

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA-UFSC
CENTRO TECNOLÓGICO-CTC
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA
DE ALIMENTOS-EQA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

**INCHAMENTO DE BORRACHAS VULCANIZADAS SOB A
AÇÃO DE SOLVENTES ORGÂNICOS**

Elaine Vosniak Takeshita

Florianópolis-SC, Dezembro de 2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA-UFSC
CENTRO TECNOLÓGICO-CTC
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA
DE ALIMENTOS-EQA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

INCHAMENTO DE BORRACHAS VULCANIZADAS SOB A
ACÃO DE SOLVENTES ORGÂNICOS

Tese de doutorado submetida ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química do Centro
Tecnológico da Universidade Federal de
Santa Catarina.

Elaine Vosniak Takeshita

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina Célia Reis Nunes

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Selene M. A. Guelli U. de Souza

Florianópolis-SC, Dezembro de 2010.

PROPRIEDADES DE BORRACHAS VULCANIZADAS SOB A
AÇÃO DE SOLVENTES ORGÂNICOS

por

Elaine Vosniak Takeshita

Tese de doutorado em Engenharia Química, área de concentração
Processos Químicos e Biotecnológicos, submetida e aprovada na sua
forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson
de Souza

Orientador

Prof^a Dr^a. Regina Célia Reis
Nunes

Co-orientadora

Co-orientadora: Prof^a Dr^a. Selene M. A. Guelli U. de Souza

Coordenador do CPGENQ: Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto

Banca Examinadora

Prof^o Dr^o Ayres Ferreira Morgado – UFSC

Prof^o Dr^o José Luiz Lino Trochmam – Unicamp

Prof^o Dr^o Erasmo Mancusi – Università Del Sannio (Itália)

Prof^o Dr^o Eduardo A. B. da Silva – Universidade do Porto (Portugal)

Prof^a Dr^a Cidália Botelho – Universidade do Porto (Portugal)

Florianópolis-SC, Dezembro de 2010.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me trazer até aqui, pois não foi nada fácil, muitas foram as dificuldades.

À Universidade Federal de Santa Catarina, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e ao Departamento de Engenharia Química, onde me graduei como Engenheira Química.

Ao PRH09 da ANP, pela concessão desta bolsa, sem a qual não teria sido possível realizar este trabalho.

À Professora Selene, pela amizade e por acreditar em minha capacidade. Ao professor Antônio Augusto, pela oportunidade de realizar e por sua orientação.

À professora Regina Célia da UFRJ pela incansável boa vontade em me ajudar.

Agradeço aos meus pais pela educação, incentivo e amor; devo este trabalho e a minha caminhada até aqui a eles.

Obrigada ao amor de minha vida, Ricardo, pelo carinho, atenção e amor, além dos muitos momentos de ajuda com o trabalho, colaborando com idéias brilhantes para problemas desafiadores.

À minha segunda família, Rezende, pelo amor e acolhida, sempre presentes em minha vida, participando e incentivando minhas conquistas na vida acadêmica.

Ao Felipe A. Piantola, bolsista de iniciação científica, pelo ótimo trabalho realizado, ajudando na coleta de dados experimentais e pela sempre grande boa vontade e disposição em ajudar.

A minha querida amiga Heloísa, pela amizade sincera de tantos anos.

A todos os meus amigos, pessoas queridas.

Agradeço a todos que colaboraram, técnica ou cientificamente, para a realização deste trabalho.

Agradeço por viver, nunca se sabe até onde se pode ir até chegar lá!

RESUMO

Neste trabalho foram investigadas as propriedades de borrachas vulcanizadas sob a ação de solventes adulterantes de gasolina tipo C. Esta pesquisa visou obter dados experimentais e análise de modelos para o estudo do fenômeno de inchamento de borrachas vulcanizadas quando em contato com solventes. O objetivo é obter uma nova metodologia de análise da qualidade da gasolina utilizando borrachas como sensores. O inchamento das borrachas mostrou experimentalmente depender e ser uma função do tempo de exposição ao solvente e da composição do solvente, tanto em termos de quais tipos de compostos estão presentes quanto da concentração destes. A sensibilidade do método e a aplicabilidade do método em tempos curtos de análise foram testadas realizando-se um planejamento experimental de mistura. Os componentes do planejamento são a % v/v de gasolina C, heptano e tolueno e a borracha SBR, analisando-se o inchamento mássico e volumétrico para os tempos de 5 e 15 min. A análise da variância revelou que o método é eficiente e que existe uma alteração bastante significativa dos inchamentos em função do teor de tolueno na mistura. Foi verificado que a magnitude dos valores de inchamento é maior em termos volumétricos do que em mássicos. Também foi feito um estudo da influência do tipo de solvente sobre os perfis de inchamento das borrachas neoprene, nitrílica, natural, SBR, SBR alim. e silicone. Os resultados obtidos com silicone em relação ao inchamento com etanol mostraram-se extremos ao apresentado pelos solventes heptano, gasolina C e tolueno, o que demonstrou que esta borracha apresenta grande capacidade para o seu uso como um meio de detecção de excesso de etanol na gasolina. Foram obtidas equações polinomiais do inchamento do silicone e do SBR em função do teor de etanol anidro na mistura com gasolina A. Através dos altos coeficientes de correlação linear obtidos verificou-se uma boa capacidade de predição do teor de etanol anidro na gasolina através das medidas de inchamento, revelando também que a metodologia proposta apresenta sensibilidade suficiente para a verificação da adulteração da gasolina com excesso de etanol.

ABSTRACT

In this work, we investigated the properties of vulcanized rubber under the action of adulterant solvents of gasoline type *C*. This research aimed to obtain experimental data and analysis models to study the phenomenon of swelling of vulcanized rubbers in contact with solvents. The purpose of this work is to obtain a new methodology for assessing the quality of the gasoline using rubber as sensors. The swelling of the rubbers showed experimentally to depend and be a function of time of exposure to solvent and solvent composition, both in terms of that type of compounds are present as their concentration. The sensitivity and the applicability of the method for short times of analysis were tested by performing an experimental design of mixture. The components of planning are the % v / v gasoline type *C*, heptane and toluene and SBR rubber, analyzing the mass and volumetric swelling for up to 5 and 15 min. The analysis of variance, backed by high values of R^2 -adjusted (higher than 0.98 and 0.97 for mass and volume swells, respectively), showed that the method is efficient and that there is a very significant change in the swelling mass and volume due to changes in the content of toluene in the mixture. It was found that the magnitude of the swelling values are larger in terms of volume than mass, which indicates that the accuracy of the data obtained on the basis of volume measurement is more appropriate to study. It was also studied the influence of solvent on the profiles of swelling with rubber neoprene, nitrile, natural, SBR, SBR food grade and silicon. The results obtained with silicon in relation to swelling with ethanol proved to be the extremes presented by the solvent heptane, toluene and gasoline type *C*, demonstrating that this rubber has a great capacity for its use as a means of detecting excessive ethanol in gasoline. Polynomial equations were obtained from swelling of the silicone and SBR as a function of content in the mixture of anhydrous ethanol with gasoline, resulting in a coefficient R^2 equal to 0.993. Through the high correlation coefficients obtained it was verified a good capability of predicting the content of anhydrous ethanol in gasoline by measuring the swelling, what also reveals that the proposed methodology was sufficiently sensitive to check the adulteration of gasoline with excessive ethanol.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	33
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	39
2.1	GASOLINA.....	39
2.1.1	Adulteração da Gasolina.....	40
2.1.2	Especificações da Gasolina Automotiva	42
2.1.3	Métodos Tradicionais de Detecção de Adulteração de Gasolina.....	44
2.2	ÁLCOOL ETÍLICO.....	47
2.3	SOLVENTES	48
2.4	POLÍMEROS	48
2.4.1	Classificação dos Polímeros	49
2.4.1.1	Massa Molecular de Polímeros	55
2.4.2	Elastômeros ou Borrachas	57
2.4.2.1	Formulação de Borrachas	58
2.4.2.2	Processos de Cura e de Vulcanização	60
2.4.2.3	Elastômeros Termorrígidos	63
2.5	DISSOLUÇÃO E INCHAMENTO DE POLÍMEROS.....	67
2.5.1	Aplicações dos Processos de Dissolução e Inchamento de Polímeros.....	67
2.5.2	Mecanismos de Inchamento e Dissolução de Polímeros....	69
2.5.3	Fatores que Afetam a Dissolução e o Inchamento de Polímeros.....	73
2.5.4	Técnicas Usadas para Estudar a Dissolução e Inchamento de Polímeros	79
2.5.5	Solubilidade de Polímeros e Parâmetros de Solubilidade ..	82
2.5.5.1	Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand (δ)	83
2.5.5.2	Parâmetros de Solubilidade de Hansen ($\delta_D, \delta_P, \delta_H$).....	86
2.5.5.3	Espaço de Solubilidade de Hansen.....	91
2.5.5.4	Parâmetro de Solubilidade de Flory-Huggins (χ).....	91

2.5.5.5	Teoria do Equilíbrio de Inchamento - Equação de Flory–Rehner	97
2.6	CONCEITOS ESTATÍSTICOS.....	99
2.6.1	Análise de Variância - ANOVA.....	102
2.6.2	Comparação Múltipla de Médias	104
2.6.3	Projeto Experimental de Misturas	107
3	MATERIAL E MÉTODOS	109
3.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	109
3.1.1	Descrição das Amostras de Borrachas	109
3.1.2	Determinação da Densidade de Reticulações.....	118
3.1.3	Custo do Corpo de Prova de Inchamento	122
3.1.4	Gasolina Tipo A	122
3.1.5	Solventes	125
3.1.6	Equipamentos.....	126
3.2	METODOLOGIA	126
3.2.1	Preparo dos Corpos de Prova de Borracha.....	126
3.2.2	Condições do Teste	130
3.2.3	Medidas de Massa Específica de Sólidos – Método de Arquimedes	131
3.2.4	Procedimento dos Ensaios de Inchamento	133
3.2.5	Cálculo dos Inchamentos Mássico e Volumétrico	134
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	135
4.1	ANÁLISE DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO E SECAGEM DAS BORRACHAS	135
4.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURA.....	140
4.2.1	Estatística Descritiva.....	148
4.2.2	Análise da Variância (ANOVA) para Inchamento Mássico	151
4.2.2.1	Inchamento mássico em 5 minutos de exposição ao solvente	151
4.2.2.2	Inchamento mássico em 15 minutos de exposição ao solvente.....	157

4.2.3	Análise da Variância (ANOVA) para Inchamento Volumétrico.....	163
4.2.3.1	Inchamento volumétrico em 5 minutos de exposição ao solvente.....	163
4.2.3.2	Inchamento volumétrico em 15 minutos de exposição ao solvente.....	169
4.3	ANÁLISE DE DIFERENTES TIPOS DE BORRACHAS.....	176
4.3.1	Apresentação Geral dos Resultados de Inchamento Mássico.....	177
4.3.2	Análise Estatística	184
4.3.2.1	Análise de variância fatorial do planejamento experimental para diferentes tempos	184
4.3.2.2	Gráficos de Médias.....	187
4.4	PERFIL DE INCHAMENTO DA BORRACHA DE SILICONE EM FUNÇÃO DO TEOR DE ETANOL NA GASOLINA.....	240
4.4.1	Perfis de Inchamento do Silicone	240
4.4.2	Equações Ajustadas para o Inchamento do Silicone na Gasolina com Etanol	242
4.5	PERFIL DE INCHAMENTO DA BORRACHA SBR EM FUNÇÃO DO TEOR DE ETANOL NA GASOLINA.....	247
4.5.1	Perfis de Inchamento do SBR.....	248
4.5.2	Equação Ajustada para o Inchamento Volumétrico do SBR na Gasolina com Etanol	251
4.6	PERFIL DE INCHAMENTO DA BORRACHA SBR COM SOLVENTES COMERCIAIS.....	253
4.7	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS COM BASE NOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE.....	255
5	CONCLUSÕES.....	262
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	268
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	270
	ANEXO A	278

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Unidades fundamentais de um polímero (a). Molécula de polietileno (b). Adaptado de: (STROBL, 2007a).....	49
Figura 2. Estereoisomeria: (a) polímero isotático; (b) polímero sindiotático.....	51
Figura 3. Representação de estruturas de cadeias poliméricas: (a) linear, (b) ramificada, (c) reticulada.....	51
Figura 4. Microestrutura de um polímero semicristalino mostrando regiões cristalinas e amorfas Adaptado de: (HAYDEN, MOFFATT e WULFF, 1965).	52
Figura 5. Representação das distribuições de massa molecular de polímeros: (—) curva de distribuição bimodal; (+++++) distribuição ampla; (o—o—o) distribuição estreita. Adaptado de: (CHARLES E. CARRAHER, 2003).....	56
Figura 6. Configuração de uma borracha termoplástica vulcanizada. Adaptado de: (HOLDEN, 2005).	58
Figura 7. Esquema de reação idealizado para vulcanização da borracha natural.....	61
Figura 8. Interação de polímeros reticulados e lineares com solventes.....	70
Figura 9. Representação do inchamento e dissolução de um polímero mostrando as camadas de interação polímero-solvente. Adaptado de (MILLER-CHOU <i>et al.</i> , 2003).	72
Figura 10. Inchamento volumétrico vs taxa metanol-gasolina do elastômero ACN com 38% de nitrila à temperatura ambiente após longo período. Adaptado de: (HERTZ JR., 1989).	75
Figura 11. Modelo geral de um processo e suas variáveis. Adaptado de: (BARBETTA <i>et al.</i> , 2004).	100
Figura 12. Estrutura fundamental da borracha de estireno-butadieno - SBR.....	109
Figura 13. Estrutura fundamental da borracha natural.	112
Figura 14. Estrutura fundamental da borracha neoprene.....	113
Figura 15. Estrutura fundamental de formação da borracha nitrílica. .	115
Figura 16. Estrutura fundamental de borrachas de silicone com radicais metil, venil e fenil.	116

Figura 17. Curva de destilação da gasolina tipo <i>A</i>	125
Figura 18. Lençóis de borracha utilizados neste trabalho.	126
Figura 19. Preparação dos corpos de prova anterior ao inchamento: (a) corte das peças de SBR com estampo no formato de 2,5cm x 5,0cm x 2mm; (b) perfuração e extração com acetona mostrando redução de volume; (c) colocação de argolas metálicas para suporte e contas de vidro para identificação.	127
Figura 20. Confeção de corpos de prova de borrachas de silicone com a afixação de contas de vidro coloridas para a diferenciação das peças.	129
Figura 21. Montagem do procedimento para submersão das borrachas no solvente (a) método de separação proposto pela norma ASTM D471; (b) suporte fixado à tampa do frasco do experimento; (c) borrachas suspensas em frasco com solvente.	130
Figura 22. Aparato para determinar massa específica de sólidos.	133
Figura 23. Comparação da extração em acetona de borracha SBR nas condições de: 1) com troca diária da acetona; 2) sem troca.	136
Figura 24. Variação mássica das borrachas durante o processo de extração em acetona à temperatura ambiente.	138
Figura 25. Extração com acetona das borrachas SBR, natural, neoprene, SBR alimentício e silicone, nesta ordem da esquerda para a direita, ao final do primeiro dia evidenciando a variação de tonalidade da acetona devido à quantidade de material extraído das borrachas.	139
Figura 26. Variação mássica das peças de borracha após extração durante a etapa de secagem.	140
Figura 27. Gráfico ternário do planejamento experimental mostrando a localização das misturas.	142
Figura 28. Curvas de inchamento mássico (Δ Massa x tempo) de SBR para as misturas do planejamento experimental com intervalos de 95% de confiança das médias.	144
Figura 29. Curvas de inchamento mássico em escala logarítmica (Δ Massa x tempo) de SBR para as misturas do planejamento experimental com intervalos de 95% de confiança das médias.	144
Figura 30. Curvas de inchamento volumétrico (Δ Volume x tempo) de SBR para as misturas do planejamento experimental com intervalos de 95% de confiança das médias.	145

Figura 31. Curvas de inchamento volumétrico em escala logarítmica (Δ Volume x tempo) de SBR para as misturas do planejamento experimental com intervalos de 95% de confiança das médias.	146
Figura 32. Variação do tamanho de corpos de prova submetidos a diferentes solventes: à esquerda uma borracha após o processo de extração em acetona, no centro uma peça após 5 dias de imersão em heptano e à direita uma peça após 5 dias de imersão em tolueno.	146
Figura 33. Massa específica das peças de SBR sujeitas ao inchamento em misturas do planejamento experimental com intervalos de 95 de confiança das médias.	147
Figura 34. Massa específica em escala logarítmica das peças de SBR sujeitas ao inchamento em misturas do planejamento experimental com intervalos de 95 de confiança das médias.	147
Figura 35. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados do modelo cúbico da variável inchamento mássico (Δ Massa (% m/m)) em 5 minutos.	154
Figura 36. Superfícies de resposta do modelo cúbico para Δ Massa (%m/m) após 5 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina C com tolueno e heptano.	156
Figura 37. Superfície de resposta sobre o gráfico ternário do modelo cúbico para Δ Massa (%m/m) após 5 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina C com tolueno e heptano.	156
Figura 38. Valores observados x preditos do modelo cúbico (Eq. (4.1)) para Δ Massa (%m/m) após 5 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina C com tolueno e heptano.	157
Figura 39. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados do modelo cúbico da variável inchamento mássico (Δ Massa (% m/m)) em 15 minutos.	159
Figura 40. Superfícies de resposta do modelo cúbico para Δ Massa (%m/m) após 15 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina C com tolueno e heptano.	161
Figura 41. Superfície de resposta sobre o gráfico ternário do modelo cúbico para Δ Massa (%m/m) após 15 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina C com tolueno e heptano.	162

Figura 42. Valores Observados x preditos do modelo cúbico (Eq. 6.2) para Δ Massa (%m/m) após 15 min. de inchamento de peças de SBR em misturas	162
Figura 43. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados do modelo cúbico da variável inchamento volumétrico (Δ Volume (%v/v)) em 5 minutos.....	165
Figura 44. Superfícies de resposta do modelo cúbico para Δ Volume (%v/v) após 5 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina C com tolueno e heptano.....	167
Figura 45. Superfície de resposta sobre o gráfico ternário do modelo cúbico para Δ Volume (%v/v) após 5 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina C com tolueno e heptano.....	168
Figura 46. Valores observados x preditos do modelo cúbico (Eq. 3) para Δ Volume (%v/v) após 5 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina C com tolueno e heptano.....	168
Figura 47. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados do modelo cúbico da variável inchamento volumétrico (Δ Volume (%v/v)) em 15 minutos.....	170
Figura 48. Superfícies de resposta do modelo cúbico para Δ Volume (%v/v) após 15 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina C com tolueno e heptano.....	172
Figura 49. Superfície de resposta sobre o gráfico ternário do modelo cúbico para Δ Volume (%v/v) após 15 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina C com tolueno e heptano.....	173
Figura 50. Valores observados x preditos do modelo cúbico (Eq. 4) para Δ Volume (%v/v) após 15 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina C com tolueno e heptano.....	173
Figura 51. Perfil da resposta estimada a partir do ponto central do gráfico ternário para o modelo cúbico de Δ Volume (%v/v) 15 min., segundo modelo da Eq. (6.4).....	174
Figura 52. Perfis de inchamento mássico (%m/m) de todas as borrachas, com e sem extração, para o período de 1 hora com intervalos de 95% de confiança.	179
Figura 53. Perfis de inchamento mássico de borrachas, com e sem extração em acetona, a 25 ± 1 °C.....	180

Figura 54. Perfis de inchamento mássico de diversas borrachas para exposição em etanol anidro, com e sem extração em acetona, a 25 ± 1 °C. À direita detalhe ampliado da mesma figura em escala menor e apenas com as médias experimentais.	182
Figura 55. Perfis comparativos de inchamento de SBR comum e SBR alimentício para quatro solventes, com e sem extração em acetona, a temperatura de 25 ± 1 °C: A) Gasolina C; B) Heptano; C) Tolueno; D) Etanol.	184
Figura 56. Gráfico do efeito dos níveis da variável solvente para diferentes tempos. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.	189
Figura 57. Gráfico do efeito dos níveis da variável borracha para diferentes tempos. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.	190
Figura 58. Gráfico da interação de efeitos entre borracha e solvente para diferentes tempos. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.	193
Figura 59. Gráfico da interação de efeitos entre borracha e etanol anidro para diferentes tempos. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.	195
Figura 60. Gráfico da interação de efeitos entre borracha e solvente para diferentes tempos. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.	196
Figura 61. Gráfico do efeito dos níveis da variável extração para diferentes tempos. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.	203
Figura 62. Gráfico da interação de efeitos entre borracha e extração para diferentes tempos. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.	206
Figura 63. Gráfico da interação de efeitos entre solvente e processo de extração para a borracha de silicone para diferentes tempos. À direita, gráfico para o etanol (A) em escala menor. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.	213
Figura 64. Gráfico da interação de efeitos entre solvente e processo de extração para a borracha de neoprene para diferentes tempos. À direita, gráficos para o etanol (A) e heptano (B) em	

escalas menores. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.....	214
Figura 65. Gráfico da interação de efeitos entre solvente e processo de extração para a borracha de nitrílica para diferentes tempos. À direita, gráficos para o etanol (A) e heptano (B) em escalas menores. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.	215
Figura 66. Comparativo entre o inchamento mássico médio das borrachas neoprene e nitrílica, com e sem extração, até o tempo de 60 min. calculado como a diferença entre o inchamento mássico observado para o tolueno e para o heptano.....	216
Figura 67. Gráfico da interação de efeitos entre solvente e processo de extração para a borracha natural para diferentes tempos. À direita, gráficos para o etanol (A) e heptano (B) em escalas menores. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.	219
Figura 68. Comparação das diferenças de inchamento entre os solventes heptano e gasolina, e entre gasolina C e tolueno, com e sem extração, para vários tempos para a borracha natural.	220
Figura 69. Gráfico da interação de efeitos entre solvente e processo de extração para a borracha SBR para diferentes tempos. À direita, gráficos para o etanol (A) e heptano (B) em escalas menores. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.	222
Figura 70. Comparação das diferenças de inchamento entre os solventes heptano e gasolina, e entre gasolina C e tolueno, com e sem extração, para vários tempos para o SBR.	223
Figura 71. Gráfico da interação de efeitos entre solvente e processo de extração para a borracha SBR alim., ou alimentício, para diferentes tempos. À direita, gráficos para o etanol (A) e heptano (B) em escalas menores. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.....	224
Figura 72. Comparação das diferenças de inchamento entre os solventes heptano e gasolina, e entre gasolina C e tolueno, com e sem extração, para vários tempos para o SBR alim.	225

Figura 73. Diferença entre o inchamento com tolueno e com gasolina <i>C</i> , sem extração, para as borrachas natural, nitrílica, neoprene, SBR e SBR branca.....	237
Figura 74. Diferença entre o inchamento com tolueno e com gasolina <i>C</i> , com extração, para as borrachas natural, nitrílica, neoprene, SBR e SBR branca.....	238
Figura 75. Inchamento mássico do silicone em função do teor de etanol na gasolina tipo <i>A</i>	241
Figura 76. Inchamento volumétrico do silicone em função do teor de etanol na gasolina tipo <i>A</i>	241
Figura 77. Massa específica do silicone em função do teor de etanol na gasolina Tipo <i>A</i>	242
Figura 78. Gráfico de superfície para o inchamento mássico em função do tempo e do teor de etanol na mistura com gasolina <i>A</i> para o silicone.	243
Figura 79. Vista superior do gráfico de superfície para o inchamento mássico em função do tempo e do teor de etanol na mistura com gasolina <i>A</i> para o silicone.....	244
Figura 80. Valores observados x preditos para o inchamento mássico em função do tempo e do teor de etanol na mistura com gasolina <i>A</i> para o silicone, segundo a Eq. (4.5).....	244
Figura 81. Gráfico de superfície para o inchamento volumétrico em função do tempo e do teor de etanol na mistura com gasolina <i>A</i> para o silicone.	246
Figura 82. Vista superior do gráfico de superfície para o inchamento volumétrico em função do tempo e do teor de etanol na mistura com gasolina <i>A</i> para o silicone.....	246
Figura 83. Valores observados x preditos para o inchamento volumétrico em função do tempo e do teor de etanol na mistura com gasolina <i>A</i> para o silicone, segundo a Eq.(4.6).....	247
Figura 84. Inchamento mássico da borracha SBR em função do teor de etanol na gasolina tipo <i>A</i>	249
Figura 85. Inchamento volumétrico da borracha SBR em função do teor de etanol na mistura com gasolina <i>A</i>	250
Figura 86. Massa específica da borracha SBR em função do teor de etanol na gasolina Tipo <i>A</i>	250

Figura 87. Gráfico de superfície para o inchamento volumétrico do SBR em função do tempo e do teor de etanol na mistura com gasolina <i>A</i>	252
Figura 88. Vista superior do gráfico de superfície para o inchamento volumétrico do SBR em função do tempo e do teor de etanol na mistura com gasolina <i>A</i>	252
Figura 89. Valores observados x preditos para o inchamento volumétrico em função do tempo e do teor de etanol na mistura com gasolina <i>A</i> para o SBR, segundo a Eq. (4.7).	253
Figura 90. Inchamento volumétrico da borracha SBR com solventes comerciais.	255
Figura 91. Diagrama de solubilidade dos parâmetros de Hansen em (MPa) ^{1/2} para alguns solventes a 25°C.	259
Figura 92. Distância <i>D</i> entre os parâmetros de solubilidade de Hansen de solventes e de duas borrachas: nitrílica e natural.	260

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Especificações da gasolina comum Tipo C. Portaria ANP nº 309 (ANP, 2008).....	42
Tabela 2. Parâmetros de solubilidade de Hildebrand em $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ para alguns solventes (CHARLES E. CARRAHER, 2003).....	85
Tabela 3. Parâmetros de solubilidade de Hansen de polímeros a 25°C em $(\text{MPa})^{1/2}$ (WYPYCH, 2001; HANSEN e SMITH, 2004).	88
Tabela 4. Parâmetros de solubilidade de Hansen de solventes a 25°C $(\text{MPa})^{1/2}$ (HANSEN <i>et al.</i> , 2004).....	89
Tabela 5. Especificações técnicas da borracha SBR.	110
Tabela 6. Especificações técnicas do SBR grau alimentício.	112
Tabela 7. Especificações técnicas da borracha natural.....	113
Tabela 8. Especificações técnicas da borracha de neoprene.	114
Tabela 9. Especificações técnicas da borracha nitrílica.	115
Tabela 10. Especificações técnicas da borracha de silicone.....	117
Tabela 11. Cálculo das frações volumétricas de polímero na matriz polimérica inchada em tolueno.	120
Tabela 12. Cálculo da densidade de reticulações das borrachas usando-se tolueno a 25°C.	120
Tabela 13. Custo de aquisição de peças de borracha nas dimensões de 2,5cmx5,0cmx2mm.	122
Tabela 14. Composição química da gasolina Tipo A por grupos de hidrocarbonetos.	123
Tabela 15. Elementos de interesse na composição química da gasolina Tipo A.	124
Tabela 16. Características físicas da gasolina tipo A.....	124
Tabela 17. Propriedades do heptano.....	125
Tabela 18. Propriedades do tolueno.	125
Tabela 19. Quantidade de material extraído das borrachas devido ao processo de extração em acetona.	139
Tabela 20. Planejamento experimental de mistura.....	141

