000, 2000-01-3252.

DUPONT. *Technical Guide – Kevlar ® Aramid Fiber*. USA, H-77848 4/00. 32p. Disponível em: <http://www.dupont.com>. Acesso em: 25 junho 2009.

FRIEDRICH, K. *Composite Materials Series – Friction and wear os polymer composites*. Vol. 1. *Reading*: *Horst Czichos*, 1986. Cap. 1: *Introduction to Friction and Wear*, p.1-23.

GARSHIN, A. P., KULIK, V. I., NILOV, A. S. Braking friction materials based on fiber-reinforced composites with carbon and ceramic matrices. *Novye Ogneupory*, n. 9, p. 54-60, 2008.

GEORGIA PACIFIC RESINS INC., Georgia. *Lignin modified phenol-formaldehyde resins*. Glen A. Doering. US 2081495. June 15, 1999.

GEORGIA-PACIFIC CORP. Portland. *Plywood process and product wherein the adhesive comprises a lignosulfonato-phenol-formaldehyde reaction products*. Charles H. Ludwig, Albert W. Stout. US 3658638. April 25, 1972.

GINDL, M., SINN, G., GINDL, W., REITERER, A., TSCHEGG, S. A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. *Colloids and Surfaces – A: Physicochemical and Engineering Aspects*, n. 181, p. 279-287, 2001.

GLAZER, A. N.; NIKAIDO, H. *Microbial biotechnology: fundamentals of appliedmicrobiology*. 2nd edition. Cambridge University Press .USA, 2007, 554p.

GURUNATH, P. V., BIJWE, J. Friction and wear studies on brake-pad materials based on newly developed resin. *Wear*, n.263, p.1212-1219, 2006.

HONG, U. S., JUNG, S. L., CHO, M. H., KIM, S. J., JANG, H. Wear mechanisms of multiphase friction materials with different phenolic resin matrices. *Wear*, n. 266, p. 739-744, 2009.

KHAN, M. A., ASHRAF, S. M. Studies on thermal characterization of lignin. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, n.89, p.993-1000, 2007.

KIM, S. J., JANG, H. Friction and wear of friction materials containing two different phenolic resins reinforced with aramid pulp. *Tribology International*, n.33, p.477-484, 2000.

LEE, J. D. *Concise Inorganic Chemistry*. London: Chapman & Hall. UK, 4th edition, 1991, 1032p.

LIMPERT, R. *Brake design and safety*. Warrendale: SAE International. USA, 2nd edition, 1999, 523p.

LORA, J. H., GLASSER, W. G. Recent Industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. *Journal of Polymers and the Environment*, n.10, p.39-48, 2002.

MACNAUGHTAN, M. *Cast iron brake discs – a brief history of their development and metallurgy*. Technical Report. FOUNDRYMAN, p. 321-324, 1998.

MALUF, O., SPINELLI, D., ANGELONI, M., BOSE, W. W., GUALBERTO, R. Discos de freio automotivos: aspectos históricos e tecnológicos. In: PUBLICAÇÕES

INSTITUCIONAIS DA UNIVERSIDADE ANHANGUERA, 2007, São Paulo. *Proceedings* Anuário de Produção Acadêmica Docente 2007. p. 143-153.

MARK, J. E. *Polymer Data Handbook*. New York: Oxford University Press. USA, 1999. 1012p.

MATUANA, L. M., RIEDL, B., BARRY, A. O. MATUANA, L. M.; RIEDL, B.; BARRY, A. O. Caracterisation cinetique par analyse enthalpique differencielle des resines phenol-formaldehyde a base de lignosulfonates. *European Polymer Journal*, n.29, p.483-490, juillet 1992.

MATSUSHIDA, Y., WADA, S., FUKUSHIMA, K., YASUDA, S. Surface characteristics of phenol-formaldehyde-lignin resin determined by contact angle measurement and inverse gas chromatography. *Industrial Crops and Products*, n. 23, p.115-121, 2006.

MENETRIER, A. R. *Estudo de variáveis de composição e processo para controle da compressibilidade*. Caxias do Sul: Programa de Mestrado em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, 2006. 106 p. Dissertação (Mestrado).

MUTLU, I., ELDOGAN, O.; FINDIK, F. Tribological properties of some phenolic composites suggested for automotive brakes. *Tribology International*, n.39, p. 317-325, 2006.

NICHOLSON, G. *Facts about friction*. P&W PriceEnterprise. USA, 2005, 244p.

ODIAN, G. *Principles of Polymerization*. New York: Wiley Interscience. USA, 2004, 4th edition, 839p.

PARK, Y.; DOHERTY, W. O. S.; HALLEY, P. J. Developing lignin-based resin coatings and composites. *Industrial Crops and Products*, n.27, p.163-167, 2008.

PÉREZ, J. M.; RODRÍGUEZ, F.; ALONSO, OLIET, M.; M. V.; ECHEVERRÍA, J. M. Characterization of a novolac resin substituting phenol by ammonium lignosulfonate as filler or extender. *BioResources*, n.2(2), p.270-283, 2007.

PÉREZ, T. G. *Ativação de filme de hexametildisiloxano com o uso de plasma de baixa pressão e radiação UV*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 86 p. Dissertação (Mestrado).

PIZZI, A. (Editor) *Wood Adhesives Chemistry and Technology*. Vol. 2. New York and Basel: Marcel Drekker, Inc. USA, 1989, 416p.

PUCRS. *Formaldeído.* Reação de formação da resina fenol-formaldeído. Disponível em: <http://www.pucrs.br/quimica/professores/arigony/formaldeido.html>. Acesso em: 15 junho 2009.

RABINOWICZ, E. *Friction and wear of materials*. New York: John Wiley and Sons Inc. USA, 1965, 244p.

RAZERA, I. A. T.. *Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica.* São Carlos: Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2006. 189 p. Tese (Doutorado).

ROSEN, S. L. *Fundamental Principles of Polymeric Materials*. John Wiley & Sons, Inc. USA, 1993, 409p.

SANTOS, A. H. C. *Avaliação do Desempenho de Pastilhas Automobilísticas Nacionais.* Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 157 p. Dissertação (Mestrado).

SARKANEN, V., LUDWIG, C. H. *Lignin: occurence, formation, structure and reactions*. Wiley Interscience. Canada, 1971.

SOFGE, E. A car made out of what? *MSN Autos*. Disponível em < http://editorial.autos.msn.com/article.aspx?cp-documentid=1057565>. Acesso em: 10 de junho de 2009.

STAMM, M. *Polymer surfaces and interfaces – Characterization, modification and applications*. Dresden: Springer. USA, 2008, 336p.

STEWART, D. Lignin as base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Industrial Crops and Products*, n. 27, p. 202-207, 2008.

TEJADO, A., PEÑA, C., LABIDI, J., ECHEVERRIA, J. M., MONDRAGON, I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technology*, n.98, p.1655-1663, july 2007.

THE BENDIX CORPORATION. Southfield, Mich. *Lignin modified friction material*. Michael G. Jacko, Robert F. Gager. US 4239666. December 16, 1980.

THE PERMAFUSE CORPORATION. New York. Sydney G. Tilden, Stewart Manor. *Method of making and bonding brake friction material to a break shoe*. US 2646377. July 21, 1953.

XIN, X., XU, C. G., QING, L. F. Friction Properties of sisal fiber reinforced resin brake composites. *Wear*, n. 262, p. 736-741, 2007.