Tabela 21. Variáveis resposta analisadas no planejamento experimental de mistura.....	142
Tabela 22. Estatística descritiva da variável resposta inchamento mássico (Δ Massa (%m/m)) de peças de SBR após 5 minutos de exposição às misturas da Tabela 20.	149
Tabela 23. Estatística descritiva da variável resposta inchamento mássico (Δ Massa (% m/m)) de peças de SBR após 15 minutos de exposição às misturas da Tabela 20.	150
Tabela 24. Estatística descritiva da variável resposta inchamento volumétrico (Δ Volume (%v/v)) de peças de SBR após 5 minutos de exposição às misturas da Tabela 20.	150
Tabela 25. Estatística descritiva da variável resposta inchamento volumétrico (Δ Volume (% v/v)) de peças de SBR após 15 minutos de exposição às misturas da Tabela 20.	151
Tabela 26. ANOVA dos modelos sobre a variável inchamento mássico Δ Massa (% m/m) após 5 minutos.....	152
Tabela 27. Coeficientes estimados do modelo cúbico para a variável inchamento mássico (Δ Massa (% m/m)) após 5 minutos.	153
Tabela 28. ANOVA para o modelo cúbico com efeitos significativos para a variável resposta Δ Massa (% m/m) 5 min.....	155
Tabela 29. Coeficientes do modelo cúbico para a variável resposta Δ Massa (% m/m) 5 min.	155
Tabela 30. ANOVA dos modelos sobre a variável inchamento mássico Δ Massa (% m/m) após 15 minutos.....	158
Tabela 31. Coeficientes estimados do modelo cúbico para a variável inchamento mássico (Δ Massa (% m/m)) após 15 minutos.	158
Tabela 32. ANOVA para o modelo cúbico com efeitos significativos para a variável resposta Δ Massa (% m/m) 15 min.....	160
Tabela 33. Coeficientes do modelo cúbico para a variável resposta Δ Massa (% m/m) 15 min.....	160
Tabela 34. ANOVA dos modelos sobre a variável inchamento volumétrico Δ Volume (% v/v) após 5 minutos.....	164
Tabela 35. Coeficientes estimados do modelo cúbico para a variável inchamento volumétrico (Δ Volume (% v/v)) após 5 minutos....	164
Tabela 36. ANOVA para o modelo cúbico com efeitos significativos para a variável resposta Δ Volume (% v/v) 5 min.	165

Tabela 37. Coeficientes do modelo cúbico para a variável resposta Δ Volume (% v/v) 5 min.	166
Tabela 38. ANOVA dos modelos sobre a variável inchamento volumétrico Δ Volume (% v/v) após 15 minutos.....	169
Tabela 39. Coeficientes estimados do modelo cúbico para a variável inchamento volumétrico (Δ Volume (% v/v)) após 15 minutos..	170
Tabela 40. ANOVA para o modelo cúbico com efeitos significativos para a variável resposta Δ Volume (% v/v) 15 min.....	171
Tabela 41. Coeficientes do modelo cúbico para a variável resposta Δ Volume (% v/v) 15 min.	171
Tabela 42. Fatores e níveis do planejamento fatorial completo.	177
Tabela 43. Respostas analisadas para o planejamento fatorial completo.....	177
Tabela 44. Teste da soma dos quadrados do modelo em relação à soma dos quadrados dos resíduos. Significância do modelo ajustado e coeficientes de correlação.	185
Tabela 45. Anova para as variáveis inchamento mássico em diferentes tempos, com um nível de significância de 1%.	186
Tabela 46. Teste de Tukey para comparação múltipla de médias do inchamento mássico de diferentes solventes, para um nível de significância de 5%.	189
Tabela 47. Teste de Tukey para comparação múltipla de médias do inchamento mássico de diferentes borrachas, para um nível de significância de 5%.	192
Tabela 48. Teste de Tukey para comparação múltipla de médias do inchamento mássico de diferentes borrachas e solventes para 5 min., para um nível de significância de 5%.	197
Tabela 49. Teste de Tukey para comparação múltipla de médias do inchamento mássico de diferentes borrachas e solventes para 15 min., para um nível de significância de 5%.	198
Tabela 50. Teste de Tukey para comparação múltipla de médias do inchamento mássico de diferentes borrachas e solventes para 30 min., para um nível de significância de 5%.	199
Tabela 51. Teste de Tukey para comparação múltipla de médias do inchamento mássico de diferentes borrachas e solventes para 60 min., para um nível de significância de 5%.	200

Tabela 52. Teste de Tukey para comparação múltipla de médias do inchamento mássico de diferentes borrachas e solventes após 7 dias, para um nível de significância de 5%.....	201
Tabela 53. Teste de Tukey para comparação múltipla de médias do inchamento mássico com e sem extração prévia em acetona para diferentes tempos, e um nível de significância de 5%.	204
Tabela 54. Teste de Tukey para comparação múltipla de médias do inchamento mássico de diferentes borrachas, com e sem extração prévia em acetona, para diferentes tempos e com um nível de significância de 5%.	207
Tabela 55. Teste de Tukey para comparação múltipla de médias para o inchamento mássico em 5 min. As colunas mostram os grupos homogêneos para um nível de significância de 5%.	227
Tabela 56. Teste de Tukey para comparação múltipla de médias para o inchamento mássico em 15 min. As colunas mostram os grupos homogêneos para um nível de significância de 5%.	229
Tabela 57. Teste de Tukey para comparação múltipla de médias para o inchamento mássico em 30 min. As colunas mostram os grupos homogêneos para um nível de significância de 5%.	231
Tabela 58. Teste de Tukey para comparação múltipla de médias para o inchamento mássico em 60 min. As colunas mostram os grupos homogêneos para um nível de significância de 5%.	233
Tabela 59. Teste de Tukey para comparação múltipla de médias para o inchamento mássico em 7 dias. As colunas mostram os grupos homogêneos para um nível de significância de 5%.	235
Tabela 60. Coeficientes estimados para a equação ajustada para o inchamento mássico do silicone em função do teor de etanol na gasolina <i>A</i>	243
Tabela 61. Coeficientes estimados para a equação ajustada para o inchamento volumétrico do silicone em função do teor de etanol na gasolina <i>A</i>	245
Tabela 62. Coeficientes estimados para a equação ajustada para o inchamento volumétrico do SBR em função do teor de etanol na gasolina <i>A</i>	251

SIMBOLOGIA

Símbolo	Definição	Unidade
A, B, C	Variáveis ou fatores do planejamento experimental	---
$a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$	Coefficientes estimados da equação ajustada para o inchamento	---
A_2	Segundo coeficiente do virial	cm ³ /mol
a_s	Coefficiente de atividade do solvente	---
CEM	Energia coesiva molar	J/mol
D	Distância dos parâmetros de solubilidade de Hansen entre um solvente (s) e um polímero (p)	MPa ^{1/2}
E	Teor de etanol	% v/v
E_P	Empuxo	N
$\bar{E}_{coesiva}$	Densidade de energia coesiva	J/cm ³
F	Estatística F	---
FBP	Ponto final de ebulição numa curva de destilação	°C
g	Aceleração da gravidade	m/s ²
G	Energia livre de Gibbs	J
GL	Graus de liberdade	---
H	Entalpia	J
H^{vap}	Entalpia ou calor de vaporização	J
IBP	Ponto inicial de ebulição numa curva de destilação	°C
IC	Intervalo de confiança	---
IP	Índice de polidispersividade	---
k_B	Constante de Boltzmann	
m	Massa	Kg
M_i	Massa molecular da cadeia polimérica i	---
\bar{M}_n	Massa Molecular Média Numérica	---
\bar{M}_w	Massa Molecular Média em Peso	---
MS	Média dos quadrados	---
MSE	Quadrado médio residual	---
n	Tamanho da amostra	---
N	Número total de pontos experimentais	---
n_i	Número cadeias poliméricas	---
n_p	Número de moles de polímero	mol
n_s	Número de moles do solvente	mol
p	Probabilidade do erro envolvido em aceitar o resultado como válido	---

P	Pressão	
P_e	Peso	N
P_s^0	Pressão do solvente puro	
q	Número de variáveis num projeto experimental	---
R	Constante dos gases	J/mol.K
R^2	Coefficiente de determinação múltipla	---
$R^2_{ajustado}$	Coefficiente de determinação múltipla ajustado	---
s	Desvio padrão amostral	---
S	Entropia	J/K
s^2	Variância amostral	---
SBR	Borracha de estireno-butadieno	---
SE	Erro padrão	---
SS	Soma dos quadrados	---
t	Tempo	min.
T	Temperatura absoluta	K
T_g	Temperatura de transição vítrea	°C
$U_{líq}^{gas}$	Energia interna molar de vaporização até vapor saturado	J/mol
U_{gas}^{∞}	Energia molar de expansão isotérmica do vapor saturado até a pressão zero	J/mol
V	Volume	cm ³
\bar{V}	Volume molar	cm ³ /mol
V_s	Volume parcial de solvente	cm ³
V_p	Volume parcial de polímero	cm ³
v_s	Fração volumétrica de solvente na solução polimérica	cm ³ /cm ³
v_p	Fração volumétrica de polímero na solução polimérica	cm ³ /cm ³
x	Fração molar	---
y	Variável dependente ou resposta	---
y_i	Valor da medida experimental	---
\widehat{y}	Média das observações experimentais replicadas	---
\bar{y}	Valor médio estipulado pelo modelo para os pontos experimentais	---
w_i	Quantidade de cadeias poliméricas com massa molecular M_i .	g
w_p	Fração mássica do polímero	g/cm ³

Símbolos gregos

Símbolo	Definição	Unidade
θ	Densidade de ligações cruzadas no elastômero	mol/cm ³
Π	Pressão osmótica	Pa
χ	Parâmetro adimensional de solubilidade de Flory-Huggins	---
Ω	Número de possíveis conformações que a cadeia polimérica pode assumir	---
β_l	Constante de origem entrópica	---
δ	Parâmetro de solubilidade de Hildebrand	MPa ^{1/2}
α	Nível de significância	---
$\delta_D, \delta_P, \delta_H$	Parâmetros de solubilidade de Hansen	MPa ^{1/2}
ρ	Massa específica	g/cm ³
μ_s	Potencial químico para o solvente na presença do polímero.	J/mol
μ_s^0	Potencial químico para o solvente na ausência do polímero	J/mol
β_{ij}	Coefficiente do modelo matemático do projeto de mistura	---
γ_{ij}	Coefficiente do modelo matemático do projeto de mistura	---
$\Delta Massa$	Inchamento mássico	% g/g
$\Delta Volume$	Inchamento volumétrico	%cm ³ /cm ³

Subscritos

Símbolo	Definição
i, j	Referente ao índice de um somatório
0	Referente ao início do processo
$1, 2$	Referentes aos componentes 1 e 2
s	Referente à solvente
p	Referente à polímero
ap	Referente à peso aparente
b	Referente à borracha
D	Referente à forças de dispersão ou de London
H	Referente á forças de atração do tipo pontes de hidrogênio
L	Referente ao meio líquido
m	Referente à mistura
P	Referente à forças de atração do tipo dipolo
Res	Referente à propriedades residuais
$elast$	Referente à contribuições de força elástica

1 INTRODUÇÃO

Apesar dos grandes avanços tecnológicos e da fiscalização da Agência Nacional do Petróleo, ANP, a adulteração de combustíveis ainda é um delito de grande ocorrência em todo o país, sendo comum a divulgação de vários casos pela mídia.

O controle da qualidade dos combustíveis é uma tarefa difícil de ser mantida pela ANP devido ao grande número de postos a serem fiscalizados. O controle é feito através de uma amostragem aleatória dos postos e distribuidores, ou em um local específico quando houver uma denúncia de irregularidades, sendo as amostras coletadas enviadas para laboratórios credenciados cujas análises são de alto custo.

Uma forma mais efetiva de coibir a adulteração de combustíveis seria possibilitar ao consumidor a verificação da qualidade do combustível que ele está comprando. Entretanto, somente haverá a possibilidade de viabilizar a comprovação da qualidade dos combustíveis se o método usado para este fim for barato, prático e rápido, características estas não encontradas simultaneamente nos atuais métodos disponíveis para detectar adulterações.

A única forma disponível ao consumidor para verificar a qualidade da gasolina ao abastecer o veículo em um posto de combustível é usando o *teste da proveta*. Este teste consiste em extrair o etanol presente na gasolina usando uma solução salina. Apesar de eficiente, o teste da proveta é limitado porque permite detectar apenas alterações do teor de álcool na gasolina, além de não ser um método prático, pois necessita de manipulação humana.

É neste contexto que está a aplicação mais direta deste trabalho, onde com base no estudo realizado pretende-se desenvolver um novo método de detecção de adulterações de combustíveis que visa suprir estas deficiências.

O princípio de funcionamento deste novo método pode ser utilizado para a construção de um dispositivo verificador da qualidade de combustíveis. O dispositivo pode ser acoplado à bomba de combustível do posto, ao tanque de combustível do veículo ou próximo dele, ou pode ser também fornecido na forma de um kit portátil de análise da qualidade.

Além do consumidor comum, este método pode ser utilizado pelos donos de postos para verificar a qualidade no ato da entrega do

combustível comprado. Também pode ser utilizado por órgãos governamentais e de fiscalização, tais como a ANP, como um método auxiliar de análise de qualidade de combustíveis.

O método proposto é baseado na resposta diferenciada de polímeros reticulados (borrachas) quando em contato com solventes frequentemente utilizados na adulteração de combustíveis.

A partir de indicações fornecidas por fabricantes de materiais poliméricos sobre quais tipos de solventes solubilizam, incham ou degradam estes materiais, e conhecendo-se a composição química de formação do polímero, observou-se que existe uma certa “seletividade” de cada tipo de polímero por interagir ou ser afetado mais por uma classe de substâncias químicas em detrimento de outras.

Polímeros são afetados em maior ou menor grau por diferentes solventes dependendo da composição, da concentração, da temperatura e de diversas características da própria borracha. Quando em contato com um solvente adequado, a interação do polímero com o solvente leva a solubilização do material polimérico.

O polímero ao sofrer um processo de vulcanização ou de cura, onde são formadas ligações químicas reticuladas, não mais sofrerá dissolução pelo solvente e o fenômeno de interação polímero-solvente modifica-se de solubilização para inchamento. O efeito físico provocado no polímero pelo solvente se altera, mas não a especificidade do polímero por uma determinada classe de substâncias químicas ou por tipos de solventes (aromáticos, alifáticos, oxigenados).

Ao contrário da solubilização, o inchamento pode ser facilmente observado e quantificado em todos os seus estágios, podendo-se assim relacionar esta alteração com a composição da mistura de solventes.

O fenômeno de inchamento de borrachas em contato com solventes já há muito tempo é conhecido. O estudo deste assunto originou-se com as diversas aplicações de polímeros e a necessidade do conhecimento de suas resistências em diversos meios. A dissolução/inchamento de polímeros é um fenômeno bastante estudado devido à grande importância deste em uma variedade de aplicações, tais como microlitografia, produção de membranas, reciclagem de plásticos, na área farmacêutica e na regeneração de tecidos vivos. Podem-se citar também casos menos nobres da aplicação da dissolução de polímeros, como processos de pintura com a produção e aplicação de tintas e vernizes sobre substratos diversos, melhoria e desenvolvimento de peças mecânicas mais resistentes à corrosão/dissolução por solventes, na produção de cartuchos de tinta para impressoras e na deposição da tinta sobre o papel, etc.

Entretanto, não há na literatura científica, ou mesmo em pedidos de patentes, até o presente momento em que esta tese foi defendida de qualquer referência quanto ao uso da interação entre polímeros e solventes com a finalidade de detecção da adulteração de combustíveis.

Sabe-se da literatura que o inchamento é função do tempo de exposição e da composição do solvente, tanto em termos de quais tipos de compostos estão presentes quanto da concentração destes.

O maior problema desta proposição é encontrar o par ideal polímero-solvente, pois qualquer que seja o polímero escolhido, sempre ocorrerá algum grau de inchamento em contato com gasolina. Deve-se então escolher uma borracha que tenha uma alta afinidade por um determinado composto, ou classe de substâncias, e baixa afinidade pelo restante das substâncias presentes na gasolina.

Neste trabalho de doutorado foram feitos vários testes de inchamento com várias borrachas, variando-se os tipos de borracha, condições de pré-tratamento do elastômero, diferentes tipos de solventes comerciais e de laboratório e misturas de gasolina com várias proporções de solventes.

Boa parte dos resultados neste trabalho foi obtida utilizando-se a borracha SBR (estireno-butadieno). A escolha inicial pelo SBR se deu por ser uma das borrachas mais baratas e comuns do mercado, sendo fácil a sua aquisição.

Além disso, sabendo-se que a borracha SBR contém estireno em sua composição e que a recomendação do fabricante é para que se evite a aplicação desta borracha em contato com solventes aromáticos, havia uma forte indicação de que o SBR sofre alta interação com esta classe de substâncias químicas. Tal fenômeno poderia então ser utilizado na quantificação de aromáticos na gasolina, desde que fosse possível correlacionar o grau de inchamento com o teor destas substâncias no combustível.

Para mostrar a viabilidade e aplicação deste fenômeno de inchamento como meio de aferir a qualidade da gasolina foi realizado um planejamento experimental de mistura, onde os componentes são a %v/v de gasolina C, heptano e tolueno. As respostas analisadas foram os inchamentos mássico e volumétrico nos tempos de 5 e 15 minutos de exposição da borracha SBR às diferentes misturas do planejamento.

Desta forma, a utilização do SBR permite detectar alterações na concentração de aromáticos totais na gasolina, cujo valor é limitado a um máximo de 45% v/v segundo a Portaria ANP nº 309.

Os tempos de 5 e 15 minutos foram escolhidos pelo seguinte motivo: saber se o método é apurado o suficiente para identificar

adições de um composto aromático a uma amostra de gasolina *C* em um tempo curto de análise.

Diversas outras análises foram realizadas onde se pode também obter equações polinomiais que modelam com alta precisão ($R^2 \approx 0,99$) o inchamento em função do teor de etanol na gasolina. Este caso apresenta uma grande e direta aplicabilidade do método proposto, pois boa parte das adulterações acontece pela adição de álcool em excesso a gasolina.

A partir dos resultados experimentais obtidos neste trabalho e conhecendo-se os perfis de inchamento das borrachas em diversas situações de adulteração da gasolina, pode-se construir um sensor de análise de sua qualidade, o que demonstra uma aplicação comercial deste trabalho científico. Este sensor pode ser utilizado tanto pelos consumidores ao abastecer seus veículos, pelos donos de postos ao receberem o produto no caminhão, ou mesmo pela ANP (agência Nacional do Petróleo) como método auxiliar de análise. O sensor pode ser fornecido na forma de um kit portátil, ou então pode ser acoplado à bomba de combustível ou à entrada de combustível do veículo, bastando que o consumidor aguarde sentado em seu veículo pelo resultado da análise.

Logo, há dois objetivos maiores deste trabalho:

1. O objetivo geral deste trabalho é obter dados experimentais e realizar a análise de modelos para o estudo do fenômeno de inchamento de borrachas vulcanizadas quando em contato com solventes e comprovar a estreita relação entre o inchamento da borracha vulcanizada e a quantidade de um adulterante específico adicionado à gasolina *C*.
2. Baseado nos resultados desta pesquisa pretende-se desenvolver um novo método de análise da qualidade da gasolina tipo *C*, que possa ser usado *in loco* pelo consumidor ao abastecer seu veículo em postos de combustíveis.

Para se atingir os objetivos gerais, foram traçados os objetivos específicos:

1. Estabelecer condições adequadas de extração prévia das borrachas em acetona e posterior etapa de secagem;
2. Quantificar o inchamento em função do tempo de exposição a um solvente e em função da concentração de solventes na mistura com gasolina *C*.

3. Realizar um planejamento experimental do tipo mistura com três componentes: gasolina *C*, heptano e tolueno. Através da análise do planejamento pretende-se provar que existe uma influência distinta de cada um dos componentes sobre o inchamento da borracha SBR (estireno-butadieno).
4. Analisar os resultados experimentais e propor modelos matemáticos relacionando o inchamento mássico e volumétrico nos tempos de 5 min. e 15 min. em função das porcentagens volumétricas de gasolina *C*, heptano e tolueno na borracha SBR.
5. Verificar o efeito de diferentes tipos de borrachas sobre o inchamento devido à exposição a diferentes solventes;
6. Encontrar uma borracha que possua boa capacidade preditiva do teor de etanol na mistura com gasolina;
7. Verificar a influência do processo de extração em acetona sobre as curvas de inchamento;
8. Verificar o comportamento de inchamento das borrachas de silicone e SBR para misturas de gasolina tipo *A* com vários teores de etanol;
9. Obter equações com bom ajuste experimental que modelem o inchamento das borrachas em função do tempo e do teor de etanol na gasolina;
10. Comparar o efeito de solventes comerciais e de laboratório grau P.A. sobre o inchamento da borracha SBR e verificar se o heptano é um bom representante da classe dos solventes alifáticos.

Este trabalho está dividido em capítulos como segue:

2. **Revisão Bibliográfica:** onde são abordados diversos assuntos referentes à adulteração de combustíveis, polímeros e borrachas, interação polímero-solvente e fatores que influenciam esta interação;
3. **Material e Métodos:** que tratam da descrição dos materiais utilizados neste trabalho, equipamentos e a descrição da metodologia de análise de inchamento utilizada neste trabalho.

4. Resultados e Discussões: abordando os itens descritos nos objetivos;

5. Conclusões

6. Sugestões para trabalhos futuros: onde são enumerados itens importantes para um melhor entendimento e estudo da interação entre borrachas e solventes, principalmente quanto à aplicação na análise da qualidade de combustíveis. Estes itens não foram estudados neste trabalho por falta de tempo para a realização de tantas análises adicionais, mas que devem ser levados em conta por aqueles que têm o intento de estudar este assunto.

7. Referências

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados alguns conceitos necessários para o entendimento deste trabalho. Um trabalho mais completo abordando assuntos relacionados à adulteração da gasolina pode ser encontrado na dissertação de mestrado anterior a este trabalho (TAKESHITA, 2006).

2.1 GASOLINA

A gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos voláteis, cuja composição relativa e características dependem da natureza do petróleo que a gerou (grau API, composição química), dos processos de refino e da finalidade para a qual foi produzida. É constituída basicamente por hidrocarbonetos entre 4 a 12 átomos de carbono, cuja faixa de destilação varia de 30 a 220°C sob pressão atmosférica (WIEDEMANN, D'AVILAB e AZEVEDO, 2005). Possui também contaminantes naturais em baixas concentrações, formadas por compostos contendo enxofre, oxigênio, metais e nitrogênio.

De acordo com a estrutura molecular, os hidrocarbonetos presentes na gasolina produzida em refinaria são divididos em quatro classes:

- *Parafinas Normais e Ramificadas*: hidrocarbonetos saturados de cadeia linear;
- *Cicloparafinas ou Naftênicos*: hidrocarbonetos saturados de cadeia cíclica;
- *Olefinas*: hidrocarbonetos com dupla ligação carbono-carbono. Altos teores de olefinas são responsáveis pela instabilidade química da gasolina, pois apresentam a tendência de reagirem entre si e com outros hidrocarbonetos na presença de oxigênio, luz ou calor, gerando polímeros (goma) (SOUZA, 2004).
- *Aromáticos*: substâncias que possuem o anel benzênico em sua estrutura molecular. Os compostos aromáticos conferem à gasolina uma boa resistência à detonação. Por outro lado, os aromáticos possuem a tendência de gerar mais fumaça e depósitos de carbono durante a queima no motor, comparativamente ao verificado para compostos saturados e olefinicos.

A gasolina produzida nas refinarias brasileiras é classificada como Tipo *A*, não sendo vendida nos postos de combustíveis. A gasolina Tipo *A* recebe obrigatoriamente nas distribuidoras a adição de etanol anidro, um aditivo antidetonante, sendo esta mistura classificada como gasolina Tipo *C*.

O teor de etanol adicionado à gasolina pode oscilar entre 20% a 25%v/v, com variação de $\pm 1\%$ v/v, segundo a disponibilidade de matéria-prima para a sua produção e oscilações do preço do álcool nos mercados interno e externo.

O percentual de álcool atualmente adicionado à gasolina é definido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento através da Portaria MAPA nº 554, de 27/05/2003, que entrou em vigor a partir de 01/06/2003, e que dispõe sobre a adição de álcool etílico anidro combustível (AEAC) à gasolina, fixando em 25% com variação de 1% o percentual obrigatório de adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina.

2.1.1 Adulteração da Gasolina

A adulteração da gasolina envolve a modificação de sua composição original pela adição de solventes com o intuito de diminuir os custos visando lucros. A situação mais comum de adulteração tem se dado pela adição em excesso de etanol anidro, em porcentagens maiores do que as permitidas pela legislação de 25% em volume (ANP, 2008). Também pode ocorrer a adição de etanol hidratado, embora seja uma situação mais difícil e menos comum devido à separação entre as fases aquosa e de hidrocarbonetos. Atualmente, tem havido casos de adulteração pela adição de metanol ao combustível.

Outra forma de adulteração ocorre pela adição de qualquer solvente petroquímico à gasolina *C*, em qualquer proporção de adição. Estes compostos têm um baixíssimo valor de mercado, pois são frequentemente obtidos como resíduos de um processo petroquímico, o que faz com que sejam muito usados para adulteração de gasolina *C*.

Os solventes usados com este propósito podem ser classificados em dois grupos: aromáticos e alifáticos, sendo que ambas as classes de hidrocarbonetos estão presentes na formulação da gasolina *A*. A adição de solventes alifáticos de baixo peso molecular são de difícil detecção, pois muitas vezes fazem parte da composição da gasolina original, possuindo uma faixa de destilação interna a da gasolina, além de serem os compostos de maior volume em sua formulação.

Compostos aromáticos estão presentes naturalmente em pequena quantidade na formulação da gasolina, além de possuírem uma faixa de destilação mais estreita e de maiores temperaturas. Estes compostos têm um baixíssimo valor de mercado, pois são frequentemente obtidos como resíduos de um processo petroquímico, o que faz com que sejam muito usados para adulteração de gasolina.

Para tentar evitar a adulteração usando solventes petroquímicos, a ANP obriga aos produtores e distribuidores de solventes no país a adicionar a estes uma substância chamada de “marcador de solvente”. O marcador é uma substância que não é própria da formulação da gasolina, cuja composição é conhecida apenas pela ANP, entretanto, pode-se afirmar que se trata de um isótopo não radioativo adicionado aos solventes em concentrações de 400 ppb (CIÊNCIA-HOJE, 2000).

A presença de marcador na gasolina indica adulteração por adição de solventes petroquímicos, entretanto, o marcador somente pode ser detectado através de uma corrida cromatográfica e somente se houver um padrão para comparação, o que é um procedimento caro e demorado.

Para a gasolina, a maioria dos casos de não conformidades registrados no país, deve-se à curva de destilação fora das especificações, ao teor inadequado de álcool anidro e a octanagem irregular (ANP, 2008).

Alguns dos “sintomas” apresentados pelos veículos automotores se estes forem abastecidos com gasolina adulterada são: o consumo de combustível aumenta de repente e sem motivos aparentes; o desempenho do motor piora, principalmente em subidas; fica difícil dar a partida pela manhã; o carro morre em pequenas paradas como semáforos; a combustão acontece antes do devido, o carro “bate pino” (WEIDMANN, 2003).

Pode-se citar como fatores motivadores da grande expansão da atividade ilícita de adulteração de combustíveis:

- a) A grande diferença de preço entre solventes e gasolina devido à alta incidência de impostos sobre a gasolina;
- b) Os solventes podem ser adquiridos facilmente no mercado;
- c) Os solventes são solúveis na gasolina, tornando difícil a detecção por simples inspeção visual;
- d) O número de postos de gasolina que existem no país é bastante grande, e mesmo com o programa de marcação

de solventes as adulterações continuam a acontecer, já que fiscalizar todos os postos e recolher amostras diariamente seria impossível.

2.1.2 Especificações da Gasolina Automotiva

Para fiscalizar a qualidade dos combustíveis vendidos no país, a ANP coleta amostras periodicamente e realiza diversos ensaios a fim de verificar a conformidade ou não com as especificações vigentes dadas pela Portaria ANP nº 309 de 27/12/2001 através do Regulamento Técnico nº 5/ 2001 (ANP, 2008). As especificações para a gasolina Tipo C são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Especificações da gasolina comum Tipo C. Portaria ANP nº 309 (ANP, 2008).

Característica	Especificação	Importância do Controle	Normas
Cor e Aspecto (se isento de corantes)	De incolor a amarelada, límpido e isento de impurezas.	Indica presença de contaminantes ou a oxidação de compostos instáveis. Materiais em suspensão reduzem a vida útil dos filtros de combustível e prejudicam o funcionamento do motor.	NBR 7148, ASTM D1298
% AEAC (% Vol.)	25%, ± 1%	A adição de álcool altera a octanagem da gasolina e a emissão de poluentes.	NBR 13992
Massa específica (kg/m ³ , 20°C)	Não especificado	Indica possíveis adulterações, com produtos mais leves ou mais pesados.	NBR 7148, NBR 14065, D1298, D4052
Destilação (°C)		Mede as características de volatilidade da gasolina, como descrito na seção Curvas de Destilação.	NBR 9619, D86
10% evaporado, máx.	65,0		
50% evaporado, máx.	80,0		
90% evaporado	190,0-145,0		
Ponto Final de Ebulição FBP, máx.	220,0		
Resíduo, % vol. máx.	2,0		
Octanagem MON, mín.	82,0	Indica a capacidade do combustível resistir à detonação.	MB 457, D2700
Octanagem IAD, mín.	87,0	Mede o desempenho real da	MB 457,

		gasolina, é a média entre o MON (octanagem em condições severas) e o RON (condições suaves).	D2700, D2699
Pressão de Vapor ¹ a 37,8 °C, kPa máx.	69,0	Avalia tendência de evaporação. Deve ser adequada para garantir a partida fácil do motor e não interromper a passagem do combustível ao sistema de alimentação.	NBR 4149, NBR14156, D4953, D519, D5191, D5482
Goma, mg / 100 ml máx.	5	Indica formação de goma por reação natural entre olefinas, ar e calor. Pode provocar depósitos e obstruções.	NBR14525, D381
Período de Indução a 100°C, minutos	360	Indica o período de vida útil durante a estocagem	NBR14478, D525
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx	1	Verifica a tendência à corrosão nas partes metálicas do motor.	NBR14359, D130
Enxofre, % massa máx.	0,10	Ação corrosiva no motor, deterioração do óleo lubrificante, formação e emissão de gases tóxicos.	NBR6563, NBR14533, D1266, D54, D4294, D3120, D2622
Benzeno, %vol. máx.	1,0	Composto cancerígeno.	D3606, D6277, D5443, D3237
Chumbo, g/L máx.	0,005	Elevada toxidez e envenenador de catalisadores.	—
Hidrocarbonetos,%vol.		Controlar emissões atmosféricas e inibir adição de solventes.	MB 424, D1319
Aromáticos, máx.	45		
Olefínicos, máx.	30		

¹ Para os Estados do RS, SC, PR, SP, RJ, ES, MG, MT, MS, GO e TO, bem como para o DF, admite-se nos meses de Abril a Novembro um acréscimo de 7,0 kPa ao valor máximo especificado para a Pressão de Vapor.

Um combustível pode ser classificado como “não conforme” se for de má qualidade, se tiver sofrido algum processo de degradação natural devido a longos períodos de estocagem, se tiver sido contaminado durante o transporte ou estocagem ou mesmo se tiver sido adulterado. A estocagem de combustível por longos períodos não é interessante para os donos de postos por motivos econômicos. Como a gasolina distribuída por todo o país provém em sua quase totalidade das refinarias da Petrobras, dificilmente uma não conformidade será devido à má qualidade da gasolina, já que os padrões de qualidade da Petrobras são muito rígidos. A contaminação da gasolina pode ocorrer por fatores adversos, como pela mistura com diesel dentro de caminhões de transporte sujos. No entanto, a maior causa das não conformidades registradas com a gasolina vendida no Brasil é devido à adulteração pela adição de solventes.

Em algumas situações nota-se que a adição de um determinado tipo de solvente pode até melhorar alguma característica específica da gasolina, como por exemplo, a octanagem; entretanto isto não torna a ação benéfica ou legal, pois implica diretamente em sonegação de impostos, concorrência desleal, aumento da poluição ambiental, além de danificar o veículo a médio e longo prazo e aumentar o consumo de combustível.

2.1.3 Métodos Tradicionais de Detecção de Adulteração de Gasolina

A aferição da qualidade e detecção de adulterações da gasolina é feita através da realização dos testes da Tabela 1, conforme as especificações da ANP. Diversos outros métodos têm sido estudados e relatados pela literatura. Citam-se aqui alguns exemplos.

- **Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear** - A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A ressonância magnética nuclear (NMR) consiste em submeter uma substância a um campo magnético forte aliado a um sinal de radio frequência (RF). (BURRI *et al.*, 2004) desenvolveram um método baseado neste ensaio para medir concentrações de aromáticos, olefinicos e alifáticos em amostras de gasolina. Por estar o método fundamentado na composição molecular, ele pode ser aplicado a qualquer tipo de gasolina. Este método, segundo os autores, é indicado para laboratórios que realizam uma grande quantidade de ensaios, pois o

tempo de análise é curto, quando comparado com a análise cromatográfica.

- **Cromatografia Gasosa (CG)** - A cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: a fase estacionária e a fase móvel. A amostra é vaporizada e transportada, por uma corrente de gás inerte, normalmente hidrogênio, hélio, nitrogênio ou argônio, através de uma coluna empacotada com a fase estacionária. Pela cromatografia gasosa é possível detectar a adulteração de combustíveis, sendo os vários componentes da amostra separados e os resultados da análise expressos por um cromatograma. Cada componente na mistura aparece como um pico no cromatograma, e a altura e área deste pico são proporcionais à concentração do componente na mistura. Como a maior causa de adulteração da gasolina ocorre pelo excesso de álcool anidro, normalmente, nenhum pico novo é percebido, ocorrendo somente um aumento da área do pico correspondente. Apesar de muito eficiente para constatar a adição criminosa em excesso de compostos já presentes naturalmente em um combustível, a análise por cromatografia gasosa necessita da comparação com o cromatograma de uma amostra de gasolina padrão. Só assim, pode-se saber, por este método, se houve a adição de algum composto estranho à gasolina. Caso isto não seja possível, faz necessário o uso de outros métodos capazes de identificar quimicamente um composto estranho, como um espectrômetro de massa. A composição de uma gasolina comercial determinada por cromatografia gasosa foi usada por (BURRI *et al.*, 2004) para estabelecer relações matemáticas entre a massa específica e o peso molecular médio de aromáticos, olefinas e alifáticos. A composição da gasolina determinada por RMN foi comparada com os resultados obtidos por métodos padrões de análise, como cromatografia, infravermelho e indicador de absorção por infravermelho. A concordância dos resultados do RMN com os obtidos por cromatografia e infravermelho foi muito boa para o benzeno, obtendo um coeficiente de correlação de 0,98.

- **Cromatografia Gasosa Headspace** - A técnica consiste em colocar uma amostra em um frasco de vidro, selar o conjunto e aguardar até que o equilíbrio termodinâmico entre as fases seja alcançado, o que normalmente é alcançado através de um banho termostatizado. Em seguida, com a ajuda de uma seringa, uma alíquota da fase gasosa é retirada do frasco e injetada no cromatógrafo gasoso. A Cromatografia

Gasosa por Headspace (CGH) é usada para análise de compostos orgânicos voláteis em amostras sólidas, líquidas e gasosas. Esta técnica é altamente eficiente para a análise de compostos de elevada volatilidade; compostos com alta temperatura de ebulição não são detectados devido à baixa concentração do componente na fase gasosa. Outra aplicação muito importante da CGH para as Indústrias do Petróleo e Gás é a determinação da pressão de vapor de hidrocarbonetos, um parâmetro de controle de qualidade e detecção de adulteração. (WOODROW e SEIBER, 1988) usaram a CGH para medir a pressão de vapor de n-alcenos, diesel, gasolina e óleo cru e compararam seus resultados com os obtidos pelo método de Pressão de Vapor Reid para os dois últimos, e apesar das correlações usadas serem aplicáveis apenas para gases ideais, os resultados mostraram razoável concordância.

- **Espectrometria de Massa** - Consiste em bombardear a amostra com um feixe de elétrons, promovendo a ionização e fragmentação das moléculas. Estes íons são contados e computados em função de sua massa atômica, o que possibilita a identificação da substância. Normalmente é um método associado à cromatografia gasosa.
- **Absorção por Fluorescência** - Uma parte importante do controle da qualidade da gasolina envolve a análise quantitativa de alguns hidrocarbonetos. O método de indicador de absorção por fluorescência é usado para determinar a concentração de aromáticos, olefínicos e alifáticos na gasolina. Apesar de barato e simples, o método fornece informações limitadas quanto à composição, além de uma pouca reprodutibilidade e precisão. Também é comum a constatação de que gasolinas com grandes quantidades de di-olefinas produzirem contornos mal definidos na coluna de absorção, o que torna a reprodutibilidade ainda pior.
- **Espectroscopia de Infravermelho** - Os compostos orgânicos também absorvem radiações na região do infravermelho (IV) do espectro. A radiação infravermelha não tem energia suficiente para excitar os elétrons e provocar transições eletrônicas, mas é capaz de fazer os átomos vibrarem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem. Estas vibrações são quantizadas e, quando ocorrem, os compostos absorvem energia na faixa do infravermelho em certas regiões do espectro. Quando a ligação absorve energia, ela sofre alterações e, ao retornar ao estado original, libera essa energia, que então é detectada pelo espectrômetro. Logo, através da comparação dos valores de energia da radiação infravermelha

para os quais ocorre absorção, podem-se identificar as moléculas ou os tipos de moléculas presentes nas amostras. O teor de benzeno também é frequentemente especificado pelo método de espectroscopia de infravermelho. Este é o método auxiliar mais usado pela ANP para quantificar o teor de aromáticos, olefínicos e oxigenados na gasolina C, embora apresente um sério problema de descalibração quando o teor de etanol na gasolina for diferente do padrão.

2.2 ÁLCOOL ETÍLICO

O etanol é produzido em grande escala, no Brasil, a partir da fermentação da cana-de-açúcar e de uma posterior destilação em várias usinas de açúcar e álcool espalhadas pelo país.

A mistura do etanol com gasolina é endotérmica apresentando aumento de volume durante a mistura. Sua temperatura de ebulição é constante e igual a 78,4°C (PERRY, 1999).

O objetivo da adição deste composto à gasolina é elevar a octanagem, propriedade fundamental para o bom desempenho do motor, e diminuir as emissões de monóxido de carbono devido a uma combustão mais completa. Seu uso na gasolina foi favorecido pela qualidade de volatilidade e por apresentar ponto de ebulição dentro da faixa de destilação da gasolina.

A porcentagem de adição de álcool à gasolina variou ao longo dos anos devido às alterações promovidas nas diretrizes políticas energéticas, em função dos preços do açúcar e do álcool no mercado externo, e também levando em conta a expectativa de produção de álcool ou a disponibilidade do produto, tendo em vista a estabilidade do preço (MARJOTTA-MAISTRO, 2002). Há dois tipos de álcool etílico usados no Brasil:

1. Álcool etílico anidro combustível (AEAC) - usado na mistura com a gasolina A para formar a gasolina C, sendo solúvel nesta em quaisquer proporções. Quando se fala em etanol neste trabalho, é a este tipo de composto a que se está se referindo;
2. Álcool etílico hidratado carburante (AEHC) - não deve ser usado na gasolina por possuir água, sendo indicado para utilização como combustível em motores movidos a álcool.

2.3 SOLVENTES

São considerados solventes os produtos líquidos derivados de frações resultantes do processamento de petróleo, frações de refinaria e de indústria petroquímica, bem como frações resultantes do processamento de carvão, utilizados como dissolventes de substâncias sólidas e líquidas sem que ocorra reação química que altere a constituição molecular dessas substâncias, resultando em solução dispersa e uniforme ou solução verdadeira (PANP-41, 2001).

É atribuído neste trabalho o termo solvente sobre qualquer substância adicionada ilegalmente à gasolina *C* com o intuito de aumentar o seu volume e obter maiores ganhos financeiros sobre sua venda.

Os solventes mais utilizados para o propósito da adulteração provêm de refinarias e pólos petroquímicos, com exceção do álcool anidro que é produzido em destilarias. Os solventes derivados do processamento do petróleo podem ser alifáticos ou aromáticos, diferindo pelo tipo de hidrocarboneto que os constituem e pelo método usado para a sua manufatura (PETROBRAS, 2008). Exemplos de solventes alifáticos são: hexano, querosene, aguarrás e solvente de borracha. Exemplos de solventes aromáticos: benzeno, tolueno e xilenos. Os principais segmentos consumidores de solventes no país são: tintas e vernizes, limpeza, extração de óleos, borracha, resinas e adesivos (ANP, 1999).

2.4 POLÍMEROS

Os materiais poliméricos são macromoléculas constituídas de muitos segmentos repetidos, ou unidades fundamentais, chamados meros. Monômero é a molécula constituída por um único mero.

Os monômeros se unem através de ligações químicas covalentes formando uma longa sequência de meros através de reações de polimerização. A Figura 1 exemplifica este conceito. A cadeia polimérica normalmente é composta por átomos de carbono unidos a átomos de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e halogênios (STROBL, 2007b).

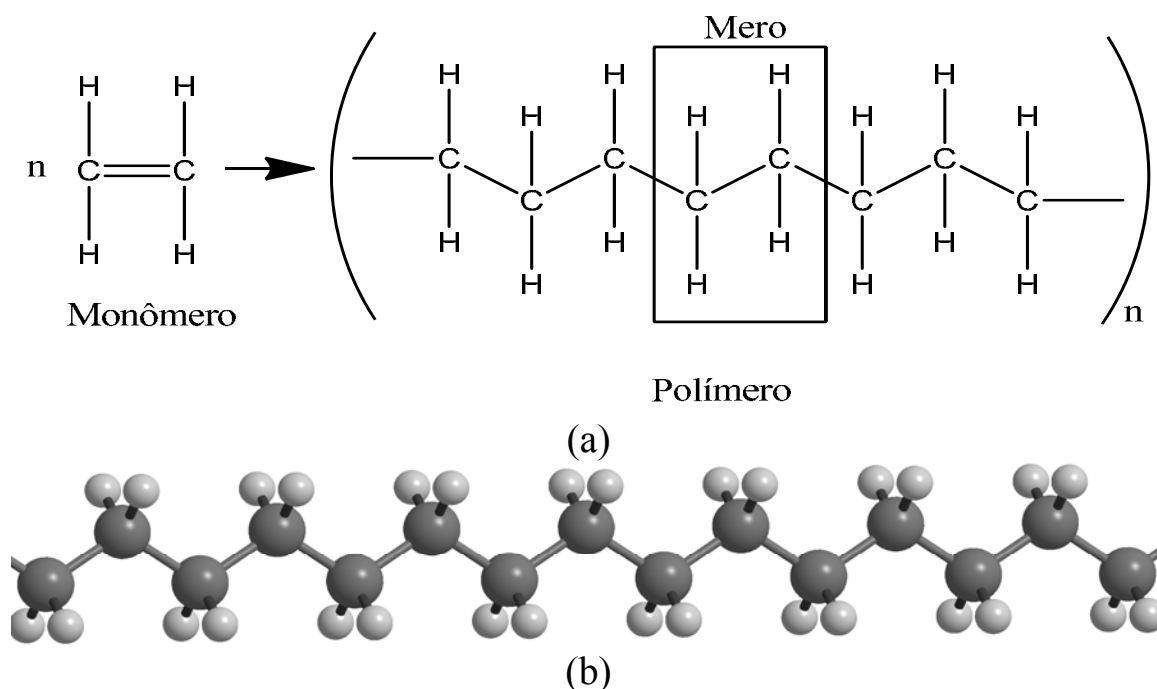


Figura 1. Unidades fundamentais de um polímero (a). Molécula de polietileno (b). Adaptado de: (STROBL, 2007a).

As diversas propriedades dos polímeros, entre elas o inchamento por um determinado solvente, dependem da sua natureza química, da distribuição do comprimento das cadeias poliméricas e formato do polímero, como também de outros fatores como grau de cristalinidade, natureza e quantidade de aditivos como plastificantes e cargas. Todos estes fatores influenciam as propriedades poliméricas em algum grau, tais como dureza, inflamabilidade, resistência química, resposta biológica, conforto, aparência, propriedades elétricas, retenção de umidade, etc.

A solubilidade de um polímero em solventes, em geral, diminui com o aumento da cristalinidade, do número de reticulações, da massa molecular e com a adição de elementos polares na cadeia principal (CHARLES E. CARRAHER, 2003).

Este capítulo vai tratar de uma descrição e classificação de polímeros com o intuito de se conhecer os fatores relacionados à sua constituição que tem relação com a difusão e absorção de um solvente, e que por consequência, afetam o grau de inchamento do polímero.

2.4.1 Classificação dos Polímeros

Há várias formas de se classificar polímeros, dependendo da estrutura e de suas propriedades. Abaixo uma descrição resumida.

1) Quanto aos Tipos de Meros

- a) Homopolímeros - polímeros que apresentam apenas uma unidade de repetição, um tipo de mero;
- b) Copolímeros são polímeros constituídos de diferentes tipos de meros. A produção de copolímeros é geralmente motivada pelo objetivo de se alterar propriedades e comportamento dos polímeros. Assim, o comportamento de certos polímeros frente à temperatura ou à presença de solventes pode ser radicalmente alterada com a introdução de determinadas unidades de repetição em homopolímeros.

2) Quanto ao Mecanismo de Polimerização

- a) Adição: nenhuma molécula pequena é eliminada como produto das reações e a polimerização é caracterizada principalmente pela abertura ou quebra de ligações duplas entre átomos de carbono (-C=C-) (DAN HERTZ, FARINELLA e DANNY HERTZ, 2001). Um exemplo típico desse tipo de polimerização envolve a produção do polipropileno a partir do monômero propileno;
- b) Condensação: as reações de condensação se caracterizam pela eliminação de uma pequena molécula (geralmente água) durante o processamento da reação (DAN HERTZ *et al.*, 2001). Um exemplo típico de preparação de polímeros via condensação é a produção do polietileno tereftalato (PET) que é formado pela reação dos monômeros ácido tereftálico (1,4 benzoldicarboxílico) e etileno glicol (etanol-1,2 diol), sendo comumente usado na fabricação de recipientes plásticos.

3) Quanto à Configuração Molecular (estereoisomeria) - A maneira com que os grupos químicos são dispostos ao longo da cadeia polimérica define a propriedade de taticidade e gera polímeros estereoisômeros. Esta é uma propriedade muito importante na determinação de características fundamentais dos polímeros.

- a) Polímeros atáticos - apresentam agrupamentos periféricos distribuídos aleatoriamente pelas cadeias, não há padrão;
- b) Polímeros sindiotáticos - os agrupamentos periféricos se dispõem alternadamente de um lado e de outro da cadeia polimérica;
- c) Polímeros isotáticos apresentam os agrupamentos periféricos situados em apenas um dos lados da cadeia polimérica.

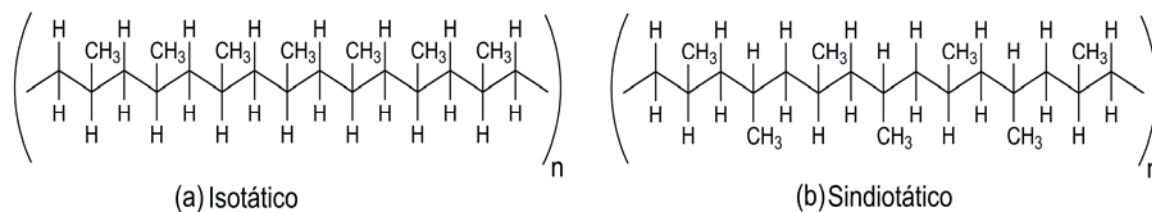


Figura 2. Estereoisomeria: (a) polímero isotático; (b) polímero sindiotático.

4) Quanto à Estrutura da Cadeia Polimérica

a) Linear – longas e contínuas cadeias poliméricas;

b) Ramificada – ramificações na longa cadeia polimérica;

c) Reticulada – ramificações conectando diversas cadeias poliméricas entre si.

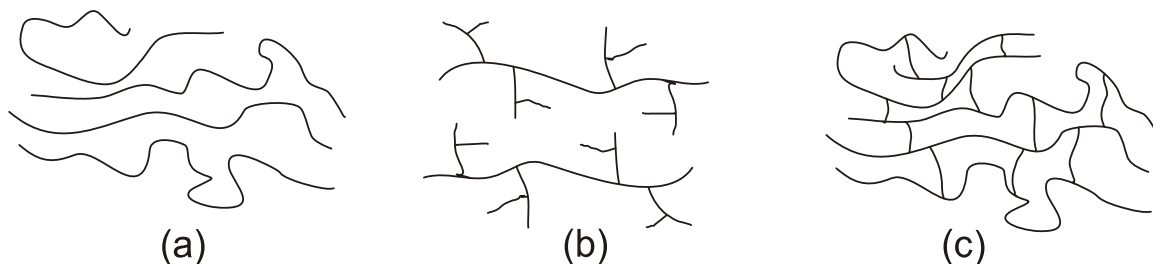


Figura 3. Representação de estruturas de cadeias poliméricas: (a) linear, (b) ramificada, (c) reticulada.

5) **Quanto à Cristalinidade:** Um cristal é constituído por “motivos estruturais” que se repetem regularmente no espaço. Estes motivos podem ser átomos, moléculas ou grupos de átomos, de moléculas ou de íons (ATKINS, 1999). A cristalização é um processo comum que ocorre durante a transição líquido-sólido para muitos materiais, assim como para a água. Contudo, no caso de polímeros, a transição de estado amorfo-cristalino não é um processo simples, pois está ligada a restrições resultantes da dificuldade das macromoléculas em se adaptarem a posições regularmente distribuídas no espaço. Desta forma, polímeros podem se apresentar na forma de amorfos, semicristalinos e com alto grau de cristalinidade, pois não existe um polímero sintético que seja 100% cristalino devido às ligações das extremidades das cadeias e do arranjo entre as cadeias, conforme mostra a Figura 4.

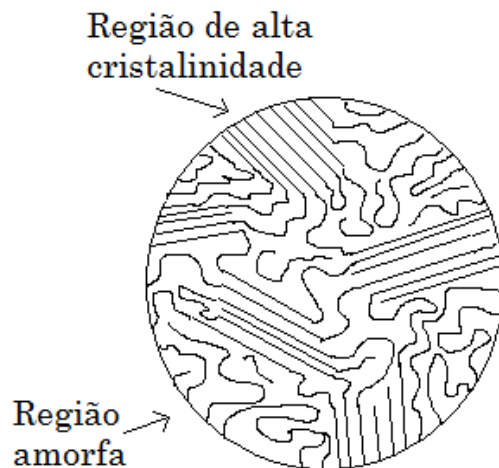


Figura 4. Microestrutura de um polímero semicristalino mostrando regiões cristalinas e amorfas Adaptado de: (HAYDEN, MOFFATT e WULFF, 1965).

- a) Polímeros amorfos e semicristalinos, assim como vidros, são materiais que ao serem aquecidos não estão realizando uma fusão, como acontece com os materiais cristalinos, mas sim, uma transição de fase chamada de **transição vítrea** (SOUZA, SILVA e AMARAL, 2004) do estado vítreo (*glassy*) para o estado elastomérico (*rubbery*) e caracterizada pela **Temperatura de Transição Vítrea (T_g)**. Na transição vítrea, o polímero passa de um estado desordenado rígido para outro estado desordenado, entretanto, no qual as cadeias poliméricas possuem maior mobilidade.

A **temperatura de transição vítrea, T_g** , é então definida como a temperatura acima da qual um polímero se torna mole e dúctil e abaixo da qual se torna duro e quebradiço, como o vidro. A borracha deve ser predominantemente amorfa à temperatura ambiente para que a flexibilidade da cadeia não seja inibida pela cristalização.

Se o aquecimento persistir, ter-se-á outra mudança de fase, neste caso, a fusão propriamente dita caracterizada pela **Temperatura de Fusão (T_f)**. Polímeros amorfos são duros, inflexíveis e frequentemente frágeis, quebrando facilmente. Polímeros na região de transição vítrea são mais extensíveis.

- b) Polímeros com alto grau de cristalinidade são altamente elásticos e quando aquecidos sofrem apenas fusão do material e, as partículas do arranjo cristalino ordenado passam para um arranjo desordenado no estado líquido (HAYDEN *et al.*, 1965).

Através de tratamentos específicos, as regiões cristalino-amorfas podem variar de altamente randômicas à preferencialmente orientadas e ordenadas, sendo que *a orientação diminui a quantidade de volumes ou espaços vazios na matriz polimérica, além de alterar outras propriedades associadas a esta ordem.*

A absorção de um solvente por uma matriz polimérica depende da difusão do solvente para dentro da matriz, o que se dá através da ocupação dos volumes vazios do polímero. Logo, a distribuição de vazios na matriz polimérica é um fator que afeta diretamente o inchamento de borrachas. Se a formação e a distribuição de espaços vazios no polímero puderem ser controladas, será possível controlar a difusão do solvente e também o seu inchamento, ou dissolução.

Além disso, *nos polímeros mais cristalinos as cadeias poliméricas estão unidas em um arranjo regular e termodinamicamente mais estável, não sendo fácil a penetração e liberação das cadeias pelo solvente, de forma que polímeros amorfos são normalmente mais fáceis de dissolver, em contraste ao que ocorre com polímeros semi e de alta cristalinidade* (TERAOKA, 2002).

5) Quanto às Propriedades Térmicas dos Polímeros

- a) *Polímeros termoplásticos* podem ser fundidos, o que permite a deformação a partir da aplicação conjunta de pressão e temperatura. Quando resfriados, tais polímeros retomam a sua rigidez inicial. O comportamento térmico desse tipo de polímero viabiliza a produção em larga escala de artefatos através de processos mecânicos como a extrusão e a moldagem por injeção. Esse comportamento também permite que sejam reciclados a partir de rejeitos e refugos. Possuem cadeias lineares ou ramificadas, apresentando ligações químicas de *van der Waals* (ligações fracas) entre as cadeias, as quais podem ser facilmente rompidas com a introdução de energia, permitindo a movimentação das cadeias poliméricas e fazendo o polímero fluir. Exemplos de polímeros termoplásticos: polietileno, polipropileno, PMMA [poli(metacrilato de metila)], cloreto de polivinila (PVC).

b) Polímeros termorrígidos, ou termofixos, são aqueles que não fundem com o aumento da temperatura e por isso, uma vez produzidos, não podem ser reformados ou reprocessados. Uma elevação contínua da temperatura leva à degradação térmica, ou queima do polímero. Estes materiais são de difícil reciclagem e após terem adquirido sua forma final, apenas etapas de processamento via usinagem são possíveis. Polímeros termorrígidos apresentam cadeias conectadas entre si por ligações cruzadas, ou reticulações, do tipo covalente, as quais só são rompidas com a introdução de elevadas quantidades de energia. Isto, usualmente, leva também ao rompimento das ligações formadoras das cadeias poliméricas e à degradação do polímero. Exemplos de polímeros termorrígidos são as resinas epoxídicas e fenólicas e borrachas vulcanizadas (BOWER, 2002).

7) Quanto à Aplicação dos Polímeros

- a) Elastômeros: também conhecidos como borrachas, são quaisquer materiais poliméricos cujas dimensões podem ser drasticamente alteradas pela aplicação de uma força, mas que retornam a sua forma original quando esta força é retirada. Normalmente são polímeros de alto peso molecular, com temperatura de transição vítrea muito baixa para permitir a sua mobilidade e são amorfos no seu estado relaxado polímero (SPERLING, 2006). Normalmente são homopolímeros derivados de dienos. Ex: borracha natural, polibutadieno, silicone;
- b) Fibras: são materiais que se caracterizam pela existência de uma ordem monoaxial, em nível molecular, com direção paralela ao eixo do filamento. Normalmente estes materiais possuem um alto grau de cristalinidade, embora possam se obter fibras de materiais amorfos;
- c) Plásticos: material sintético dotado de grande maleabilidade, facilmente transformável mediante o emprego de calor e pressão, e que serve de matéria-prima para a fabricação dos mais variados objetos: vasos, toalhas, cortinas, bijuterias, carrocerias, roupas, sapatos, etc.

2.4.1.1 Massa Molecular de Polímeros

O tamanho das macromoléculas é uma propriedade que lhes confere características únicas e importantes, em geral, quanto maior a massa molecular do polímero, maior o tamanho da cadeia. É uma característica muito importante e esta relacionada a diversas propriedades deste material como temperatura de transição vítrea, viscosidade em solução e fundida, módulo de elasticidade, resistência ao calor e química, etc. (CHARLES E. CARRAHER, 2003).

Os mecanismos envolvidos numa reação de polimerização criam polímeros com diferentes massas moleculares decorrente da formação de cadeias poliméricas com variados tamanhos. Essa distribuição de massa molecular ocorre pelo fato da cinética de polimerização, assim como na maioria das reações químicas, ser determinada pelas probabilidades de interação entre as entidades químicas.

Polímeros com baixa massa molecular são mais fáceis de serem dissolvidos e quando em solução alteram em menor grau a viscosidade dessas. Em geral, os polímeros com maiores massas moleculares apresentam valores de módulo de elasticidade superiores aos de correspondentes amostras de cadeias menores.

A maior parte dos polímeros sintéticos e muitos dos naturais consistem de moléculas com diferentes massas moleculares e são ditos polidispersos (CHARLES E. CARRAHER, 2003).

A distribuição da massa molecular pode ser relativamente ampla como acontece com grande parte dos polímeros sintéticos, ou pode ser bastante estreita para certos polímeros naturais devido a restrições estéricas e eletrônicas, como também pode ser mono, bi, tri ou polimodal. Uma curva bimodal de distribuição de massa molecular é frequentemente característica da polimerização que ocorre sobre duas rotas ou condições distintas.

A Figura 5 mostra uma representação de distribuições de massa molecular em polímeros.

Alguns dos métodos utilizados para determinar a massa molecular de polímeros são: espectroscopia de infravermelho, cromatografia por exclusão, osmometria de membrana e viscosidade de soluções diluídas (BOWER, 2002).

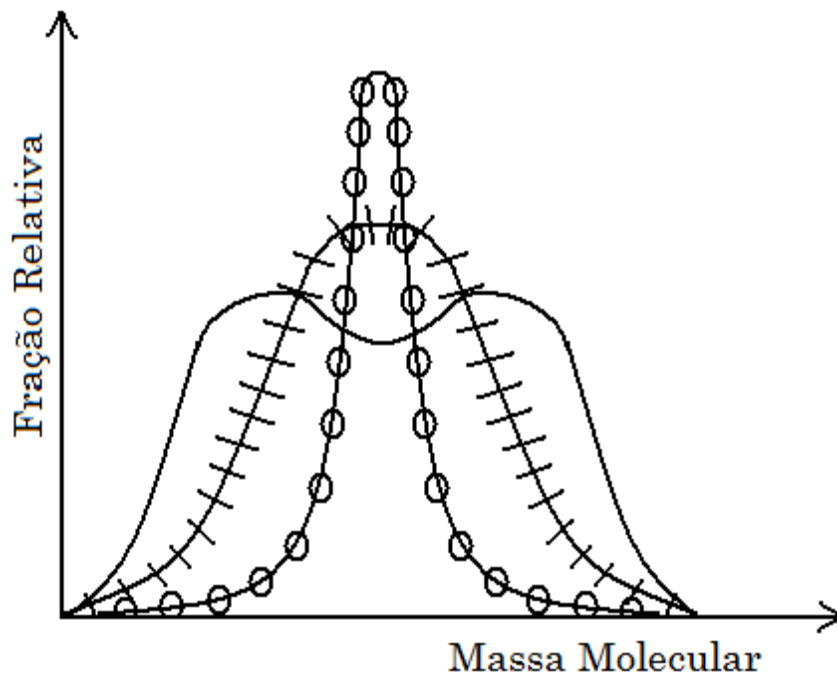


Figura 5. Representação das distribuições de massa molecular de polímeros: (—) curva de distribuição bimodal; (+++++) distribuição ampla; (o—o—o) distribuição estreita. Adaptado de: (CHARLES E. CARRAHER, 2003).

Devido a esta distribuição de tamanhos de cadeia em um polímero existem algumas medidas representativas da massa molecular. Para um polímero com n_i cadeias com massa molecular M_i .

A **Massa Molecular Média Numérica** \bar{M}_n é definida como:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (2.1)$$

A **Massa Molecular Média em Peso** \bar{M}_w é definida como:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} \quad (2.2)$$

onde w_i é a quantidade em gramas de cadeias poliméricas com massa molecular M_i .

A relação entre \bar{M}_w e \bar{M}_n é frequentemente usada para expressar o grau de polidispersividade de um polímero, ou *índice de polidispersividade IP*, quanto maior for esse índice, mais ampla será a distribuição de tamanhos de cadeias:

$$IP = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\sum_i n_i \sum_i n_i M_i^2}{\left(\sum_i n_i M_i \right)^2} \quad (2.3)$$

2.4.2 Elastômeros ou Borrachas

Elastômeros, também conhecidos comumente por borrachas, são materiais poliméricos que tem propriedades de extensibilidade devido à aplicação de uma força e de recuperação elástica com a cessão desta força.

As borrachas são um importante tipo de material polimérico com muitas aplicações, podendo ser empregado em diversas áreas abrangendo desde pneus de automóveis, correias, vedações em aviões supersônicos até válvulas cardíacas (HANLEY, 2008).

As borrachas podem ser divididas em termorrígidas e termoplásticas, de acordo com o comportamento frente à aplicação de calor (RUBBERPEDIA, 2010):

- **Borrachas termorrígidas**: são arranjos tridimensionais de grandes cadeias de moléculas unidas entre si por ligações químicas cruzadas, ou reticulações. Este tipo de borracha absorve solvente e incha, mas não sofre dissolução;
- **Borrachas termoplásticas agregadas**: as cadeias de moléculas são unidas por simples agregação física de partes destas moléculas em domínios rígidos, e não por ligações químicas como acontece com as termorrígidas. As termoplásticas se dissolvem em um solvente específico e amolecem sob a aplicação de calor, podendo ser processadas e reprocessadas repetidamente. Citam-se o estireno-butadieno-estireno (SBS) e o estireno-isopreno-estireno (SIS);

- **Borrachas termoplásticas vulcanizadas (TPV)**: foram desenvolvidas através de um processo de vulcanização dinâmica de elastômeros dispersos em uma fase plástica, conforme exemplifica a Figura 6. Com este processo os elastômeros termoplásticos não apenas se comportam como borracha, mas também se parecem com elas, tendo a maioria de suas propriedades. A vulcanização dinâmica do elastômero ocorre em extrusoras especiais durante a mistura com o plástico. O processo, que mescla mistura e vulcanização, assegura a formação das partículas reticuladas finamente dispersas na fase plástica. Exemplo: estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS). Os TPVs, por seu excelente conjunto de propriedades somado ao seu desempenho a altas temperaturas, são largamente utilizados na indústria automobilística (HOLDEN, 2005).

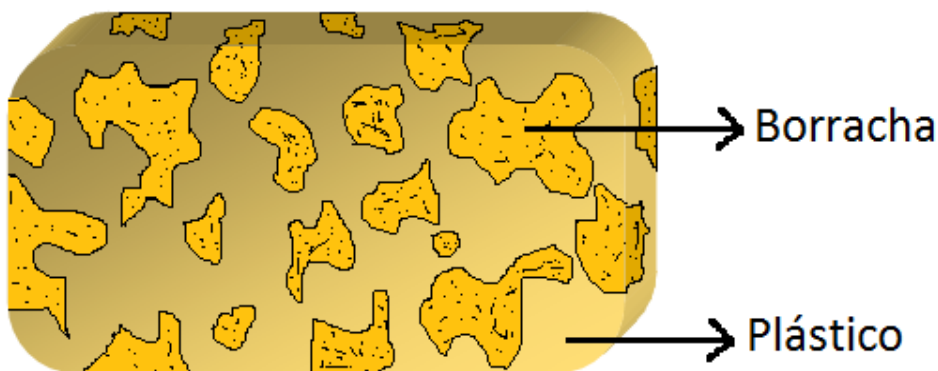


Figura 6. Configuração de uma borracha termoplástica vulcanizada.
Adaptado de: (HOLDEN, 2005).

Em muitos casos, as borrachas termoplásticas e termorrígidas podem ser usadas intercambiavelmente. Em outros casos, mais exigentes como em pneus, peças de máquinas, molas, os elastômeros termorrígidos são exclusivamente usados devido à sua alta elasticidade, resistência e durabilidade.

2.4.2.1 Formulação de Borrachas

É chamada de **composição ou formulação da borracha** a adição de diversas substâncias químicas ao polímero na produção da borracha e de seus artefatos, com o objetivo de obter propriedades desejadas, facilidade de processamento e melhoria do desempenho (BOWER, 2002).

O conhecimento dos elementos da formulação é importante no estudo do inchamento de borrachas. Alterando-se a composição da borracha, mudam-se diversas propriedades e características do elastômero tais como os parâmetros de solubilidade que afetam diretamente o inchamento das borrachas.

Ingredientes típicos incluem: agentes de reticulação ou de cura, reforçadores, antidegradantes, facilitadores de processo, extensores, corantes e aditivos específicos.

Entre os agentes de reticulação ou de cura, citam-se: di-isopropil xantogen polissulfeto para uso como agente reticulante na vulcanização de borrachas natural, estireno-butadieno, acrilonitrila-butadieno e terpolímeros de etileno-propileno.

Os aditivos podem ser adicionados antes ou durante o processamento do polímero e são usados para uma variedade de propósitos, podendo ser classificados como: cargas, antioxidantes, estabilizantes, retardantes de chama, pigmentos, lubrificantes, emulsificantes.

Antioxidantes e estabilizantes são usados em pequena quantidade no polímero para prevenir a degradação pela exposição ao ar, luz e calor. Ex: Aldol-a- naftilamina, fenóis alquilados (C4 e/ou C8), BHT (buti-hidroxitolueno), 4,6-dinonil-o- cresol, hidroquinona monobenzil éter.

Cargas podem ser usadas tanto para produzir um produto mais barato ou para melhorar algumas propriedades, particularmente as mecânicas. Alguns materiais com propriedades muito diferentes podem ser adicionados ao polímero formando compósitos, de forma que estes materiais agem como reforçadores aumentando a resistência e a rigidez do produto. Materiais particulados como negro de fumo são frequentemente usados como reforçadores de elastômeros como em pneus de carros. Ex: hidróxido de alumínio, silicato de alumínio, sulfato de bário, negro de fumo, algodão, mica, nylon, sílica, dióxido de titânio, carbonato de zinco, sulfeto de zinco.

Lubrificantes podem ser usados externamente para prevenir a adesão do polímero ao equipamento de processamento, ou internamente para reduzir o atrito e aumentar a fluidez do material (BOWER, 2002). Ex: polietileno, estearato de sódio.

Plastificantes são também adicionados aos polímeros para torná-los mais macios e facilitar o processamento. Geralmente, são moléculas pequenas e não voláteis que dissolvem o polímero, separando as cadeias umas das outras.

Aceleradores de processo como: 2-Benzotiazil-N, N - dietiltiocarbamil-sulfeto, benzoil peróxido, 1,3-Bis(2-benzotiazolilmercaptopetil) uréia, N-terc- Butil-2-benzotiazole sulfamida, butiraldeido-anilina, dissulfeto de carbono, dibenzilamina, N-ciclohexil-2-benzotiazole sulfenamida, di-terc- butil peroxide, 2,4-diclorobenzoil peroxide, 2-mercaptobenzotiazole, dibutil-ditiocarbamato de sódio, oleato estanoso como acelerador de elastômeros de silicone, zinco 2-mercaptobenzotiazole (FDA-CFR(US), 2010).

Há também elementos com outras funções como retardantes de processo (Ex: cianoguanidina, anidrido ftálico, ácido salicílico), ativadores (Ex.: dietilamina, ácidos graxos, carbonato e óxido de magnésio, ácido oléico, tetracloro-p- benzoquinona, trietanolamina, sais de zinco de ácidos graxos), emulsificantes (Ex.: sais de ácidos graxos, sódio, potássio, breu e resinas, lauril sulfato de sódio), plastificantes (Ex.: butil oleato, butil laureato, butil estearato, di-isodecil ftalato, lanolina, óleo mineral, petrolato, resina fenol-formaldeído, propileno glicol) (FDA-CFR(US), 2010).

2.4.2.2 Processos de Cura e de Vulcanização

O processo de formação de reticulações entre cadeias poliméricas cria um arranjo tridimensional conectando várias cadeias independentes entre si, alterando suas propriedades mecânicas, onde o polímero passa do estado plástico ao estado elástico.

O tipo de ligação química entre as cadeias poliméricas é um dos fatores de grande influência sobre o mecanismo de dissolução e inchamento de polímeros frente à ação de solventes. Polímeros reticulados exibem um comportamento de inchamento, ao invés da dissolução, quando expostos aos solventes adequados.

*A formação de reticulações em polímeros pode ser promovida por meio de várias substâncias químicas. Quando essa reticulação envolve a utilização de enxofre ou compostos de enxofre, o processo é chamado de **vulcanização**; se outros compostos são usados o processo é genericamente chamado de **cura** (FURTADO et al., 2001).*

A Figura 7 mostra um esquema idealizado de vulcanização da borracha natural.

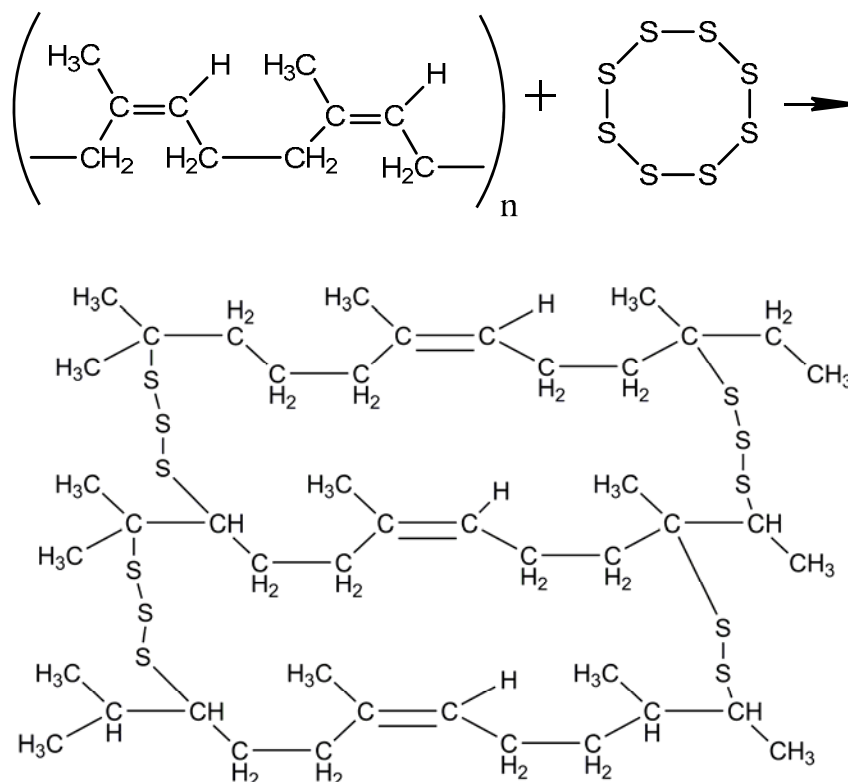


Figura 7. Esquema de reação idealizado para vulcanização da borracha natural.

O número de reticulações (densidade de reticulações) formadas na cadeia polimérica depende da quantidade de agentes de reticulação empregados, da sua atividade e do tempo de reação. Diversas propriedades dos polímeros são alteradas com o aumento da densidade de reticulações na cadeia polimérica, entre elas: (RUBBERPEDIA, 2010)

- Valores de tensão, tensão de ruptura e alongamento;
- Elasticidade de resalto a elevadas temperaturas;
- Amortecimento dinâmico a elevadas temperaturas;
- Resistência à progressão do corte;
- Deformação permanente por compressão;
- Resistência à fadiga e à abrasão;
- Resistência ao inchamento;
- Permeabilidade ao gás;
- Flexibilidade à baixa temperatura;
- Resistividade.

A formação de reticulações pode ocorrer através de reações de adição, substituição, eliminação, ou uma combinação destas (FURTADO *et al.*, 2001). A investigação dos mecanismos de reticulação e das estruturas das borrachas reticuladas pode ser feita utilizando-se várias técnicas: análise química, ressonância magnética nuclear de carbono 13 (^{13}C RMN) no estado sólido, determinação da constante cinética, inchamento no equilíbrio, calorimetria diferencial de varredura (DSC), entre outras (AKIBA e HASHIM, 1997).

Um sistema de reticulação contém agentes de reticulação (enxofre, óxidos metálicos, compostos difuncionais e peróxidos) e outros aditivos como aceleradores, ativadores, retardadores com funções específicas para produzir as características e propriedades desejadas no polímero (RUBBERPEDIA, 2010).

Os sistemas de ativação aumentam a eficiência da reação de reticulação, ou seja, incrementam a formação de reticulações para uma mesma quantidade de agentes de vulcanização ou de cura; são constituídos normalmente de óxidos metálicos e ácidos graxos para a vulcanização com enxofre e por óxidos metálicos e doadores de cloro para cura com resina fenólica (FURTADO *et al.*, 2001).

Os ativadores mais importantes são o óxido de zinco (ZnO) e o óxido de magnésio (MgO), sendo este utilizado em borrachas sintéticas de policloropreno (CR). Usam-se também o ácido esteárico, ou sais de ácidos graxos como o estearato de zinco. Os ácidos graxos e o óxido de zinco são incorporados na borracha para formarem um sal de zinco, que funciona como um doador de íons de zinco, ativador do sistema de vulcanização (RUBBERPEDIA, 2010).

“A borracha nitrílica (NBR) é normalmente vulcanizada pelo sistema convencional enxofre/aceleradores. Porém, a cura com resina fenólica é usada quando se desejam produtos com excelente resistência ao calor, alta resistência a compressões sucessivas e boas propriedades dinâmicas (FURTADO *et al.*, 2001).”

Vulcanização: Reticulação com Enxofre

A utilização de enxofre é o sistema de reticulação mais comum empregado atualmente na produção de artefatos de borracha, sendo empregado com polímeros insaturados, com ligações duplas. A reticulação com enxofre é preferida pelas seguintes razões (RUBBERPEDIA, 2010):

- ajuste mais simples entre o início da vulcanização e o patamar de vulcanização;
- maior flexibilidade na composição;
- possibilidade de vulcanização por ar quente;
- melhores propriedades mecânicas;
- maior economia.

2.4.2.3 Elastômeros Termorrígidos

A composição química dos polímeros que compõem a borracha é um dos fatores que determinam o grau de interação entre solvente e polímero e, portanto, o grau de inchamento do elastômero.

O conhecimento da estrutura espacial e da composição química da borracha fornece um grande indicativo da capacidade deste elastômero em absorver um determinado grupo de substâncias químicas. Se a interação for elevada, a absorção ocorrerá em grandes quantidades e o inchamento observado será alto.

Esta seção tem por objetivo listar algumas das borrachas mais conhecidas disponíveis no mercado e identificar a composição química dos seus polímeros formadores. Tais informações são importantes na escolha dos elastômeros utilizados como sensores na análise da qualidade de combustíveis.

Elastômeros Termorrígidos Comuns

Entre os elastômeros de uso comum citam-se os “dienos”: estireno-butadieno (SBR), butadieno (BR), poli-isopreno natural (NR) e sintético (IR). Os elastômeros “dienos” contêm insaturações químicas na cadeia principal, o que as deixa muito suscetíveis ao ataque por oxigênio, especialmente pelo ozônio. São facilmente intumescidas por fluidos de hidrocarbonetos. A aplicação primária destes elastômeros encontra-se na fabricação de pneus de automóveis, caminhões, ônibus (RODGERS *et al.*, 2005; SCHWEITZER, 2006), (CHARLES E. CARRAHER, 2003). Abaixo uma descrição dos principais elastômeros termorrígidos comuns:

1) Borracha Estireno-Butadieno (SBR) - O termo SBR simboliza um copolímero de estireno e butadieno, tipicamente contendo cerca de 23% de estireno, com uma T_g de aproximadamente -55°C . *Este é o elastômero sintético mais largamente usado, com o maior volume de produção;*

2) Poli-isopreno Natural (NR) - Borracha natural é produzida do látex (do latim *latex*: ‘água nascente’, ‘líquido’), o qual é produzido pela árvore *Hevea brasiliensis*. A T_g da NR é cerca de -70°C e sua estrutura é cis-1,4-poli-isopreno, exceto o final das cadeias. NR contém pequenas quantidades de resíduos de ácidos graxos e proteínicos que promovem a vulcanização por enxofre;

3) Poli-isopreno Sintético (IR) - Borracha sintética pode ser produzida anionicamente e via polimerização de *Ziegler-Natta*. A primeira polimerização produz um material com até 95% de microestrutura cis-1,4, enquanto que a última pode chegar a 98% de estereoregularidade;

4) Polibutadieno (BR) - Assim como isopreno, BR pode ser sintetizado anionicamente ou via catálise de *Ziegler-Natta*. A T_g de BRs de baixo vinil é cerca de -100°C , sendo uma das mais baixas de todas as borrachas, enquanto que a T_g dos BRs de alto vinil podem alcançar 0°C . BRs de baixo vinil são altamente resilientes e são frequentemente misturados com SBR, NR e IR para fazer a banda de rolagem de pneus por apresentar boa resistência à abrasão.

Elastômeros Termorrígidos Especiais

Em algumas aplicações, os elastômeros comuns são inadequados devido a pouca resistência ao inchamento com solventes, envelhecimento e/ou elevadas temperaturas. Elastômeros específicos têm sido desenvolvidos para suprir estas necessidades (CHARLES E. CARRAHER, 2003; RODGERS *et al.*, 2005; SCHWEITZER, 2006). Abaixo alguns deles:

1. Policloropreno (CR) - O policloropreno é um polímero de emulsão do 2-clorobutadieno e tem uma T_g de cerca de -50°C . O átomo de cloro concede polaridade à borracha, fazendo-a resistente ao inchamento por hidrocarboneto. Comparado com elastômeros comuns, o CR tem uma capacidade superior de resistência às intempéries, resistência ao calor e fogo e de adesão a substratos polares tais como metais. Tem baixa permeabilidade ao ar e vapor de água. A microestrutura do CR é principalmente de classes de homopolímeros e isômeros trans-1,4. Aplicações incluem fio, cabos, mangueiras e alguns produtos mecânicos;

2. **Acrilonitrila Butadieno (NBR)** - NBR também chamada de borracha nitrílica é um copolímero de emulsão de acrilonitrila e butadieno. O teor de acrilonitrila varia de 18 a 50%. Diferentemente do CR, a polaridade do NBR é introduzida pela copolimerização com o monômero polar acrilonitrila, o qual concede a este elastômero excelente resistência a combustíveis e óleos. Com o aumento do teor de acrilonitrila ocorre um aumento na T_g , redução na resiliência, decréscimo da permeabilidade a gás, aumentos da resistência ao calor. Devido à insaturação da porção do butadieno, o NBR é ainda bastante suscetível ao ataque por oxigênio e ozônio. O comportamento perante o envelhecimento pode ser melhorado pela mistura com pequenas quantidades de cloreto de polivinila. Borrachas nitrílicas são largamente usadas para lacres e mangueiras de óleo e combustível;
3. **Borracha Nitrílica Hidrogenada (HNBR)**- A borracha nitrílica pode ser hidrogenada para eliminar a maior parte das insaturações, melhorando a resistência ao calor e ao envelhecimento. A resistência a combustíveis não se altera. HNBR é usado principalmente em aplicações em campos de petróleo, onde é necessária a resistência a hidrocarbonetos a altas temperaturas;
4. **Borracha Butílica (IIR)**- A borracha butílica é um copolímero de isobutileno com uma pequena porcentagem de isopreno para fornecer sítios para a cura. O IIR tem uma baixa resiliência incomum para um elastômero de baixa T_g ($\sim -70^\circ\text{C}$). Por ser a IIR largamente saturado ela tem excelente estabilidade ao envelhecimento. Também possui baixa permeabilidade a gases, o que a torna largamente usada em câmaras de pneus. Modificações do IR com Bromo (BIIR) e cloro (CIIR) são possíveis;
5. **Borracha Etileno-Propileno (EPR, EPDM)**- As borrachas comerciais com as mais baixas densidades são copolímeros de etileno-propileno feitas por *Ziegler-Natta* e polimerização de metaloceno. EPDM (monômero etileno-propileno dieno) tem um pequeno número de duplas ligações, externas a cadeia principal. A taxa de etileno-propileno em materiais comerciais varia de 50/50 a 75/25 e um típico T_g é -60°C . EPRs e EPDMs têm excelente resistência às intempéries e boa estabilidade ao calor. Entre as aplicações estão telhados, lacres e mangueiras;
6. **Borracha de Silicone (MQ)**-Diferente do que foi relatado com os elastômeros anteriores, os quais têm cadeia principal do tipo

carbono-carbono, borrachas de silicone contem cadeias de siloxano muito flexíveis. O elastômero de silicone mais comum é o polidimetil siloxano com uma T_g de -127°C . Borrachas de silicone possuem excelente resistência a altas temperaturas. Possui boa biocompatibilidade e são, por isso, usadas em implantes e próteses. Outros usos são lacres e "O-rings";

7. **Borracha de Polissulfeto (T)** - Borrachas de polissulfeto contem uma proporção substancial de enxofre em sua estrutura. Por exemplo, as feitas pela reação de dicloroetano com tetrassulfeto de sódio contem cerca de 80% de enxofre em peso. Isto resulta em um material de alta densidade ($1,34\text{g/cm}^3$) e excelente resistência a cetonas, éster e a maior parte dos solventes. A maior parte dos usos inclui selante para tanques de combustível, mangueiras de combustível;
8. **Polietileno Clorossulfonado (CSM)** - Quando o polietileno é clorossulfonado, sua cristalinidade é interrompida e resulta em um elastômero quimicamente estável. Materiais comerciais contem de 25 a 45% de cloro e de 1 a 1,4% de enxofre. Este elastômero tem excelente resistência à ação dos agentes atmosféricos e boa resistência a chama. A resistência a óleo aumenta com o aumento do teor de cloro, enquanto que a flexibilidade a baixa temperatura e a resistência ao envelhecimento com calor são melhoradas quando o teor de cloro é baixo;
9. **Polietileno clorado (CM)** - Outra modificação do polietileno para produzir um elastômero é a simples cloração (25 a 42%, tipicamente cerca de 36%). O aumento do teor de cloro melhora a resistência a óleo, combustível e chama, mas resulta em uma mais pobre resistência ao calor. CM tem excelente resistência à ação dos agentes atmosféricos e ao calor de 150 a 175°C , mesmo quando imerso em muitos tipos de óleo. Mangueiras, fios e coberturas de cabos são aplicações típicas;
10. **Borracha Etileno - Metil Acrilato (AEM)** - Este elastômero é um terpolímero de etileno, metil acrilato e uma pequena quantidade de monômero carboxílico como um sítio de cura. Um terpolímero é um copolímero consistindo de três distintos monômeros. Aminas e peróxidos são usados como agentes reticulantes. AEM tem uma resistência ao calor entre o CSM e o MQ. É resistente a alifáticos, mas pobre resistência a ácidos fortes e outros agentes hidrolisantes.

Resistência às intempéries e ao envelhecimento com calor são boas até 150°C;

- 11. Borracha Acrílica (ACM)-** ACMs são copolímeros de um monômero acrilato dominante (etil ou butil) e um monômero usado como sítio de cura tal como o 2-cloroetil-vinil éter. Butil acrilato resulta em uma T_g mais baixa, mas com mais pobre resistência a óleo comparado ao etil acrilato. A copolimerização com acrilonitrila melhora a resistência a óleo. Embora as borrachas acrilatadas tenham boa resistência ao calor não são boas com álcalis e ácidos. Aplicações incluem o-rings e mangueiras de óleo;
- 12. Borrachas Flúor-Carbono** - São feitas em emulsão e estão entre os elastômeros mais inertes e caros. Um exemplo típico é feito pela copolimerização de fluorados análogos do etileno e propileno. Esta borracha tem uma densidade de 1,85 g/cm³ e tem uma temperatura de serviço excedendo 250°C. É pouco afetado pela imersão em ácidos, bases ou solventes aromáticos, contudo, cetonas e acetatos atacam o material. Há muitas aplicações em espaçonaves para este elastômero, incluindo "O-rings" e selos.

2.5 DISSOLUÇÃO E INCHAMENTO DE POLÍMEROS

Este capítulo irá tratar de assuntos relacionados à dissolução e inchamento de polímeros, começando com uma descrição de algumas aplicações dos processos de dissolução e inchamento. Em seguida, serão apresentadas algumas teorias sobre a fenomenologia da dissolução de polímeros por solventes. Por último serão descritos a origem e aplicação de parâmetros de solubilidade de polímeros.

2.5.1 Aplicações dos Processos de Dissolução e Inchamento de Polímeros

A dissolução e inchamento de polímeros é um fenômeno bastante estudado devido a sua grande importância em uma grande variedade de aplicações. Entretanto, salienta-se que a utilização e comprovação deste fenômeno como meio de verificar a qualidade de combustíveis nunca foi relatada antes deste trabalho.

Entre as aplicações mais tradicionais cita-se a microlitografia, processo para fabricar microchips, onde uma solução polimérica fotossensível ou foto-resistiva é dispersa sobre um substrato formando

uma fina película. O conjunto é exposto à radiação e depois tratado com solvente para formar padrões de resistência sobre o polímero.

Outra aplicação importante da dissolução de polímeros encontra-se na ciência de membranas numa técnica chamada “inversão de fase” a qual forma membranas assimétricas. Nesta técnica um fino filme de solução polimérica é espalhado sobre um substrato adequado. Em seguida, o conjunto é imerso em um banho de coagulação onde ocorrem permutações entre solventes/não-solventes com eventuais precipitações de polímero. A estrutura final da membrana é determinada pela extensão da dissolução do polímero. Este processo produz membranas de microfiltração (MILLER-CHOU e KOENIG, 2003).

A reciclagem de plásticos é um tema muito abordado nos dias atuais. Neste caso, a dissolução de diversos polímeros pode ser feita usando um único solvente a diferentes temperaturas. O processo inicia-se a baixas temperaturas com a dissolução de alguns materiais, seguido pela drenagem da fase líquida e posterior evaporação do solvente. O solvente condensado é aquecido a uma temperatura superior a da primeira etapa e encaminhado novamente ao processo onde outros polímeros serão dissolvidos.

O estudo e predição das propriedades de inchamento de um polímero quando em contato com um solvente são também importantes em aplicações militares. Um caso interessante envolvendo o inchamento de borrachas ocorreu durante a Segunda Guerra Mundial e Guerra da Coreia, onde uma camada de borracha natural foi usada como um selante para tanques de combustível de naves militares, criando um tanque auto-selante. O selo era separado do combustível por uma camada resistente a ele, tal como borracha nitrílica, e por uma barreira difusiva como nylon. Quando perfurado por um projétil, a borracha natural era exposta ao combustível, absorvendo-o, inchando e reparando o dano ao tanque (FROLICH, 1950; *apud* SPENADEL e GOOD, 1959).

O fenômeno de inchamento e dissolução de polímeros exerce um papel importante no campo de liberação controlada de medicamentos “*controlled drug delivery*”, tornando possível diminuir os efeitos colaterais e a toxicidade de drogas, melhorando a eficácia terapêutica, além de permitir uma variedade de rotas para a administração do medicamento (oral, nasal, ocular, transdermal, parenteral, etc.) (OTTENBRITE e FADEEVA, 1994; CHARLES E. CARRAHER, 2003; MILLER-CHOU *et al.*, 2003).

Matrizes poliméricas podem ser carregadas com agentes terapêuticos através do inchamento “*swell-loading*” em uma solução

aquosa contendo o medicamento, seguida pela contração do polímero com o aumento da temperatura para retirar o excesso de água. Os materiais poliméricos atualmente utilizados em áreas médicas consistem de polímeros sintéticos que imitam macromoléculas naturais e de polímeros naturais modificados quimicamente. Essas modificações são feitas para melhorar a biodegradabilidade, a biocompatibilidade ou para introduzir outras propriedades desejadas (OTTENBRITE *et al.*, 1994).

O inchamento de polímeros hidrofílicos, hidrogéis, aplicado à farmacologia é importante tanto para o carregamento do medicamento para dentro do sistema polimérico quanto para a sua liberação controlada no organismo. Os hidrogéis podem ser carregados com drogas de alto peso molecular, tais como proteínas ou peptídeos, através do inchamento do material seco em uma solução contendo a medicação. Em ambientes úmidos ou aquosos, como o corpo humano, o hidrogel incha novamente e o medicamento difunde-se do polímero em direção ao fluido externo. A taxa com que a droga é liberada depende das interações entre a matriz polimérica e o solvente e da capacidade do polímero em inchar naquele meio (OTTENBRITE *et al.*, 1994).

A regeneração de tecidos vivos é outra área onde a dissolução de polímeros tem sido aplicada. Polímeros adequados, como substratos para cultura celular e implantação em organismos vivos, são moldados em uma estrutura que imita tecidos específicos ou órgãos. Esta estrutura é tratada com compostos que ajudam as células a se aderirem e multiplicarem. As células se dividem e se agrupam e o polímero é dissolvido, restando o tecido celular. Nos últimos anos, pele humana cultivada sobre um substrato polimérico tem sido enxertada em pacientes com queimaduras obtendo-se algum sucesso (MILLER-CHOU *et al.*, 2003).

Podem-se citar também casos menos nobres da aplicação da dissolução de polímeros, embora mais corriqueiros. Entre estes, têm-se processos de pintura com a produção e aplicação de tintas e vernizes sobre substratos diversos, melhoria e desenvolvimento de artefatos poliméricos mais resistentes à corrosão/dissolução por solventes, na produção de cartuchos de tinta para impressoras e na deposição da tinta sobre o papel, etc.

2.5.2 Mecanismos de Inchamento e Dissolução de Polímeros

O tipo de ligação química entre as cadeias poliméricas é um dos fatores de grande influência sobre o mecanismo de dissolução e

inchamento frente à ação de solventes (MILLER-CHOU *et al.*, 2003), conforme ilustra a Figura 8.

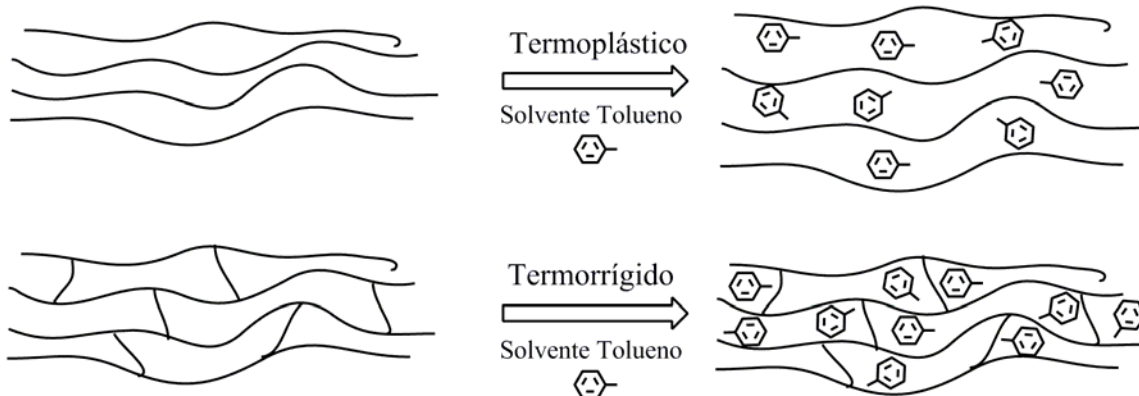


Figura 8. Interação de polímeros reticulados e lineares com solventes.

Para polímeros com *cadeias lineares*, com ligações do tipo de *van der Waals*, característica de polímeros termoplásticos, a solubilização por um determinado solvente ocorre quando a interação entre estes é maior do que a interação entre as cadeias poliméricas. Com a redução da interação entre as cadeias, estas adquirem maior mobilidade no meio solvente, o que leva a solubilização completa do material.

Para polímeros com *cadeias reticuladas*, do tipo covalente, caso dos polímeros termorrígidos, as ligações entre as cadeias são de alta energia e não são passíveis de rompimento pela ação de solventes, o que torna este tipo de polímero, normalmente, insolúvel.

A introdução de fluidos ditos “quimicamente compatíveis” em polímeros termorrígidos leva ao chamado “inchamento” ou “intumescimento” desses, pois o fluido se insere entre as cadeias poliméricas sem, no entanto, romper qualquer ligação cruzada. Este inchamento ocorrerá até alcançar um grau de intumescimento de equilíbrio.

O grau de inchamento do polímero termorrígido é consequência do nível de afinidade química entre reticulado e fluido e também da densidade de ligações cruzadas no polímero. Polímeros com alta densidade de ligações cruzadas apresentam inchamento em menor intensidade (MILLER-CHOU *et al.*, 2003).

A solubilização do polímero ocorre em etapas. A dissolução de polímeros amorfos envolve dois processos de transporte (MILLER-CHOU *et al.*, 2003):

- a) *Difusão do solvente para dentro da cadeia polimérica;*
- b) *Sorção do solvente, formação de gel e liberação da cadeia (desenovelamento);*
- c) *Difusão das cadeias poliméricas soltas em direção ao solvente externo.*

Quando um polímero amorfo, linear, vítreo entra em contato com um solvente termodinamicamente compatível, o solvente irá se difundir dentro do polímero. Devido à ação plastificante² do solvente sobre o polímero, uma camada intumescida tipo gel é formada, a qual separa a fase solvente do polímero vítreo. Após certo tempo, chamado de *tempo de indução*, o polímero da camada gel se dissolve. Há, no entanto, casos em que o polímero racha e nenhuma camada gel é formada. Um fenômeno similar, algumas vezes, é encontrado em polímeros semicristalinos. Por fim, em ambos os casos, o polímero se difunde para fora da massa intumescida e para dentro do solvente, completando o processo de solubilização. Há também alguns polímeros que não podem ser dissolvidos sem que ocorra a sua degradação, particularmente aqueles com altas temperaturas de fusão ou fortes ligações secundárias internas. *Se o polímero possui reticulações entre as cadeias, o polímero apenas incha até alcançar um grau de intumescimento de equilíbrio* (MILLER-CHOU et al., 2003).

Há dois modos distintos de difusão do solvente para dentro do polímero (SPERLING, 2006):

1. Se o polímero é amorfo e está numa temperatura acima de sua T_g a difusão do solvente dentro do polímero forma uma curva de composição suave (curva de inchamento gradual), com o material mais inchado na parte mais externa do polímero. Este processo segue as leis de Difusão de Fick (***Difusão Fickiana***);
2. Se o polímero amorfo encontra-se muito abaixo de sua T_g (*polímero vítreo*), um processo de ***Difusão não-Fickiana*** pode predominar e a difusão do solvente dentro do polímero vítreo é lenta. Neste caso, o solvente deve primeiro plastificar o polímero, diminuindo sua T_g até que ela esteja abaixo da temperatura ambiente. Depois

² Plastificantes são pequenas moléculas que quando adicionadas ao polímero o amolecem. Isto se deve a diminuição da temperatura de transição vítrea do polímero ou pela redução da cristalinidade ou da temperatura de fusão (SPERLING, 2006).

disso, o intumescimento é rápido. Uma fronteira móvel e bastante definida ocorre entre o material altamente intumescido e aquele que substancialmente não inchou.

Ueberreiter (UEBERREITER, 1968; *apud* MILLER-CHOU *et al.*, 2003) foi um dos primeiros a estudar o processo de dissolução de polímeros. Segundo ele, o mecanismo de dissolução de polímeros vítreos cria as seguintes camadas sobre o material polimérico, em ordem de aparição: polímero puro, camada de infiltração, camada de sólido intumescido, camada gel, camada líquida, solvente puro. Ueberreiter (1968) propôs dois tipos de mecanismos de dissolução. No primeiro, chamado de “**dissolução normal**”, todas as camadas descritas acima são formadas. O segundo tipo de dissolução ocorre quando nenhuma camada gel é observada durante este processo.

*O polímero no estado vítreo contém um **volume livre** na forma de buracos e aberturas de dimensões moleculares. Na camada, ou etapa, de infiltração, as moléculas de solvente primeiro se difundem por este espaço vazio, preenchendo-o, sem que ocorra a criação de novas aberturas.*

Na camada seguinte, sólido intumescido, o sistema polímero-solvente existente ainda encontra-se no estado vítreo. A camada gel contém material polimérico intumescido em um estado tipo “elastomérico” (*rubbery*). A camada líquida é aquela que circunda o sólido. A Figura 9 apresenta uma idealização das etapas de inchamento e dissolução de um polímero segundo a descrição acima.

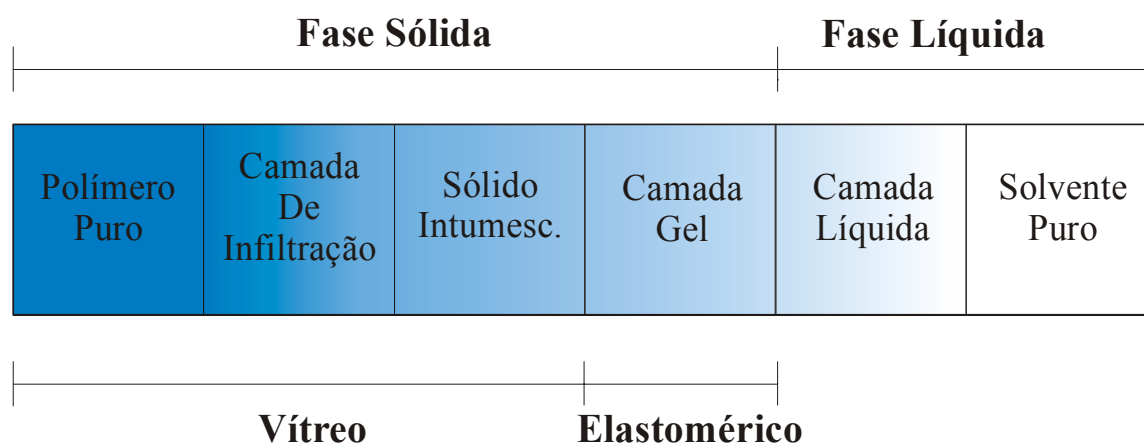


Figura 9. Representação do inchamento e dissolução de um polímero mostrando as camadas de interação polímero-solvente. Adaptado de (MILLER-CHOU *et al.*, 2003).

2.5.3 Fatores que Afetam a Dissolução e o Inchamento de Polímeros

A solubilização/inchamento de materiais poliméricos depende de diversos fatores (MILLER-CHOU *et al.*, 2003):

- a) Estrutura química do polímero e do solvente;
- b) Composição química do polímero e do solvente;
- c) Grau de interação soluto-solvente;
- d) Volume livre do polímero;
- e) Densidade de reticulações;
- f) Massa molecular do polímero;
- g) Índice de polidispersividade;
- h) Temperatura de transição vítrea;
- i) Orientação espacial;
- j) Taticidade;
- k) Temperatura;
- l) Agitação;
- m) Exposição à radiação.

Ueberreiter (UEBERREITER, 1968; *apud* MILLER-CHOU *et al.*, 2003) observou que a taxa ou velocidade de dissolução diminui com o aumento da massa molecular do polímero.

Manjkow *et al.* (MANJKOW *et al.*, 1987) mostraram que a taxa depende não apenas da massa molecular, mas também do índice de polidispersividade. Observou-se que amostras polidispersas dissolviam cerca de duas vezes mais rápido do que amostras monodispersas de mesma massa molecular média numérica.

Os processos de dissolução e inchamento também podem ser afetados pela composição e estereoquímica do polímero.

Ouano e Carothers (OUANO e CAROTHERS, 1980; *apud* MILLER-CHOU *et al.*, 2003) estudaram a dinâmica de dissolução *in situ* do poliestireno (PS), poli-alfa-metil estireno (PAMS) e duas formas táticas do poli(metacrilato de metila) (PMMA). Encontraram que o PS desenvolveu uma fina camada intumescida enquanto o PMMA rachava quando exposto ao mesmo solvente metil-etil cetona (MEC). Concluíram que o polímero apresenta uma camada intumescida ou sofre rachaduras dependendo de quão rápido a tensão de *pressão osmótica*

formada na matriz polimérica é aliviada. Portanto, a *natureza do polímero e diferenças no volume livre e na rigidez segmentária da cadeia são responsáveis pela variação do comportamento de dissolução entre os polímeros*. Eles também encontraram que o comportamento de dissolução é profundamente afetado pela taticidade do polímero. Grandes rachaduras apareceram quando PMMA atático foi dissolvido com metil-iso-butil-cetona (MIBC), o que não aconteceu quando a forma isotática do PMMA foi usada com o mesmo solvente.

O tipo e tamanho de solvente penetrante também exercem grande influência sobre a dissolução do polímero.

Ouano e Carothers também (OUANO *et al.*, 1980; apud MILLER-CHOU *et al.*, 2003) estudaram a dissolução do PMMA em diversos solventes. Rachaduras ocorreram mais rápidas com solventes cujas moléculas são menores do que com solventes de moléculas maiores, sendo, portanto menos efetivos devido *às altas taxa de difusão e poder de inchamento das moléculas menores, mostrando que o tamanho das moléculas do solvente é um fator de grande importância*. Eles concluíram que nestas situações a *pressão interna* se desenvolve mais rápido do que a matriz vítrea do polímero pode atenuar através de um intumescimento gradual; o resultado será o aparecimento de fendas e rachaduras.

Cooper, Krasicky *et al.* (COOPER, KRASICKY e F.J.RODRIGUEZ, 1986; apud MILLER-CHOU *et al.*, 2003) investigaram a dissolução do PMMA com misturas de solventes, e encontraram que *a adição de moléculas pequenas não-solventes a um bom solvente resultou em um aumento significativo na taxa de dissolução de filmes* de PMMA. Este aumento foi proposto a ser resultado da plastificação dos filmes pelas pequenas moléculas de não solventes, mas que se difundem rapidamente na matriz polimérica. As substâncias testadas que melhoraram a solubilidade em baixas concentrações foram: água, metanol e etanol. Alcoóis maiores apenas diminuíram a taxa de dissolução dos filmes. O efeito destas pequenas moléculas foi menos significativo em polímeros PMMA de baixa massa molecular do que nos com altas massas.

Papanu, Hess *et al.* (1989) (PAPANU *et al.*, 1989) estudaram o efeito da dissolução do PMMA e verificou que *o aumento do tamanho do solvente diminui a taxa de dissolução, o que indica que esta taxa é limitada pela taxa de penetração do solvente*.

Parâmetros externos como agitação, temperatura e exposição à radiação podem influenciar a taxa de inchamento e de dissolução.

Ueberreiter (UEBERREITER, 1968; *apud* MILLER-CHOU *et al.*, 2003) encontrou que a velocidade de dissolução aumenta com a agitação e velocidade de mistura do solvente devido à diminuição da espessura da camada gel do polímero na superfície devido ao impacto, sendo que a taxa de dissolução aproxima-se de um valor limite se a pressão do solvente contra a superfície é aumentada, para todas as temperaturas.

Drummond, Boydston *et al.* (DRUMMOND, BOYDSTON e PEPPAS, 1990) estudaram os efeitos da radiação sobre a dissolução de poli(metil-metacrilato-co-maleico anidro) P(MMA-co-MAH) com MEC (metil etil cetona) e mostrou que o processo de dissolução é uma função da dose de radiação.

Tratando agora especificamente de elastômeros, observa-se que os mesmos fatores que afetam a dissolução em polímeros de cadeias não reticuladas também interferem no inchamento de polímeros reticulados, ou seja, no inchamento de borrachas.

A composição do solvente também afeta o grau de inchamento de um elastômero.

Em Hertz (HERTZ JR., 1989) o perfil de inchamento volumétrico do elastômero acrilonitrila ACN com um teor de 38% de nitrila foi estudado em várias misturas de gasolina e metanol, com taxas de 0 a 100% em volume do álcool, e uma representação do efeito da composição é apresentada na Figura 10. Nesta figura é evidenciado o comportamento não ideal da mistura sobre o inchamento.

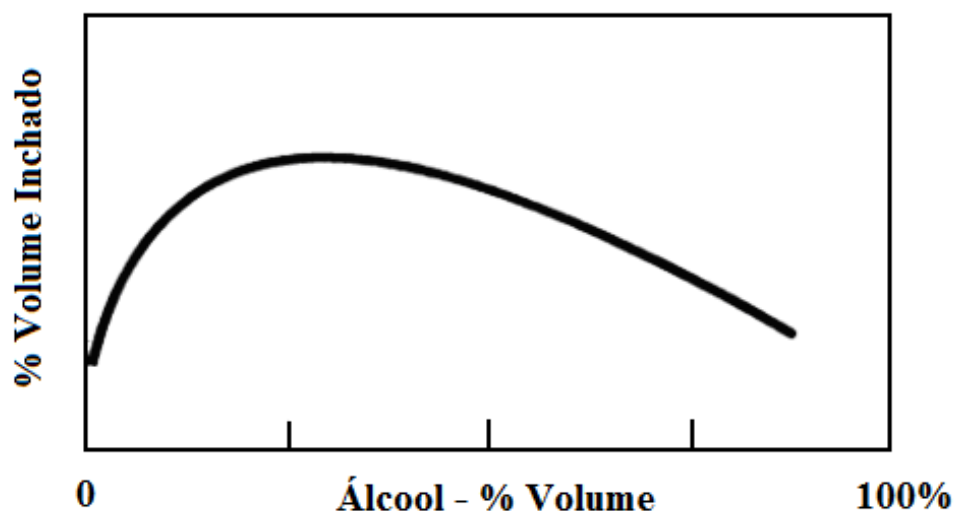


Figura 10. Inchamento volumétrico vs taxa metanol-gasolina do elastômero ACN com 38% de nitrila à temperatura ambiente após longo período.

Adaptado de: (HERTZ JR., 1989).

O trabalho de Hertz fala de um longo período de exposição da borracha às misturas, não especificando exatamente o tempo. A escala do inchamento volumétrico também não é fornecida. Mesmo assim, é evidente que há uma clara relação quantitativa entre o teor de álcool e o inchamento de um elastômero, mostrando a especificidade de borrachas a determinados compostos. A Figura 10 mostra uma evidência importante da possibilidade de aplicação do inchamento de elastômeros como método para quantificar a adição de um álcool ao combustível, caracterizando sua adulteração.

A composição do copolímero interfere no inchamento de elastômeros.

O inchamento como uma função da taxa entre monômeros em um copolímero vulcanizado de butadieno-metilpentadieno foi estudado por Spenadel e Good (SPENADEL *et al.*, 1959). Tiras de borracha foram colocadas em uma mistura de combustível contendo 70% de iso-octano e 30% de tolueno e, após um período de tempo, as tiras inchadas foram pesadas. Os copolímeros, variando a taxa em massa de 1:9 até 9:1, foram preparados utilizando-se os mesmos ingredientes, formulação, condições de cura (1,5% em massa de enxofre) e modo de preparo. Os autores verificaram que o inchamento na mistura 70/30 iso-octano/tolueno mostrou-se ser uma função não linear da taxa entre os monômeros, apresentando um valor máximo de inchamento entre 20-30% de butadieno.

A densidade de reticulações afeta o inchamento de elastômeros.

Ainda em Spenadel (SPENADEL *et al.*, 1959) foi estudado o efeito do teor de enxofre que é adicionado a um copolímero (50%/50% em massa de butadieno-metilpentadieno) durante a etapa de vulcanização sobre o inchamento em uma mistura de 70% de iso-octano e 30% de tolueno.

*A quantidade de enxofre adicionado na etapa de cura do polímero tem uma relação direta com a quantidade de reticulações que são formadas no polímero e que o inchamento aumenta rapidamente com o decréscimo do teor de enxofre na borracha. Uma diminuição do número de ligações cruzadas em um polímero facilita mecanicamente a expansão das cadeias poliméricas, resultando em maiores valores de inchamento no equilíbrio. Uma diminuição da quantidade de ligações cruzadas, provavelmente, também aumenta o número de espaços vazios, ou buracos, na rede polimérica, tornando mais fácil a penetração das moléculas de solvente dentro do volume vazio do polímero, e aumentando a taxa de inchamento inicial (SPENADEL *et al.*, 1959).*

A temperatura afeta o inchamento de elastômeros.

No trabalho de Erman e Baysal (ERMAN e BAYSAL, 1985) a taxa de deformação linear no estado de equilíbrio devido ao inchamento das redes poliméricas de poliestireno em ciclo-hexano foram medidas em diversas temperaturas, variando de 15 a 45°C. As leituras de variação de comprimento foram feitas com o polímero imerso no solvente utilizando-se de dois arames colocados sobre a tira como marcadores. A variação de 0,001 cm foi estabelecida como limite e feita com a ajuda de um microscópio. Este método foi considerado pelos autores como mais acurado do que as técnicas gravimétricas.

Amostras de poliestireno com ligações cruzadas foram preparadas. As amostras 1 e 2 continham 0,03g e 0,02 g de divinilbenzeno, respectivamente, um agente formador de reticulações, ou seja, a *amostra 1* contém uma densidade maior de reticulações na matriz polimérica. Os corpos de prova tinham as dimensões de 8x3x1 mm. Cada leitura de variação de comprimento foi feita na condição de equilíbrio de inchamento, e o intervalo de tempo necessário para isto variou conforme a temperatura e a amostra. Após atingir o estado de equilíbrio, a temperatura foi elevada e mantida constante até que o novo estado de equilíbrio fosse atingido.

Observou-se que o inchamento linear máximo, ou seja, na condição de equilíbrio, é claramente uma função crescente do aumento da temperatura. Cada valor maior de temperatura altera a condição de equilíbrio anterior, elevando a capacidade absorptiva da matriz polimérica. A amostra com um menor teor do agente formador de reticulações, amostra 2, apresentou maiores valores de inchamento linear para todas as temperaturas, pois a matriz polimérica possui uma menor densidade de reticulações.

Ainda no trabalho de Erman e Baysal (ERMAN *et al.*, 1985) foi estudado o inchamento de poliestireno em uma mistura de tolueno com metanol (75/25 % massa) da amostra 1 (com 0,03g de divinilbenzeno) e comparou estes resultados com o inchamento deste polímero nos solventes tolueno e ciclo-hexano puros. O inchamento do poliestireno em tolueno puro mostrou-se muito superior do que o apresentado com ciclo-hexano puro e com a mistura de tolueno com metanol para toda a faixa de temperatura testada. A mistura do solvente tolueno com 25% em massa de metanol mudou por completo o perfil e os valores de inchamento em função da temperatura, mostrando que o inchamento linear aumenta com a elevação da temperatura.

Um elastômero apresenta absorção seletiva por determinado solvente.

No trabalho de Morris e Wagner (MORRIS e WAGNER, 1957) foi estudada a distribuição relativa dos componentes de uma mistura de iso-octano e tolueno entre as fases solvente e fase borracha. Uma borracha nitrílica vulcanizada, um copolímero de butadieno e acrilonitrila, foi usada após sofrer um processo prévio de extração em benzeno por 21 horas. Para analisar a composição das misturas de iso-octano e tolueno que foram absorvidos pela borracha foi usada uma pequena quantidade de tolueno marcado por radioatividade que foi diluído em tolueno comum e usado no preparo das misturas com iso-octano. Neste trabalho observou-se que a borracha nitrílica absorveu preferencialmente o tolueno da mistura com iso-octano e que o grau de preferência se elevou de modo não linear com o aumento do teor de acrilonitrila na borracha.

O inchamento de elastômeros em uma mistura de iso-octano e tolueno é um importante critério para avaliar a resistência de borrachas a gasolina (MORRIS *et al.*, 1957). A mistura contendo 70/30 % vol. de tolueno/iso-octano tem sido adotado como um meio padrão para determinar a resistência de borrachas a gasolina, sendo designado como Fuel B pela ASTM por exercer uma ação severa de inchamento sobre borrachas vulcanizadas e exceder o inchamento obtido apenas com gasolina.

O inchamento é afetado pela concentração de um tipo de solvente em uma mistura.

Ainda no trabalho de Morris e Wagner (MORRIS *et al.*, 1957) observou-se que o inchamento da borracha nitrílica na mistura de solventes é menor para borrachas com maiores teores de acrilonitrila e que este inchamento é função da concentração de tolueno na mistura com iso-octano, aumentando com a elevação do teor de tolueno no solvente. *Embora o grau de preferência de absorção de tolueno aumentou com a elevação do teor de acrilonitrila na borracha, a quantidade total de tolueno que foi absorvido, por volume de borracha, diminuiu.*

Uma explicação teórica para este comportamento esta baseado na ideia de solvatação de diferentes partes de uma molécula de polímero pelos dois componentes da mistura. É assumido que o campo de força eletrônico ao redor da cadeia polimérica varia em diferentes pontos pela presença de duplas ligações químicas ou grupos polares. As moléculas de solventes são atraídas até estes locais com intensidades que dependem do formato e da polaridade. Uma possível explicação

para a preferência da borracha nitrílica pela absorção do tolueno esta no fato de que o núcleo aromático do tolueno é atraído pelos átomos polares de nitrogênio no grupo ciano da borracha. Já a molécula de iso-octano apresenta uma polaridade induzida muito menor que a do tolueno, sendo fracamente atraída pelos grupos ciano (MORRIS et al., 1957).

O conhecimento de todos estes fatores que afetam o inchamento de borrachas é importante para um bom entendimento deste fenômeno discutido e estudado neste trabalho. Em trabalhos futuros, na continuação deste, este conhecimento pode ajudar na busca de uma formulação ideal de um polímero, onde sejam intensificadas algumas interações entre a matriz polimérica e um determinado solvente em detrimento de outras interações.

2.5.4 Técnicas Usadas para Estudar a Dissolução e Inchamento de Polímeros

Esta seção trata das técnicas tradicionais usadas para monitorar o inchamento e dissolução de polímeros, suas vantagens e desvantagens.

- a) **Refratometria Diferencial:** Uma das primeiras técnicas usadas para estudar a dissolução de polímeros foi a refratometria. A base desta técnica está no fato de que durante o processo de dissolução, a concentração de polímero aumenta continuamente no solvente e esta concentração pode ser medida por índices de refração da mistura líquida. Esta técnica fornece algumas medidas do processo de dissolução e detecta pequenas mudanças na concentração de polímero na fase solvente. A desvantagem desta técnica é que nenhuma informação pode ser obtida do polímero sobre a formação de camadas de interação solvente-polímero. Além disso, este método é menos apurado quando uma relativa pequena quantidade de polímero está sendo dissolvida em uma grande quantidade de solvente (MILLER-CHOU *et al.*, 2003);
- b) **Microscopia Ótica:** A microscopia ótica permite a observação direta do processo de dissolução e formação da camada gel e das demais camadas de interação soluto-solvente formadas. O equipamento consiste de um microscópio e de uma célula amostral composta de uma fatia de um pellet de polímero encapsulado em uma matriz inerte ao solvente, a qual é posta entre duas placas de vidro. Quando tanto o solvente quanto o polímero são transparentes é necessário usar uma tinta no solvente ou negro de fumo (*carbon*

black) no polímero para traçar a penetração do solvente na matriz e a dissolução do polímero intumescido no solvente (UEBERREITER, 1968; *apud* MILLER-CHOU *et al.*, 2003). O uso de microscopia ótica fornece valiosa informação sobre o comportamento de polímeros em contato com solvente, mas é limitado a uma escala micrométrica. Além disso, há uma especificidade química limitada com o sistema de microscopia ótica;

- c) **Interferometria:** A interferometria, análise de superfícies óticas, baseada na interferência da luz, é usada para monitorar o processo de dissolução. O material polimérico é colocado entre duas fatias de espelho. A partir do número de linhas de interferência produzidas por um feixe de luz monocromática o qual passa através de uma camada intumescida normal à superfície, o gradiente de concentração dentro das camadas do polímero pode ser calculado. A velocidade de penetração do solvente no polímero é deduzida pela observação da posição da frente retrátil do polímero em tempos sucessivos em uma escala micrométrica. A interferometria a laser é um método popular de medida da taxa de dissolução usada na indústria de microeletrônicos, o qual pode também fornecer informação quantitativa da espessura da camada gel. O aparato básico consiste de um substrato com uma camada muito fina de um filme polimérico (0,5 – 1,5 μm) suspenso dentro de um cilindro transparente cheio com o líquido selecionado. Um feixe de luz não polarizada a partir de um feixe de laser é direcionado obliquamente ao substrato coberto com polímero. O feixe refletido é capturado por uma fotocélula e o sinal gravado representa a intensidade refletida como uma função do tempo. A luz refletida das interfaces polímero-substrato e polímero solvente produzem um padrão de interferências construtivas e destrutivas. A periodicidade da interferência pode então ser relacionada à espessura absoluta do filme polimérico em qualquer tempo. Uma vantagem desta técnica é a habilidade para delinear regiões distintas dentro do polímero sendo dissolvido e identificar as camadas de interação soluto-solvente. Dentre as desvantagens tem-se que apenas filmes transparentes podem ser monitorados. Também não fornece uma informação direta detalhada sobre o formato do perfil de concentração na camada de transição entre o polímero sólido e a fase líquida. Se a superfície do polímero não for regular pode

ocorrer espalhamento da luz, e dificuldade de interpretação dos resultados (MILLER-CHOU *et al.*, 2003);

- d) **Gravimetria:** Uma alternativa às técnicas óticas é a medida da massa de um filme durante a dissolução. Isto pode ser acompanhado com o uso de cristais de quartzo piezoelétricos. Estes cristais são fabricados de modo a possuírem uma frequência de oscilação conhecida à temperatura ambiente. Medidas da dissolução do polímero são feitas usando uma microbalança de cristal de quartzo. A deposição de um filme polimérico sobre o cristal de quartzo o faz ressoar a uma frequência mais baixa do que a frequência de base do cristal sem o filme. À medida que o filme se dissolve e a massa diminui a frequência começa a aumentar até atingir novamente a frequência de base original. A mudança na frequência pode ser correlacionada à espessura do filme polimérico através da densidade, da área do substrato e de parâmetros do instrumento. A principal vantagem desta técnica é a alta precisão nas medidas de frequência. Além disso, a qualidade dos dados obtidos não é comprometida se a superfície da amostra do polímero é rugosa, o que acontece nas medidas óticas. Entretanto, a variabilidade das propriedades viscoelétricas que um polímero apresenta pode causar uma distorção nas medidas da frequência de oscilação e consequente determinação incorreta da espessura do polímero;
- e) **Ressonância Magnética Nuclear (RMN):** A RMN pode ser também usada para estudar a dissolução *in situ*. Serve para monitorar eventos em nível molecular que ocorrem durante o inchamento e a dissolução de macromoléculas. Mudanças moleculares locais do campo ambiente alteram o espectro de RMN e o comportamento de relaxação. Imageamento por RMN oferece uma maneira conveniente para obter dados quali e quantitativos sobre dissolução de macromoléculas. Pela evolução sistemática do tempo de evolução e do período de detecção, um sinal bidimensional é obtido o qual após a transformada de Fourier resulta em uma imagem bidimensional repleta com dados espectrais. Há diversas vantagens desta técnica. É um experimento não invasivo, possível de se realizar *in situ*, dependendo do sistema sobre estudo. A distribuição de líquido em qualquer região do sistema pode ser obtida e a técnica não é limitada pela geometria da amostra. Mas há algumas limitações referentes à atenuação do sinal de RMN devido às perturbações do pulso de radio de frequência (MILLER-CHOU *et al.*, 2003). O imageamento por ressonância

magnética combinada com experimentos de inchamento também tem sido usados com sucesso na determinação da densidade de reticulações e mapeamento da morfologia espacial de elastômeros, sendo vantajoso por ser um método não destrutivo e não invasivo (ADRIAENSENS *et al.*, 2003).

Há também outras técnicas como o imageamento por infravermelho com transformada de Fourier, elipsometria e fluorescência no estado-estacionário.

2.5.5 Solubilidade de Polímeros e Parâmetros de Solubilidade

A solubilidade de polímeros em solventes depende da semelhança, ou afinidade química entre eles. Esta afinidade é definida através de *parâmetros de solubilidade* que são usados para prever a solubilidade de polímeros.

A utilização de parâmetros de solubilidade iniciou-se nas indústrias de tintas e de plásticos com o intuito de prever a solubilidade e miscibilidade em diversos solventes, sendo muito utilizado atualmente na área farmacêutica (VERHEYEN *et al.*, 2001).

Para dissolver ou apenas inchar um polímero é necessário que as interações entre os segmentos da cadeia polimérica e o solvente sejam maiores do que as interações solvente-solvente e polímero-polímero.

Em termos quantitativos, a dissolução vai ocorrer pela diminuição da energia livre do sistema resultante, no caso, a mistura “*m*” (SPERLING, 2006). A mudança na energia livre de Gibbs G para a mistura m de dois componentes (polímero e solvente) a temperatura T e pressão P constantes dependem do calor e da entropia de mistura através da relação termodinâmica (ORWOLL e ARNOLD, 1996):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.4)$$

Valores negativos de ΔG_m indicam uma maior facilidade na dissolução indicando processos espontâneos.

O aumento de entropia ocorre naturalmente durante o processo de dissolução. Um polímero no estado sólido tem suas cadeias poliméricas entrelaçadas, e os movimentos brownianos moleculares estão confinados a pequenos segmentos. Em solução, as cadeias se expandem

e ganham liberdade para movimentos translacionais regidos pelas diferentes conformações que possam assumir.

O cálculo teórico de ΔS_m é dado pela contribuição das diferentes conformações estatísticas que a cadeia macromolecular pode assumir em solução:

$$\Delta S_m = k_B \ln \Omega \quad (2.5)$$

onde k_B é a constante de Boltzman, e Ω é o número de possíveis conformações que a cadeia polimérica pode assumir.

Sendo ΔS_m geralmente pequeno, o termo entálpico ΔH_m tem que ser favorável para que a dissolução aconteça, o qual é função da diferença das interações polímero-polímero e polímero-solvente.

2.5.5.1 Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand (δ)

Em Barton (BARTON, 1983) encontra-se uma definição para a energia coesiva molar (*CEM*) como sendo a energia associada com as interações atrativas líquidas entre moléculas de um material. A energia líquida de interação, ou energia interna de átomos ou moléculas, é o resultado de efeitos de atração e repulsão entre as espécies químicas. A energia coesiva molar pode ser dividida em duas partes: energia interna molar de vaporização até vapor saturado (ΔU_{liq}^{gas}) e energia molar de expansão isotérmica do vapor saturado até a pressão zero (ΔU_{gas}^{∞}).

$$CEM = \Delta U_{liq}^{gas} + \Delta U_{gas}^{\infty} \quad (2.6)$$

Em condições ideais de baixa pressão e temperatura inferior a de ebulição, considera-se desprezível o termo de expansão isotérmica frente à entalpia de vaporização, de modo que:

$$CEM \approx \Delta U_{liq}^{gas} = \Delta H^{vap} - RT \quad (2.7)$$

A densidade de energia coesiva (*CED*) é uma relação direta do grau de união das moléculas de um material por forças de van der Waals, por unidade de volume molar, sendo expresso para solventes não polares como (BARTON, 1983):

$$CED = \frac{\Delta U}{\bar{V}} \approx \frac{\Delta U_{liq}^{gas}}{\bar{V}} = \frac{\Delta H^{vap} - RT}{\bar{V}} \quad (2.8)$$

A densidade de energia coesiva CED é a base da definição original do parâmetro de solubilidade de Joel L. Hildebrand δ . A equação básica de Hildebrand e Scott designa a energia de vaporização como densidade de energia coesiva e a sua raiz quadrada como parâmetro de solubilidade δ (SENICHEV e TERESHATOV, 2001a):

$$\delta = CED^{1/2} = \left(\frac{\Delta H^{vap} - RT}{\bar{V}} \right)^{1/2} \quad (2.9)$$

Esta equação afirma que o calor de vaporização ΔH^{vap} menos o volume de trabalho RT (R =constantes dos gases, T – temperatura absoluta) é a estimativa da energia que mantém o estado líquido ou energia coesiva. Dividindo este valor pelo volume molar \bar{V} , tem-se uma densidade de energia coesiva (CED), cujos valores são reportados em $\text{MPa}^{1/2}$. *Esta equação é aplicável apenas para gases ideais e fluidos apolares (não eletrólitos).*

Um composto com um alto valor do parâmetro de solubilidade δ necessita de grande quantidade de energia para separar suas moléculas. Se um segundo composto com baixo valor de δ for adicionado ao primeiro, a sua energia não será suficiente para separar as moléculas de alto δ , resultando em imiscibilidade (BARTON, 1983).

Como o parâmetro de solubilidade relaciona a energia interna mínima necessária para separar moléculas, podem-se estabelecer relações entre diferentes parâmetros de solubilidade e a formação de soluções de diferentes moléculas.

Para soluções, de acordo com Hildebrand, o calor de mistura de um solvente e de um soluto é proporcional ao quadrado da diferença dos parâmetros de solubilidade (CHARLES E. CARRAHER, 2003):

$$\Delta H_m = v_s v_p (\delta_s - \delta_p)^2 \quad (2.10)$$

onde v_s e v_p são os volumes parciais de solvente e polímero, definidos como a fração molar multiplicada pelo volume total.

Para uma mistura de solventes, o parâmetro de Hildebrand do solvente δ_s pode ser estimado através de uma média aritmética dos parâmetros individuais de cada solvente.

$$\delta_s = \frac{x_{s1} \bar{V}_{s1} \delta_{s1} + x_{s2} \bar{V}_{s2} \delta_{s2}}{x_{s1} \bar{V}_{s1} + x_{s2} \bar{V}_{s2}} \quad (2.11)$$

onde: x é a fração molar e \bar{V} o volume molar dos respectivos solventes s_1 e s_2 . Esta equação só é aplicada às soluções ideais onde não ocorre variação de volume devido à mistura. Para soluções não ideais, deve-se utilizar propriedades parciais molares.

Como visto na Eq. (2.4), para que a solubilização aconteça, a energia livre de Gibbs deve ser negativa. Como geralmente o termo entrópico é favorável à formação da solução polimérica, ***para que ocorra a solubilização deve-se encontrar um par soluto-solvente em que a diferença entre seus parâmetros de solubilidade δ seja a menor possível. Logo, bons solventes diminuem a energia livre do sistema.***

A Tabela 2 mostra a relação de parâmetros de solubilidade δ de Hildebrand para alguns solventes (CHARLES E. CARRAHER, 2003).

Tabela 2. Parâmetros de solubilidade de Hildebrand em $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ para alguns solventes (CHARLES E. CARRAHER, 2003).

Solvente	Parâmetro de Hildebrand δ	Solvente	Parâmetro de Hildebrand δ
<i>n-pentano</i>	7,0	<i>Álcool isopropílico</i>	11,5
<i>n-octano</i>	7,6	<i>Álcool etílico</i>	12,7
<i>aguarrás</i>	8,1	<i>metanol</i>	14,5
<i>ciclohexano</i>	8,2	<i>água</i>	23,4
<i>benzeno</i>	9,2	<i>acetona</i>	9,9
<i>estireno</i>	9,3	<i>ácido acético</i>	10,1
<i>xileno</i>	8,8	<i>anilina</i>	10,3

2.5.5.2 Parâmetros de Solubilidade de Hansen ($\delta_D, \delta_P, \delta_H$)

Charles M. Hansen em 1966 desenvolveu uma correção do parâmetro de Hildebrand para avaliar a influência de forças de interação intermoleculares (Forças de van der Waals) sobre a solubilização, criando parâmetros para cada tipo de interação.

As forças intermoleculares são mais fracas do que as forças intramoleculares de ligações químicas covalentes e iônicas. As forças intermoleculares têm origem eletrônica e surgem de uma atração eletrostática entre nuvens de elétrons e núcleos atômicos de diferentes moléculas, sejam elas polares ou não.

Em se tratando *de fluidos polares* (eletrólitos aquosos e não aquosos), segundo Hansen há 3 grandes forças intermoleculares a se considerar:

- Forças de dispersão (London) (subscrito D) - estão presentes em todas as moléculas apolares e, algumas vezes, mesmo entre moléculas polares. London relacionou estas forças com o movimento eletrônico nas moléculas. Ele sugeriu que, em um determinado instante, o centro de carga negativa dos elétrons e de carga positiva do núcleo atômico poderiam não coincidir. Esta flutuação eletrônica transformaria as moléculas apolares, tal como o benzeno, em dipolos tempo-dependentes, mesmo que, após um certo intervalo de tempo, a polarização média seja zero. Estes dipolos induzidos instantâneos podem induzir a polarização das moléculas adjacentes, resultando em forças atrativas (QMCWEB, 2011);
- Forças dipolo permanentes (subscrito P) – uma medida do aspecto polar ou eletrostático da molécula. A polaridade de uma molécula resulta da diferença de eletronegatividade dos átomos e também da geometria da molécula, resultando em uma distorção na distribuição da densidade eletrônica molecular. Devido a esta distorção, um lado da molécula é mais positivo e o outro é mais negativo, criando-se um dipolo, um sistema resultante semelhante ao de duas cargas opostas separadas por uma distância. As forças intermoleculares dipolo permanente são responsáveis pela atração entre moléculas polares por atração eletrostática entre os dipolos opostos, onde a extremidade negativa do dipolo de uma

molécula se aproxima da extremidade positiva do dipolo de outra molécula (QMCWEB, 2011);

- Pontes de hidrogênio (subscrito H) - são as forças intermoleculares mais fortes e são um tipo especial de dipolo permanente. Ocorrem quando, em uma molécula, um átomo de hidrogênio está ligado a um elemento muito eletronegativo como flúor, oxigênio ou nitrogênio, formando um dipolo bastante forte. O átomo de hidrogênio é formado por apenas um próton e um elétron; o único elétron do hidrogênio é fortemente atraído pelo elemento mais eletronegativo, deixando o próton desprotegido de elétrons. Este próton é atraído pelas regiões negativas de outras moléculas semelhantes, resultando em uma forte rede de ligações intermoleculares (QMCWEB, 2011).

Sendo o parâmetro de solubilidade de Hildebrand definido a partir da densidade de energia coesiva pela Eq. (2.8), Hansen dividiu a energia três partes: um componente de forças de dispersão, um componente de pontes de hidrogênio e um componente polar:

$$\frac{\Delta U}{\bar{V}} = \frac{\Delta U_D}{\bar{V}} + \frac{\Delta U_H}{\bar{V}} + \frac{\Delta U_P}{\bar{V}} \quad (2.12)$$

Desde que o parâmetro de solubilidade de Hildebrand é definido por $\delta = \sqrt{\Delta U / \bar{V}}$, a modificação desta equação proposta por Hansen para o parâmetro de solubilidade δ para fluidos polares, utilizando estas três forças de atração intermoleculares, é:

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_H^2 + \delta_P^2 \quad (2.13)$$

onde: δ é o parâmetro de Hildebrand, δ_D^2 é o componente devido às forças de dispersão, δ_H^2 é o componente devido à existência de pontes de hidrogênio, δ_P^2 é o componente devido à polaridade das moléculas. As unidades SI para os parâmetros de Hansen são $\text{MPa}^{1/2}$. Algumas vezes, as unidades $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ também são usadas, e para converter a unidade SI nesta última, basta dividir pelo fator de 2,05.

As Tabelas 3 e 4 mostram parâmetros de solubilidade de Hansen em $(\text{MPa})^{1/2}$ para alguns polímeros e solventes, respectivamente. Valores para outros solventes podem ser encontrados no Capítulo 4 de (WYPYCH, 2001).

Tabela 3. Parâmetros de solubilidade de Hansen de polímeros a 25°C em $(\text{MPa})^{1/2}$ (WYPYCH, 2001; HANSEN e SMITH, 2004).

Polímero	δ_D $(\text{MPa})^{1/2}$	δ_P $(\text{MPa})^{1/2}$	δ_H $(\text{MPa})^{1/2}$	δ $(\text{MPa})^{1/2}$	δ $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$
<i>FEP (Polivinil fluorpolímero)</i>	19,0	4,0	3,0	19,65	9,60
<i>Marbon 9200 (Butadieno/estireno copolímero)</i>	19,0	4,0	4,0	19,82	9,69
<i>Styron 440m-27 Mod OS (poliestireno)</i>	20,0	5,0	1,0	20,64	10,09
<i>PS (poliestireno)</i>	18,5	4,5	2,9	19,26	9,41
<i>Hypalon 20 (borracha clorosulfonado polietileno)</i>	20,3	3,2	0,7	20,56	10,05
<i>Rub. Mod PS (borracha natural com poliestireno)</i>	20,0	5,0	1,0	20,64	10,09
<i>R Ebonite 0.722 (borracha natural)</i>	18,7	6,1	2,7	19,85	9,70
<i>Buna N Bdeacn (borracha nitrílica)</i>	17,8	3,2	3,4	18,40	8,99
<i>Sol Mylar 49001 (poliéster)</i>	19,0	5,0	4,0	20,05	9,80
<i>Plastokyd S27 (resina alquídica)</i>	20,0	5,7	5,3	21,46	10,49
<i>Bakelite Sulfone P-47 (resina sulfídica)</i>	20,0	3,0	6,0	21,10	10,31
<i>Pliolite P1230 (borracha natural)</i>	18,1	4,7	3,7	19,06	9,32
<i>Br 4 Hr(2) (borracha butílica)</i>	17,6	2,1	2,1	17,85	8,72
<i>Poliamida-66</i>	18,5	5,1	12,2	22,74	11,11
<i>Poliacrilonitrila</i>	18,19	15,93	6,74	25,10	12,27
<i>Policloreto de vinila</i>	18,68	10,01	3,06	21,41	10,47
<i>Polimetilmetacrilato</i>	17,72	5,72	7,76	20,17	9,86
<i>Politetrafluoretileno</i>	13,97	0,0	0,0	13,97	6,83
<i>Polietilenotereftalato</i>	19,5	3,47	8,58	21,58	10,55

Tabela 4. Parâmetros de solubilidade de Hansen de solventes a 25°C
(MPa)^{1/2} (HANSEN *et al.*, 2004).

Solvente	δ_D (MPa) ^{1/2}	δ_P (MPa) ^{1/2}	δ_H (MPa) ^{1/2}	δ (MPa) ^{1/2}	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
<i>tetrahidrofurano</i>	16,8	5,7	8,0	19,46	9,51
<i>diclorometano</i>	18,2	6,3	6,1	20,20	9,87
<i>clorobenzeno</i>	19,0	4,3	2,0	19,58	9,57
<i>benzonitrila</i>	17,4	9,0	3,3	19,87	9,71
<i>o-xileno</i>	17,8	1,0	3,1	18,10	8,84
<i>tolueno</i>	18,0	1,4	2,0	18,16	8,88
<i>estireno</i>	18,6	1,0	4,1	19,07	9,32
<i>benzeno</i>	18,4	0	2,0	18,51	9,05
<i>etilbenzeno</i>	17,8	0,6	1,4	17,87	8,73
<i>n-butilbenzeno</i>	17,4	0,1	1,1	17,44	8,52
<i>isopropilbenzeno</i>	18,1	1,2	1,2	18,18	8,89
<i>tiofeno</i>	18,9	2,4	7,8	20,59	10,06
<i>naftaleno</i>	19,2	2,0	5,9	20,19	9,87
<i>1metil-naftaleno</i>	20,6	0,8	4,7	21,14	10,33
<i>ciclohexeno</i>	17,2	1,0	5,0	17,94	8,77
<i>ciclohexano</i>	16,8	0	0,2	16,80	8,21
<i>metil-ciclohexano</i>	16,0	0	1,0	16,03	7,84
<i>ciclopentano</i>	16,4	0	1,8	16,50	8,06
<i>dodecano</i>	16,0	0	0	16,00	7,82
<i>decano</i>	15,7	0	0	15,70	7,67
<i>n-tetradecano</i>	16,2	0	0	16,20	7,92
<i>nonano</i>	15,7	0	0	15,70	7,67
<i>octano</i>	15,5	0	0	15,50	7,58
<i>heptano</i>	15,3	0	0	15,30	7,48
<i>hexano</i>	14,9	0	0	14,90	7,28
<i>ciclohexeno</i>	17,2	1,0	5,0	17,94	8,77
<i>pentano</i>	14,5	0	0	14,50	7,09
<i>anilina</i>	19,4	5,1	10,2	22,50	11,00
<i>água</i>	15,5	16,0	42,4	47,90	23,41
<i>ácido acético</i>	14,5	8,0	13,5	21,37	10,44
<i>acetona</i>	15,7	5,3	11,7	20,28	9,91
<i>etanol</i>	15,8	8,8	19,4	26,52	12,96
<i>metanol</i>	15,1	12,3	22,3	29,61	14,47
<i>1-propanol</i>	16,0	6,8	17,4	24,60	12,02
<i>2-propanol</i>	15,8	6,1	16,4	23,58	11,52
<i>1-butanol</i>	16,0	5,7	15,8	23,20	11,34
<i>2-butanol</i>	15,8	5,7	14,5	22,19	10,85
<i>1,4-butanodiol</i>	16,6	15,3	21,7	31,31	15,30

<i>álcool isopropílico</i>	15,8	6,1	16,4	23,58	11,52
<i>isobutanol</i>	15,1	5,7	15,9	22,66	11,07
<i>1-pentanol</i>	15,9	4,5	13,9	21,59	10,55
<i>2-pentanol</i>	15,6	6,4	13,3	21,48	10,50
<i>1-hexanol</i>	15,9	5,8	12,5	21,04	10,28
<i>1-octanol</i>	16,0	5,0	11,9	20,56	10,05
<i>etilenoglicol</i>	17,0	11,1	25,8	32,83	16,05
<i>propilenoglicol</i>	16,8	9,4	23,3	30,22	14,77
<i>etilacetato</i>	15,8	5,3	7,2	18,15	8,87
<i>metilacetato</i>	15,5	7,2	7,6	18,70	9,14
<i>MTBE</i>	14,8	4,3	5,0	16,20	7,92
<i>dimetil formamida</i>	17,4	13,7	11,3	24,86	12,15
<i>acrilonitrila</i>	16,0	12,8	6,8	21,59	10,55
<i>n-butil-amina</i>	16,2	4,5	8,0	18,62	9,10

Líquidos não polares, tais como hidrocarbonetos alifáticos possuem forças de atração intermoleculares fracas. As forças intermoleculares entre parafinas ocorrem devido às forças de dispersão (London, dipolo-dipolo induzido) e são dependentes do tamanho da molécula (TERAOKA, 2002).

As forças de dispersão estão presentes em todas as moléculas em algum grau, mas em moléculas polares há também forças mais fortes. *Água e etanol são fortemente polares enquanto que tolueno é levemente polar.* Um tipo particularmente forte de interação polar são as pontes de hidrogênio que ocorrem entre um átomo de hidrogênio e átomos de oxigênio, nitrogênio ou flúor, de modo que foram consideradas como um componente de Hansen na equação total de Hildebrand (TERAOKA, 2002).

Misturas de gasolina com álcool são soluções não ideais devido ao aumento de volume e de temperatura de mistura. Combinações de gasolina com etanol fornecem misturas exotérmicas. A equação modificada de Hansen para representar o parâmetro total de solubilidade possui apenas termos quadráticos, resultando sempre em valores positivos ou endotérmicos e é, portanto, incapaz de prever na sua forma final corretamente interações entre elastômeros e fluidos não ideais (HANSEN et al., 2004).

Se um material não puder ser dissolvido por um solvente, como o que acontece com polímeros reticulados, o material irá exibir um comportamento de inchamento que pode ser predito exatamente da mesma maneira como o que acontece com os demais materiais poliméricos (BURKE, 1984).

2.5.5.3 Espaço de Solubilidade de Hansen

A partir da premissa de que “semelhante dissolve semelhante”, “polar dissolve polar”, “apolar dissolve apolar”, pode-se comparar os diferentes valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen de um polímero com vários solventes e verificar quais solventes tem maior afinidade eletrônica de interação com o soluto. Quanto maior a “semelhança” dos três parâmetros de Hansen entre soluto e solvente, maior será o poder de solvência deste solvente, resultando em altos valores de inchamento do polímero.

O poder de solvência de um solvente por um determinado soluto pode ser estimado em termos do espaço de Hansen, onde cada um dos parâmetros de solubilidade é considerado como uma coordenada no sistema cartesiano; quanto menor a distância entre solvente e soluto, maior a “semelhança” entre eles e, portanto, mais efetiva a solubilização.

A distância D dos parâmetros de solubilidade de Hansen entre um solvente (s) e um polímero (p) no espaço de solubilidade de Hansen é calculada pela relação (NIELSEN e HANSEN, 2005; BORDES *et al.*, 2010):

$$D = \left(4(\delta_{D_s} - \delta_{D_p})^2 + (\delta_{P_s} - \delta_{P_p})^2 + (\delta_{H_s} - \delta_{H_p})^2 \right)^{1/2} \quad (2.14)$$

Quanto maior o valor de um dos parâmetros de solubilidade, maior a energia associada às interações intermoleculares representadas por aquele parâmetro, e maior será a quantidade de energia necessária para separar suas moléculas.

2.5.5.4 Parâmetro de Solubilidade de Flory-Huggins (χ .)

Muitas propriedades termodinâmicas de soluções de polímeros tais como solubilidade, equilíbrio de inchamento e propriedades coligativas podem ser expressas em termos do parâmetro de solubilidade de Flory-Huggins χ .

Esta quantidade adimensional χ foi originalmente introduzida por P.J. Flory e M.L. Huggins (FLORY, 1953) como um parâmetro de interação de mudança em seu modelo de rede (*lattice model*) de soluções poliméricas. Em sua definição, a quantidade $k_B T \chi$ é a mudança média na energia do sistema quando uma molécula de solvente é

transferida do solvente puro para o polímero amorfo, sendo k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura (TERAOKA, 2002).

Flory contou o número de possíveis arranjos de n_c cadeias em n_p sítios possíveis em seu modelo de rede para soluções poliméricas, obtendo a entropia de mistura por sítio. Para maiores detalhes sobre a dedução do termo entrópico, ver (TERAOKA, 2002).

No caso de n_p moles de um polímero amorfo *dissolvendo* em n_s moles de um solvente, a entropia de mistura segundo Flory pode ser expressa por uma expressão semelhante a da entropia de mistura para dois gases por (ORWOLL *et al.*, 1996):

$$\Delta S_m = -R(n_s \ln v_s + n_p \ln v_p) \quad (2.15)$$

onde R é a constante dos gases e v_s e v_p são as frações volumétricas de solvente e de polímero, respectivamente, na solução polimérica resultante.

A fração volumétrica de polímero v_p pode ser expressa em termos de fração mássica w_p do polímero e das massas específicas ρ_s e ρ_p dos componentes puros (ORWOLL *et al.*, 1996):

$$v_p = 1 - v_s = \frac{w_p \rho_s}{\rho_p + w_p (\rho_s - \rho_p)} \quad (2.16)$$

A entropia de mistura dada pela Eq. (2.15) é superior à entropia de mistura para uma solução ideal devido ao grande número de conformações que uma cadeia polimérica pode assumir (TERAOKA, 2002).

Uma propriedade residual relaciona o estado real e o estado ideal. A parte da energia livre de Gibbs da mistura que excede a contribuição da energia de mistura ideal é a energia residual:

$$\Delta G_m^{\text{Res}} = \Delta G_m^{\text{ideal}} - (-T \Delta S_m) \quad (2.17)$$

Muitas propriedades termodinâmicas de interesse podem ser diretamente relacionadas à mudança de potencial químico devido à mistura:

$$\mu_s - \mu_s^0 = \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_s} \right)_{T,P,n_p} \quad (2.18)$$

onde μ_s e μ_s^0 são os potenciais químicos para os solventes na presença e na ausência do polímero.

A diferenciação da Eq. (2.17) com respeito à n_s resulta no potencial químico residual:

$$(\mu_s - \mu_s^0)^{\text{Res}} = (\mu_s - \mu_s^0) - RT \left[\ln(1 - v_p) + v_p \left(1 - \frac{\bar{V}_s}{\bar{V}_p} \right) \right] \quad (2.19)$$

onde \bar{V}_s e \bar{V}_p são os volumes molares do solvente e do polímero, respectivamente.

A relação entre os volumes molares pode ser obtida através da relação:

$$\frac{\bar{V}_s}{\bar{V}_p} = \frac{\rho_p M_s}{\rho_s \bar{M}_n} \quad (2.20)$$

onde M_s e \bar{M}_n são a massa molecular do solvente e a massa molecular média numérica do polímero, respectivamente.

O parâmetro de solubilidade adimensional χ é definido como o potencial químico residual reduzido usando a Eq. (2.19) (ORWOLL *et al.*, 1996):

$$\chi = \frac{(\mu_s - \mu_s^0)^{\text{Res}}}{v_p^2 RT} = \frac{(\mu_s - \mu_s^0)}{v_p^2 RT} - \frac{\ln(1 - v_p) + v_p \left(1 - \frac{\bar{V}_s}{\bar{V}_p} \right)}{v_p^2} \quad (2.21)$$

Entre os métodos para obter os valores dos parâmetros de solubilidade χ de soluções poliméricas estão: medidas de pressão osmótica, sorção de vapor ou cromatografia gasosa (ORWOLL *et al.*, 1996).

As medidas de pressão osmótica podem ser usadas para avaliar χ para pequenas frações volumétricas de polímero. A pressão osmótica Π de uma solução em comparação ao solvente puro é relacionada ao

potencial químico, e usando a Eq. (2.21) pode-se correlacionar ao parâmetro χ através da expressão termodinâmica:

$$\mu_s - \mu_s^0 = -\Pi \bar{V}_s \quad (2.22)$$

Substituindo a Eq. (2.22) na Eq. (2.21) obtém-se a equação para o cálculo do parâmetro de solubilidade χ em termos de pressão osmótica:

$$\chi = \frac{-\Pi \bar{V}_s}{v_p^2 RT} - \frac{\ln(1 - v_p) + v_p \left(1 - \frac{\bar{V}_s}{\bar{V}_p}\right)}{v_p^2} \quad (2.23)$$

onde \bar{V}_s é o volume molar do solvente.

O parâmetro de interação χ no limite da diluição infinita pode também ser estimado a partir do segundo coeficiente do virial A_2 como:

$$\chi = \frac{1}{2} - A_2 \bar{V}_s \rho_p^2 \quad (2.24)$$

A sorção de vapor fornece valores de χ para soluções com concentrações intermediárias de polímeros. A pressão de vapor P_s do solvente sobre uma solução polimérica em comparação a pressão do solvente puro P_s^0 a mesma temperatura é:

$$(\mu_s - \mu_s^0) = RT \ln \frac{P_s}{P_s^0} \quad (2.25)$$

A substituição do termo $(\mu_s - \mu_s^0)$ da Eq. (2.21) na Eq. (2.25) leva ao cálculo do parâmetro χ :

$$\frac{(\mu_s - \mu_s^0)}{RT} = \chi v_p^2 + \ln(1 - v_p) + v_p \left(1 - \frac{\bar{V}_s}{\bar{V}_p}\right) = \ln \frac{P_s}{P_s^0} \quad (2.26)$$

A cromatografia gasosa pode ser utilizada para a obtenção do parâmetro de solubilidade χ no limite quando a fração volumétrica de polímero v_p tende a 1. Neste caso, o parâmetro χ é encontrado a partir do volume de retenção do componente de mais baixo peso molecular na

fase vapor à medida que ele é eluído sobre o polímero, que é o componente estacionário da cromatografia (ORWOLL *et al.*, 1996).

Pode-se também redefinir a Eq. (2.21) com base no coeficiente de atividade do solvente a_s , pois $\frac{\mu_s - \mu_s^0}{RT} = \ln a_s$, logo a Eq.(2.21) pode ser reescrita como:

$$\ln a_s = \ln v_s + v_p \left(1 - \frac{\bar{V}_s}{\bar{V}_p} \right) + \chi v_p^2 \quad (2.27)$$

Frequentemente considera-se que o volume molar do polímero \bar{V}_p é muito superior ao do solvente \bar{V}_s , de modo que a Eq. (2.27) para soluções poliméricas pode ser simplificada como:

$$\ln a_s = \ln v_s + v_p + \chi v_p^2 \quad (2.28)$$

As Eqs. (2.27) e (2.28) são a expressão mais simples de equação de Flory-Huggins e são frequentemente usadas para determinar o parâmetro de interação polímero-solvente χ , baseadas no inchamento de uma amostra de polímero em um solvente puro líquido ($a_s=1$). O uso destas equações deve ser limitado a polímeros não reticulados, não cristalinos com alta flexibilidade de cadeia e exibindo moderada interação com o solvente, de maneira que a mistura polímero-solvente possa ser considerada uma solução regular. Apesar destas limitações, a Eq. (2.27) tem sido usada com êxito na descrição de isotermas de sorção binárias, particularmente para o caso do inchamento de polímeros com solventes apolares (FAVRE *et al.*, 1996).

A Eq. (2.27) pode ser estendida para sistemas ternários: um polímero (p) e dois solventes (s_1 e s_2):

$$\begin{aligned} \ln a_{s_1} = & \ln v_{s_1} + (1 - v_{s_1}) - v_{s_2} \left(\frac{\bar{V}_{s_1}}{\bar{V}_{s_2}} \right) - v_p \left(\frac{\bar{V}_{s_1}}{\bar{V}_p} \right) + \dots \\ & \dots + (\chi_{s_1 s_2} v_{s_2} + \chi_{s_1 p} v_p) (v_{s_2} + v_p) - \chi_{s_2 p} \left(\frac{\bar{V}_{s_1}}{\bar{V}_{s_2}} \right) v_{s_2} v_p \end{aligned} \quad (2.29)$$

E para o solvente s_2 :

$$\begin{aligned} \ln a_{s_2} = & \ln v_{s_2} + (1 - v_{s_2}) - v_{s_1} \left(\frac{\bar{V}_{s_2}}{\bar{V}_{s_1}} \right) - v_p \left(\frac{\bar{V}_{s_2}}{\bar{V}_p} \right) + \dots \\ & \dots + \left(\chi_{s_1 s_2} v_{s_1} \frac{\bar{V}_{s_2}}{\bar{V}_{s_1}} + \chi_{s_2 p} v_p \right) (v_{s_1} + v_p) - \chi_{s_1 p} \left(\frac{\bar{V}_{s_2}}{\bar{V}_{s_1}} \right) v_{s_1} v_p \end{aligned} \quad (2.30)$$

O somatório das frações volumétricas dos solventes 1 e 2 e do polímero é:

$$v_{s_1} + v_{s_2} + v_p = 1 \quad (2.31)$$

As isotermas de sorção de líquidos polares em um polímero semicristalino foram bem representadas pelas equações (2.29) e (2.30) no trabalho de Favre *et al.* (FAVRE *et al.*, 1996), com discrepâncias provavelmente resultantes da não constância dos parâmetros de interação polímero-solvente ou *pela existência de uma contribuição elástica significativa*. Para líquidos polares observaram-se grandes desvios em relação às isotermas de sorção.

Para muitos sistemas, tem-se verificado que o parâmetro de solubilidade χ aumenta com a concentração de polímero e diminui com a temperatura. De acordo com as Eq. (2.18) e Eq. (2.21), para uma dada fração volumétrica de polímero, quanto menor o parâmetro χ maior a taxa na qual a energia livre da solução diminui com a adição de solvente. **Logo, solventes com os menores valores de χ são normalmente os melhores solventes para um polímero** (ORWOLL *et al.*, 1996).

Um solvente com valores de χ menores ou iguais a $1/2$, incluindo valores negativos são ditos bons solventes. Um solvente com $\chi > 1/2$ é dito como sendo um solvente “pobre”. À medida que χ aumenta o solvente torna-se incapaz de dissolver o polímero sendo chamado não-solvente (TERAOKA, 2002).

Valores negativos de χ frequentemente indicam fortes atrações polares entre o polímero e o solvente. Soluções para as quais χ aumenta com a elevação da temperatura, para uma fração volumétrica de polímero constante, têm uma entalpia parcial molar de mistura negativa, isto significa que a adição de uma pequena quantidade de solvente à solução polimérica é um processo exotérmico (ORWOLL *et al.*, 1996).

A qualidade de um solvente para um dado polímero pode ser alterada por mudanças na temperatura ou pela adição de outro

solvente à mistura de solventes, ou pela alteração da fração volumétrica entre os solventes (TERAOKA, 2002).

O parâmetro χ é fortemente dependente da concentração do sistema e da temperatura (ERMAN *et al.*, 1985).

Dispersão de luz, pressão osmótica e de vapor, equilíbrio de sedimentação e medidas de miscibilidade críticas estão entre os diferentes métodos aplicados para a determinação termodinâmica do parâmetro χ (ERMAN *et al.*, 1985).

2.5.5.5 Teoria do Equilíbrio de Inchamento - Equação de Flory–Rehner

Elastômeros são um tipo peculiar de materiais na medida em que, quando em contato com solventes, absorvem grandes quantidade de solventes sem sofrer dissolução sofrendo grandes deformações com relativamente pequenas tensões (NEUBURGER e EICHINGER, 1988).

A descrição do inchamento de polímeros reticulados e géis em solução requer que a equação de Flory-Huggins seja modificada para levar em consideração novos efeitos de interação entre as moléculas.

Além das contribuições da energia livre de mistura também devem ser consideradas contribuições devido às mudanças da energia livre elástica devido ao inchamento. Segundo a hipótese de Frenkel-Flory-Rehner, no equilíbrio a energia livre elástica é equilibrada pela energia livre de mistura. Esta hipótese ignora quaisquer diferenças na energia livre elástica entre os estados seco e inchado da rede polimérica (FREED e PESCI, 1989).

$$\Delta G = \Delta G_m + \Delta G_{elast} \quad (2.32)$$

A expressão para o potencial químico do solvente na rede polimérica pode ser usado para predizer o grau de inchamento através da relação (FLORY, 1953):

$$\frac{\mu_s - \mu_s^0}{RT} = \ln(1 - v_p) + v_p + \chi v_p^2 + \frac{\partial \Delta A_{e_s}}{\partial n_s} = \ln a_s \quad (2.33)$$

onde μ_s e μ_s^0 são os potenciais químicos para o solvente na presença e na ausência do polímero, respectivamente; v_p é a fração volumétrica de

polímero no sistema inchado; χ é o potencial químico reduzido ou apenas parâmetro do sistema; $\frac{\partial \Delta A_{e_s}}{\partial n_s}$ representa a contribuição elástica obtida como o gradiente da energia livre elástica ΔA_{e_s} da rede com respeito ao número n_s de moléculas de solventes; a_s é a atividade do solvente; R a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

Quando a rede polimérica está em equilíbrio com o solvente que o cerca, a expressão dada pela Eq. (2.33) se torna igual a zero. A densidade de ligações cruzadas pode ser estimada a partir desta equação através da obtenção da contribuição elástica, conhecendo-se o parâmetro χ e o inchamento de equilíbrio da rede polimérica.

A densidade de reticulações no polímero pode ser obtida através da equação de Flory-Rehner como (SENICHEV e TERESHATOV, 2001b; ASTM-D6814, 2002):

$$-\left[\ln(1 - v_p) + v_p + \chi v_p^2\right] = \bar{V}_s \theta \left[v_p^{1/3} - \frac{v_p}{2} \right] \quad (2.34)$$

onde v_p é a fração volumétrica de polímero no estado de equilíbrio de inchamento; χ é o parâmetro adimensional de interação de Flory-Huggins; \bar{V}_s é o volume molar do solvente, θ é a densidade de ligações cruzadas no elastômero (mol/cm^3).

A fração v_p pode ser calculada como:

$$v_p = \frac{\text{massa borracha seca/massa específica borracha seca}}{\left(\frac{\text{massa borracha seca}}{\text{massa específica borracha seca}}\right) + \left(\frac{\text{massa do solvente absorvido pela borracha}}{\text{massa específica do solvente}}\right)} \quad (2.35)$$

Neste caso, o parâmetro de interação de Flory-Huggins, χ , também chamado de calor de mistura, pode ser:

1. Zero para misturas isotérmicas;
2. Positivo para misturas endotérmicas;
3. Negativo para misturas exotérmicas.

O parâmetro de interação polímero-solvente χ pode ser calculado através da relação semi-empírica de Bristow e Watson (WYPYCH, 2001):

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{k_B T N_1 v_s} = \beta_1 + \frac{\bar{V}_s}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2 \quad (2.36)$$

onde ΔH_m é a entalpia de mistura; k_B é a constante de Boltzman, T é a temperatura, N_1 é uma contagem do número de moléculas poliméricas em solução (SPERLING, 2006), v_s é fração volumétrica de solvente, β_1 é uma constante de origem entrópica, cujo valor utilizado pode ser de 0,34 (WYPYCH, 2001), R é a constante dos gases, \bar{V}_s é o volume molar do solvente, e δ_s e δ_p são os parâmetros de solubilidade de Hildebrand obtidos pela correlação ajustada de Hansen.

Portanto, o grau de inchamento de um polímero em um determinado solvente também é avaliado quantitativamente pela diferença $\delta_s - \delta_p$.

2.6 CONCEITOS ESTATÍSTICOS

Serão fornecidos neste capítulo apenas alguns breves conceitos estatísticos que permitam ao leitor o entendimento deste trabalho. O assunto é vasto e fica a cargo do leitor um aprofundamento no assunto, se for do interesse do mesmo. Recomendam-se as seguintes referências: (BARBETTA, REIS e BORNIA, 2004) e (MYERS e MONTGOMERY, 1995).

Um estudo experimental consiste em se manipular de forma planejada certas *variáveis independentes* ou *fatores controláveis* (A, B, C,...) para verificar o efeito que esta manipulação provoca numa certa *variável dependente* ou *resposta Y*, conforme exemplifica o esquema da Figura 11. Deve-se planejar o experimento para se ter informações suficientes (em termos dos objetivos da pesquisa) com o menor número possível de ensaios, além de possibilitar a otimização do processo, encontrando a combinação dos níveis dos fatores controláveis que levam à melhor resposta Y.

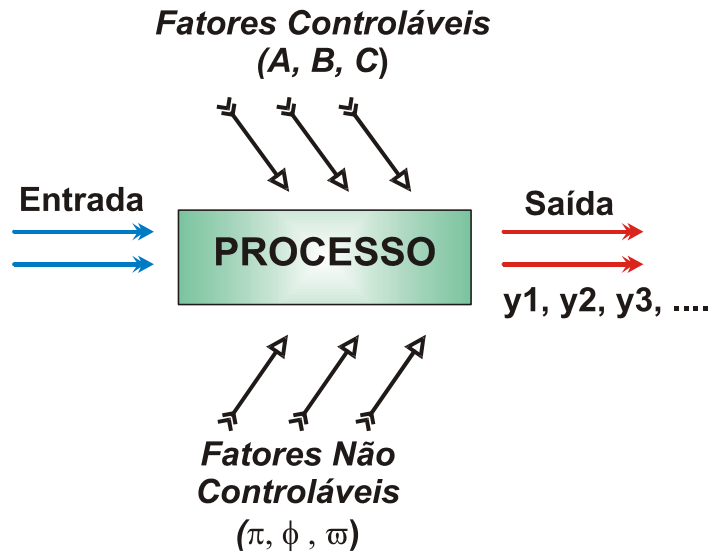


Figura 11. Modelo geral de um processo e suas variáveis. Adaptado de: (BARBETTA *et al.*, 2004).

Para se realizar um planejamento experimental eficiente é preciso antes:

- a) Reconhecer, estabelecer e delimitar claramente o problema;
- b) Identificar os possíveis fatores que podem afetar o problema em estudo;
- c) Verificar quais fatores que poderão ser mantidos fixos e, portanto, não terão os seus efeitos avaliados no estudo experimental;
- d) Identificar, para cada fator, o intervalo de variação e os níveis que entrarão no estudo;
- e) Escolher um projeto experimental adequado, isto é, saber como combinar os níveis dos fatores de forma que se possa resolver o problema proposto com o menor custo possível;
- f) Escolher a resposta adequada, ou seja, a variável Y que mede adequadamente o resultado (a qualidade, o desempenho, etc.) do processo e o planejamento de como será a análise dos dados do experimento.

Fazem-se as seguintes definições abaixo:

- **Replicações:** Normalmente, realizam-se mais de um ensaio em cada condição experimental (tratamento). Ou seja, realizam-se *replicações*. Com as replicações, pode-se avaliar o *erro experimental*, isto é, o efeito provocado pelos possíveis fatores

que estão agindo no processo (fatores não controláveis), mas que não foram incluídos no estudo.

- **Desvio Padrão e Erro padrão** – apesar de representarem uma medida do erro em torno da média não são matematicamente a mesma coisa. O erro padrão (SE) é calculado como:

$$SE = \sqrt{\frac{s^2}{n}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (2.37)$$

onde SE é o erro padrão, s^2 é a variância da amostra, n o tamanho da amostra e s o desvio padrão da amostra. A variância s^2 de uma amostra é calculada como:

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (2.38)$$

onde: \bar{y} é a média associada a diversas medidas experimentais replicadas y_i .

- **Intervalo de confiança (IC)** – os limites ou intervalos de confiança de uma média nos fornecem uma região de valores ao redor de uma média onde se espera que a verdadeira média esteja localizada, sendo a estimativa do erro aleatório provável. Normalmente, usa-se um intervalo de 95% de confiança, o que significa que há 95% de probabilidade de que a média verdadeira esteja situada entre os limites do intervalo. A largura do intervalo depende do tamanho da amostra (n), do erro padrão (SE) e do nível de significância (α). O intervalo de confiança para amostras pequenas (< 30) é calculado usando-se a distribuição t -Student como:

$$IC = \bar{y} \pm t_{(n-1, 1-\alpha)} \cdot SE \quad (2.39)$$

- **A significância estatística** de um resultado é uma medida estimada do grau no qual ela é verdadeira.

2.6.1 Análise de Variância - ANOVA

O propósito da análise de variância –ANOVA- é testar e avaliar as diferenças significativas entre médias através da análise de suas variâncias.

Na análise de variância são testadas duas hipóteses: H_0 , ou hipótese nula, e H_1 , ou hipótese alternativa. A hipótese nula H_0 sempre afirma que não há nenhuma diferença entre médias de diferentes tratamentos ou fatores. Assume que não há mudança na resposta, qualquer que seja a modificação imposta sobre o processo estudado. A hipótese alternativa H_1 , ao contrário, afirma que há alteração na resposta Y devido à modificação nas variáveis independentes (fatores controláveis).

Neste contexto, são usadas duas probabilidades na tomada de decisão entre H_0 ou H_1 :

- **Nível de significância (α):** probabilidade tolerável de se rejeitar a hipótese nula H_0 quando esta for verdadeira.
- **Valor p :** Representa a probabilidade do erro envolvido em aceitar o resultado observado como válido. No caso, a regra de decisão é de rejeitar a hipótese nula se $p \leq \alpha$, provando a hipótese alternativa H_1 . O valor p representa um índice decrescente da confiabilidade de um resultado, quanto maior o valor p , menor a confiabilidade na relação observada.

A tabela ANOVA está baseada na divisão da variância total em termos menores associados a diferentes efeitos (fatores A , B , C , interações $A-B$, erros,...). A partir da análise da significância de cada um destes termos menores, pode-se inferir sobre o efeito de diferentes fatores sobre uma resposta Y .

A variância pode ser dividida em: variabilidade dentro de um grupo devido a uma medida replicada, entre os níveis de um fator, entre grupos ou fatores, e variabilidade total que leva em conta uma média global. Em cada caso, têm-se médias que podem ser muito diferentes ou não. A variabilidade dentro de um grupo é chamada de variância do erro, ou SQErro, e trata da variância que não pode ser explicada. A variabilidade entre grupos ou fatores é chamada de variância dos efeitos, ou SQEfeito, e pode ser explicada pela diferença entre as médias.

Sobre a hipótese nula, a variância estimada devido à variabilidade dentro dos grupos (ou fatores) deve ser aproximadamente a mesma da estimada entre grupos. O teste F compara estas duas variâncias

estimadas através da razão entre elas, a qual deve ser muito maior que 1 para haver diferenças estatisticamente significativas. Se o teste F for significativo, rejeita-se a hipótese nula de não-diferença entre as médias e se aceita a hipótese alternativa de que as médias são diferentes umas das outras. Há também a possibilidade de dividir a variância

Conforme a Eq. (2.35), a variância é calculada como a soma dos desvios quadrados de uma média, ou soma dos quadrados (SS), divididos por $n-1$ (tamanho amostral menos um). Ao termo $(n-1)$ denomina-se graus de liberdade (GL). Numa tabela Anova é comum separar em etapas o cálculo da variância, apresentando separadamente a soma dos quadrados médios (SS), os graus de liberdade (GL), e a variância como quadrados médios (MS). Pode-se entender a magnitude dos quadrados médios como uma estimativa do tamanho do respectivo efeito.

- **Coefficiente de determinação múltipla R^2** - pode ser interpretado como a proporção de variabilidade ao redor da média da variável dependente y que pode ser explicada pelo respectivo modelo. O coeficiente é calculado como a soma dos quadrados explicados pelo modelo de regressão ($SS_{regressão}$) em relação à soma dos quadrados totais (SS_{Total}):

$$R^2 = \frac{SS_{Regressão}}{SS_{Total}} = 1 - \frac{SS_{Erro}}{SS_{Total}} \quad (2.40)$$

Sendo que:

- $$SS_{Erro} = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2 \quad (2.41)$$

$$SS_{Regressão} = \sum_{i=1}^n (\hat{y} - \bar{y})^2 \quad (2.42)$$

onde y_i são as observações experimentais replicadas, \hat{y} a média destas observações e \bar{y} o valor médio estipulado pelo modelo para estes pontos experimentais.

Adicionar uma variável a um modelo sempre faz com que o valor de R^2 aumente, mesmo se esta variável for não

significativa. Isto ocorre porque a soma dos quadrados da regressão aumenta e a soma dos quadrados do erro diminui. Devido a este problema, é comum o uso do R^2_{ajustado} , o qual leva em conta o tamanho da amostra e o número de variáveis. Em geral, o valor de R^2_{ajustado} não irá aumentar com a inclusão de variáveis no modelo, diminuindo de valor se forem adicionados termos não significativos. O termo R^2_{ajustado} é calculado como:

$$R^2_{\text{ajustado}} = 1 - \frac{(N-1)}{(N-q)}(1-R^2) \quad (2.43)$$

onde N é o número de observações totais e q o número de variáveis.

- **Falta de ajuste** – a soma dos quadrados dos resíduos pode ser dividida em duas componentes: erro puro e falta de ajuste. A variabilidade do erro entre as replicatas (erro puro) fornece uma boa identificação da falta de confiabilidade das medidas, independentemente se o modelo teve um bom valor de R^2_{ajustado} . Se o teste é estatisticamente significativo, isto é, se a variabilidade dos resíduos do modelo é muito superior a do erro puro, pode-se concluir que houve uma falta de ajuste do modelo aos dados e que o modelo não é adequado.

2.6.2 Comparação Múltipla de Médias

A ANOVA usa o teste F para determinar se existe uma diferença significativa entre médias de diferentes tratamentos e suas interações. Nesta situação, a comparação múltipla de médias é um teste preliminar que informa se deve continuar a investigação dos dados.

Se a hipótese nula é aceita, implica que diferentes tratamentos ou interações não afetam a resposta e que nenhuma relação existe entre os níveis dos fatores e a resposta, dando por encerrada a análise. Mas quando o teste F rejeita a hipótese nula, verifica-se que as diferentes médias produzem algum efeito sobre a resposta analisada, e normalmente, realiza-se uma análise mais detalhada (Anova) sobre a natureza dos efeitos dos diferentes níveis dos fatores.

Para a comparação múltipla de médias, definem-se:

- **Médias Ponderadas** – são as médias observadas e ponderadas pelo número de observações de cada média marginal. São calculadas como médias padrões para as combinações dos níveis dos fatores, diretamente dos dados originais. As médias são ponderadas pelo número de observações em cada célula no projeto. Em um projeto fatorial completo, pode-se também calcular as médias marginais ponderadas através das médias das células envolvidas em cada média marginal ponderada pelo respectivo número de observações em cada célula.
- **Erro padrão para médias marginais observadas ponderadas** – é calculado como se fossem ignorados os outros fatores (aqueles que não estão na tabela de médias marginais). Para médias marginais ponderadas, o erro padrão não é dependente da estimativa da variância do erro obtido da tabela Anova, e, portanto, não é dependente do modelo atual que está sendo usado para ajustar os dados.
- **Médias Não –Ponderadas** – são calculadas pela mediação das médias através dos níveis e combinações dos níveis dos fatores não usados na tabela de médias marginais e então as dividindo pelo número de médias. A cada média usada para calcular as médias marginais é atribuído o mesmo peso, sem levar em consideração o número de observações nos quais as respectivas médias são baseadas. A estimativa resultante é uma média marginal populacional. Se o projeto não é balanceado, e algumas médias são baseadas em diferentes números de observações, devem-se usar as médias ponderadas.
- **Erro padrão para médias marginais observadas Não-ponderadas** – é calculado com base no termo de erro da tabela Anova:
-

$$SE = \frac{\sigma_{est}}{m} \left[\sum_i \frac{1}{n_i} \right]^2 \quad (2.44)$$

onde: σ_{est} é o sigma estimado (calculado como a raiz quadrada da variância do erro estimado resultante da tabela Anova), m é o número de médias que são ponderadas para calcular a respectiva

média marginal, n_i é o número de observações experimentais encontradas nas condições de m .

- **Média por Mínimos Quadrados** – são as médias marginais populacionais esperadas, dado o atual modelo estimado pela ANOVA. Estas são geralmente as médias de interesse quando da interpretação dos efeitos significantes do ANOVA. Para projetos fatoriais completos, sem células faltantes, as médias por mínimos quadrados são idênticas as médias observadas não ponderadas. Este tipo de média também é algumas vezes chamado de médias preditas. Estas médias são a melhor estimativa imparcial linear das médias marginais para o projeto. Testes de diferenças por médias de mínimos quadrados têm a importante propriedade de que são invariantes a escolha da codificação dos efeitos das variáveis preditoras categóricas. Testes de combinações lineares de médias de mínimos quadrados em geral são ditas de não depender da parametrização do projeto

Método de Tukey de comparações múltiplas

Normalmente, após obter um teste F estatisticamente significativo do ANOVA rejeitando-se a hipótese nula de que os diferentes tratamentos não interferem no processo estudado, deseja-se saber quais médias são diferentes umas das outras e que contribuem para o efeito observado, isto é, quais grupos são particularmente diferentes um dos outros.

A estatística será realizada sobre as médias experimentais marginais ponderadas (*weighted marginal means*). O intervalo de confiança é estabelecido como $1-\alpha$ para as diferenças entre as médias dos tratamentos.

Em um projeto fatorial completo, quando a interação de mais alta ordem é escolhida para a análise, estas médias são simplesmente as médias observadas dentro de cada célula do projeto.

Quando não há preditores contínuos no projeto, estas médias são também as médias por mínimos quadrados. Os termos de erro para todas as comparações de médias serão sempre calculadas a partir da soma dos quadrados dos resíduos.

Quando não há células faltando no projeto do ANOVA com variáveis categóricas, as médias marginais são médias por mínimos quadrados, as quais são a melhor estimativa linear imparcial de médias marginais para o projeto.

Testes de diferenças de médias com este tipo de média são invariantes a escolha da codificação, ou parametrização, dos efeitos das variáveis categóricas preditoras.

2.6.3 Projeto Experimental de Misturas

Além dos projetos fatoriais já bem conhecidos e difundidos, há outros tipos de projetos experimentais estatísticos que podem ser aplicados em situações menos comuns.

Um projeto experimental de mistura é um tipo especial de projeto fatorial no qual os fatores são os ingredientes ou componentes de uma mistura e a resposta é uma função das proporções de cada ingrediente, sendo que a soma de todas as proporções é uma constante, normalmente igual à unidade. Estas proporções podem ser medidas em peso, volume, mol, etc.

A figura formada pela região experimental de um problema de mistura é chamada de *Simplex*, a qual é uma figura geométrica, triângulo, que tem lados e ângulos iguais entre si. Um *Simplex* com q componentes possui q vértices e $(q-1)$ dimensões.

Cada um dos vértices de um *Simplex* corresponde a um componente puro. Pontos interiores ao *Simplex* representam misturas nas quais todos os componentes estão presentes. O centróide do triângulo representa uma mistura com iguais proporções de todos os componentes.

Dois diferentes tipos de projetos *Simplex* são usados em experimentos com misturas: *Simplex Lattice (padrão)* e *Simplex-Centróide*, ambos irão avaliar a superfície de resposta nos vértices e no centróide, diferindo entre si pela localização dos demais pontos experimentais. Estes projetos podem ser aprimorados pela inclusão de pontos interiores.

Os modelos estatísticos para projetos de misturas são apresentados abaixo, considerando uma mistura com q componentes x_i . Considere y a variável resposta e β_{ij} e γ_{ij} os coeficientes de cada termo:

- Modelo Linear

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (2.45)$$

- Modelo Quadrático:

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j} \sum_j^q \beta_{ij} x_i x_j \quad (2.46)$$

- Modelo Cúbico Especial:

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j} \sum_j^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j} \sum_{j<k}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (2.47)$$

- Modelo Cúbico Completo:

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j} \sum_j^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j} \sum_{j<k}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \sum_{i<j} \sum_j^q \gamma_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) \quad (2.48)$$

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste Capítulo serão apresentados os materiais e equipamentos utilizados e a descrição da metodologia.

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

3.1.1 Descrição das Amostras de Borrachas

SBR (Stirene-Butadiene Rubber)

SBR também é conhecida como Buna-S. O butadieno e o estireno são os monômeros de base para a produção de SBR. O estireno confere a borracha características de maior rigidez, enquanto o butadieno torna o elastômero mais flexível.

A formulação contendo 25% estireno/75% butadieno é a mais comum e barata do mercado sendo usada em aplicações que necessitam de resistência ao atrito como bandas de rodagem de pneus, sola de sapato, revestimentos, tapetes, forrações, etc. A Figura 12 mostra a unidade formadora de uma cadeia molecular de estireno-butadieno SBR, ou buna.

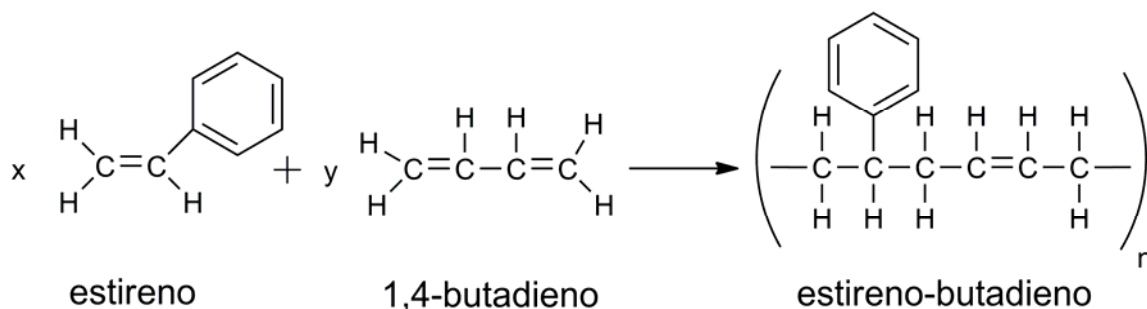


Figura 12. Estrutura fundamental da borracha de estireno-butadieno - SBR.

Segundo a Orion[®], suas propriedades gerais são similares à borracha natural, mas é mais resistente ao envelhecimento e temperatura. Em função da sua estrutura molecular insaturada, materiais de SBR tendem a uma resistência moderada, ao ozônio e ao intemperismo em geral. Apresenta boa resistência a alguns produtos químicos inorgânicos. Tem resistência limitada a óleos minerais e não é recomendado para uso com ácidos oxidantes e líquidos orgânicos em geral.

As amostras de SBR (SB 2597) utilizadas neste trabalho foram retiradas de um lençol da marca Orion[®] de dimensões 1m x 3m x2 mm adquirido no mercado local, e classificado como *M2AA 703 A13 EA 14 Z1* de acordo com a norma ASTM D2000 (ASTM-D2000, 2004).

As especificações técnicas do lençol de SBR segundo informações do fabricante são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Especificações técnicas da borracha SBR.

	Características	Especificado	Norma
Propriedades originais	Espessura	2 mm	-
	Dureza Shore A, pts	70±5	ASTM D2240
	Tensão de ruptura, MPa, mín.	3	ASTM D412
	Alongamento, %mín.	150	Die C
	Massa Específica	1,63g/cm ³	ASTM D471
Envelhecimento térmico (70h a 70°C)	Variação de dureza, pts	-15 a +15	ASTM D573
	Variação de tensão de ruptura, %	-30 a +30	
	Variação de alongamento, % máx.	-50	
Imersão em água destilada (70H a 100°C)	Variação de volume, %	+10	ASTM D471
Deformação permanente à compressão	22h a 70°C, % máx.	50	ASTM D395 Método B

SBR Grau Alimentício (“Food Grade Rubber”)

Consiste de SBR fabricado sobre condições especiais de acordo com parâmetros sanitários para contato com alimentos. Não há mudanças na composição do copolímero, apenas no processo de fabricação do artigo de borracha O material deve ser livre de impurezas.

Segundo o FDA (FDA-CFR(US), 2010), para artigos de borracha utilizados em contato com alimentos a quantidade de qualquer material aplicado na sua produção não deve exercer qualquer efeito sobre os alimentos. Para isso, estabelece limites sobre a quantidade máxima de substâncias utilizadas no preparo dos artigos. Há também limitações sobre a quantidade máxima de material extraível da superfície da borracha em água e n-hexano.

Segundo um ato declaratório interpretativo da Secretaria da Receita Federal (SRF, 2003), entende-se borracha SBR grau alimentício aquela que, simultaneamente, apresenta:

- a) somente os antioxidantes butilhidroxitolueno (BHT), butilhidroxianisol (BHA), galato de propila (PG), tocoferol (vitamina E) ou misturas dos mesmos;
- b) não mais que 3 miligramas (mg) de arsênio por quilo de borracha;
- c) percentual estireno ligado entre 22% a 26%, no caso de borracha SBR 75/25, ou 45% e 50%, quando se tratar de borracha SBR 50/50;
- d) não mais que 10 mg de metais pesados, expresso como chumbo, por quilo de borracha;
- e) não mais que 3 mg de chumbo por quilo de borracha;
- f) não mais que 0,0075% de lítio;
- g) não mais que 0,002% de quinonas;
- h) não mais que 0,01% de hexano residual;
- i) não mais que 0,002%, no caso da borracha SBR 75/25, ou 0,003%, no caso de borracha SBR 50/50, de estireno residual, apresentada em formas primárias;

As amostras de SBR grau alimentício utilizadas neste trabalho foram retiradas de um lençol da marca Orion[®] (SB 3376) de dimensões 1m x 3m x2 mm adquirido no mercado local, e classificado como *ASTM D 2000 M2AA 603 A13 B33 EA14* de acordo com a norma ASTM D2000 (ASTM-D2000, 2004).

As especificações técnicas do lençol de SBR grau alimentício segundo informações do fabricante são apresentadas na Tabela 6

Tabela 6. Especificações técnicas do SBR grau alimentício.

Características		Especificado	Norma
Propriedades originais	Espessura	2 mm	-
	Dureza Shore A, pts	60±5	ASTM D2240
	Tensão de ruptura, MPa, mín.	3	ASTM D412
	Alongamento, %mín.	250	Die C
	Massa Específica	1,53g/cm ³	ASTM D471
Envelhecimento térmico (70h a 70°C)	Variação de dureza, pts	-15 a +15	ASTM D573
	Variação de tensão de ruptura, %	-30 a +30	
	Variação de alongamento, % máx.	-50	
Imersão em água destilada (70H a 100°C)	Variação de volume, %	+10	ASTM D471
Deformação permanente à compressão	22h a 70°C, % máx.	50	ASTM D395 Método B

Borracha Natural (Poli-Isopreno)

Conhecida no mercado como borracha comum, é o polímero reticulado de isopreno, cuja estrutura química é 2-metil-1,3-butadieno. A Figura 13 mostra a unidade formadora de uma cadeia molecular de borracha natural.

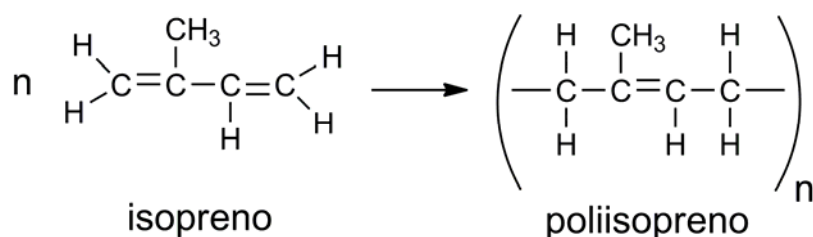


Figura 13. Estrutura fundamental da borracha natural.

As amostras de borracha natural foram retiradas de um lençol da marca Vipal[®] (NR 1087) de dimensões 1m x 3m x2 mm adquirido no mercado local, e classificado como *ASTM D2000 M2AA 703 A13 EA14* de acordo com a norma ASTM D2000 (ASTM-D2000, 2004).

As especificações técnicas do lençol de borracha natural segundo informações do fabricante são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Especificações técnicas da borracha natural.

Características	Especificado	Norma	
Propriedades originais	Espessura	2mm	-
	Dureza Shore A, pts	70±5	ASTM D2240
	Tensão de ruptura, MPa, mín.	3	ASTM D412
	Alongamento, %mín.	150	Die C
	Massa Específica	1,6g/cm ³	ASTM D471
Envelhecimento térmico (70h a 70°C)	Variação de dureza, pts	-15 a +15	ASTM D573
	Variação de tensão de ruptura, %	-30 a +30	
	Variação de alongamento, % máx.	-50	
Imersão em água destilada (70H a 100°C)	Variação de volume, % máx.	+10	ASTM D471
Deformação permanente à compressão	22h a 70°C, % máx.	50	ASTM D395 Método B

Borracha de Neoprene

Também chamado de neopreno, é obtido a partir do 2-clorobutadieno-1,3 (cloropreno). O neoprene é uma borracha utilizada na fabricação de juntas, tubos flexíveis e no revestimento de materiais elétricos. A Figura 14 mostra a unidade formadora de uma cadeia molecular de borracha de neoprene.

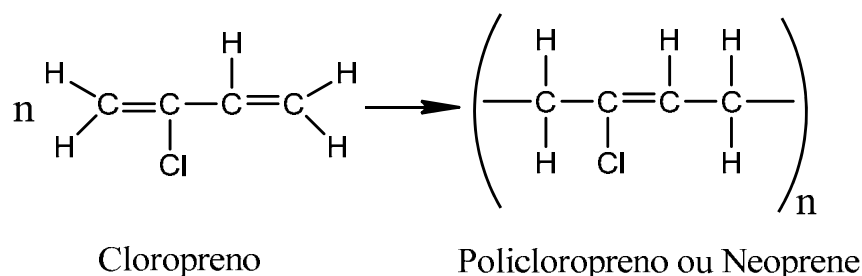


Figura 14. Estrutura fundamental da borracha neoprene.

As amostras de borracha neoprene foram retiradas de um lençol da marca Orion[®] (CR4066) de dimensões 1m x 3m x2 mm adquirido no

mercado local, e classificado como *ASTM D 2000 M2BC 610 A14 B14 C12 EO14 EO34 F17 G21* de acordo com a norma ASTM D2000 (ASTM-D2000, 2004).

As especificações técnicas do lençol de neoprene segundo informações do fabricante são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Especificações técnicas da borracha de neoprene.

Características	Especificado	Norma	
Propriedades originais	Espessura	2mm	-
	Dureza Shore A, pts	60±5	ASTM D2240
	Tensão de ruptura, MPa, mín.	10	ASTM D412
	Alongamento, % mín.	350	Die C
	Massa Específica	1,26g/cm ³	ASTM D471
Envelhecimento térmico (70h a 100°C)	Variação de dureza, pts	+15	ASTM D573
	Variação de tensão de ruptura, %	-15	
	Variação de alongamento, % máx.	-40	
Imersão em água destilada (70H a 100°C)	Variação de volume, %		ASTM D471
Imersão em óleo ASTM 01 (70h a 150°C)	Variação de dureza, pts	-10 a +10	
	Variação da tensão de ruptura, % máx.	-30	
	Variação de alongamento, % máx.	-30	
	Variação de volume, % máx.	-10 a +15	
Imersão em óleo ASTM 03 (70h a 100°C)	Variação da tensão de ruptura, % máx.	-70	
	Variação de alongamento, % máx.	-55	
	Variação de volume, % máx.	120	
Deformação permanente à compressão	22h a 100°C, % máx.	35	ASTM D395 Método B

Borracha Nitrílica

Também conhecida como Buna-N, a borracha nitrílica pertence à classe das borrachas especiais resistentes ao óleo e é um copolímero de butadieno e acrilonitrilo (ACN). A polimerização é feita por um processo de emulsão. Apresenta boa resistência a combustíveis e lubrificantes derivados do petróleo, querosene e graxas

É utilizada na indústria em geral, indústria de automóvel, no setor dos óleos minerais, na produção de o-rings estáticos, luvas, membranas, foles, tubos e mangueiras para aplicações hidráulicas e pneumáticas, para transporte de hidrocarbonetos alifáticos (propano e butano), correias transportadoras, material de fricção, cobertura de rolos para diversos fins como para as indústrias de pintura e têxtil, solas para calçado de segurança e na indústria alimentícia (RUBBERPEDIA, 2010), forros, diafragmas e apoios. A Figura 15 mostra a estrutura de formação da borracha nitrílica.

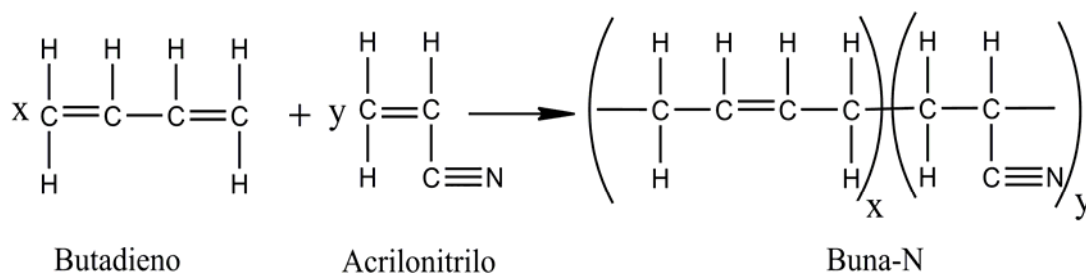


Figura 15. Estrutura fundamental de formação da borracha nitrílica.

As amostras de borracha nitrílica trabalho foram retiradas de um lençol da marca Orion[®] (NB 5157) de dimensões 1m x 3m x2 mm adquirido no mercado local, e classificado como *ASTM D 2000 M6 BG 703 A14 EO14 EO 34* de acordo com a norma ASTM D2000 (ASTM-D2000, 2004).

As especificações técnicas do lençol de borracha nitrílica segundo informações do fabricante são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Especificações técnicas da borracha nitrílica.

	Características	Especificado	Norma
Propriedades Originais	Espessura	2mm	-
	Dureza Shore A, pts	70	ASTM D2240
	Tensão de ruptura. MPa, mín.	3	ASTM D412
	Alongamento, %mín.	150	Die C
	Massa Específica	1,63 g/cm ³	ASTM D471

Borracha de Silicone

Os silicones, também chamados de siloxanos ou polissiloxanos, são polímeros em que se misturam partes orgânicas e inorgânicas na molécula. A cadeia polimérica contém átomos de silício e oxigênio ligados a dois radicais orgânicos, preferencialmente radicais metilo. Podem também ocorrer a presença de radicais vinilo, fenilo e fluoralquilo.

Dependendo do radical associado à cadeia principal do siloxano, o polímero pode adquirir uma certa polaridade, a qual afeta as características de inchamento da borracha. As borrachas de silicone com grupos metilo apresentam boa resistência em acetona e em diésteres mas um grande inchamento (até 200%) em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Substituindo-se o grupo metilo pelo radical polar trifluorpropilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$) observa-se um inchamento reduzido nos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (menores que 25%), mas ocorre um aumento do inchamento em acetona e em diésteres (MORTON, 1989).

Geralmente, é uma borracha não reativa, estável e resistente às condições extremas de temperatura e ambiente. Devido a estas propriedades, pode ser encontrado em uma variedade grande de aplicações como culinária, panificação, produtos para armazenamento de líquidos, artigos esportivos e eletrônicos, dispositivos médicos e implantes.

Borrachas de silicone são normalmente curadas usando-se peróxidos orgânicos tais como diclorobenzoil, *t*-butil perbenzoato e dicumil peróxido. *Sílica, ao invés de negro de fumo, é a carga mais usada na formulação desta borracha* (RUBBERPEDIA, 2010).

Na Figura 16 são mostradas as estruturas fundamentais de formação de polímeros de silicone com radicais metil, vinil e fenil ligados à cadeia principal.

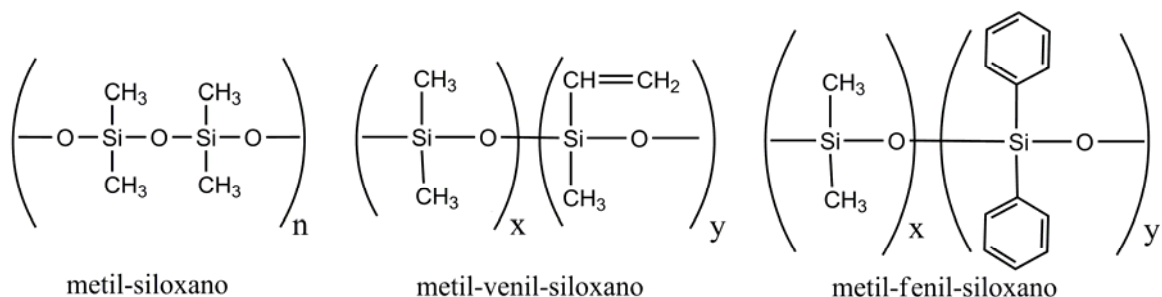


Figura 16. Estrutura fundamental de borrachas de silicone com radicais metil, venil e fenil.

Segundo o fabricante, esta borracha apresenta resistência ao ozônio, intempéries. Ótimo isolamento elétrico. Utilizado em forro de estufas por possuir uma ampla faixa de temperatura de trabalho (-60 a 200°C), juntas, tampões, etc.

As amostras de borracha de silicone do trabalho foram retiradas de um lençol da marca Orion[®] (MS 9107) de dimensões 1m x 1m x2 mm adquirido no mercado local, e classificado como *ASTM D 2000 M6GE 703 A19 EA14 EO16 F19 Z1* de acordo com a norma ASTM D2000 (ASTM-D2000, 2004).

As especificações técnicas do lençol de silicone segundo informações do fabricante são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Especificações técnicas da borracha de silicone.

Características	Especificado	Norma	
Propriedades originais	Espessura	2mm	
	Dureza Shore A, pts	70±5	ASTM D2240
	Tensão de ruptura. MPa, mín.	3	ASTM D412
	Alongamento, %mín.	60	Die C
	Massa Específica	1,49g/cm ³	
Envelhecimento térmico (70h a 225°C)	Variação de dureza, pts	+10	ASTM D573
	Variação de tensão de ruptura, %	-25	
	Variação de alongamento, % máx.	-30	
Imersão em água destilada (70H a 100°C)	Variação de volume, % máx.	-5 a +5	ASTM D471
Imersão em óleo ASTM 01 (70h a 150°C)	Variação de dureza, pts	-15 a 0	ASTM D471
	Variação da tensão de ruptura, % máx.	-20	
	Variação de alongamento, % máx.	-20	
	Variação de volume, % máx.	0 a +10	
Imersão em óleo ASTM 03 (70h a 150°C)	Variação de dureza, pts	-40	ASTM D471
	Variação de volume, % máx	+60	
Deformação permanente à compressão	22h a 175°C, % máx.	50	ASTM D395 Método B

3.1.2 Determinação da Densidade de Reticulações

O cálculo da densidade de reticulações em borrachas é uma propriedade importante que deve ser determinada para a caracterização de elastômeros. Experimentos utilizando o inchamento no equilíbrio de borrachas são hoje uma das técnicas mais utilizadas na determinação da densidade de reticulações, sendo a popularidade devido à grande simplicidade na obtenção dos resultados (CHARLES E. CARRAHER, 2003; VALENTÍN *et al.*, 2008).

A norma ASTM D6814 de 2002 descreve um procedimento para determinar a densidade de ligações químicas de cura, ou reticulações, na borracha. Segundo esta norma, o procedimento consiste em extrair a amostra de borracha em acetona com o objetivo de retirar os produtos extraíveis restantes dos processos de cura e acabamento. Em seguida a amostra deve ser seca até peso constante e sua massa determinada. A borracha seca é inchada em um solvente grau PA até a condição de equilíbrio.

Na norma ASTM D6814 utiliza-se a temperatura ambiente até o tempo de 72h de inchamento, tempo em que é considerado um estado de equilíbrio de inchamento, sendo o solvente renovado diariamente durante o processo de inchamento. Após este processo, o solvente é removido da superfície da borracha com papel toalha e é realizada a medida de massa inchada da borracha em um recipiente fechado e pesado previamente. A amostra é então seca e estocada em dessecador à temperatura ambiente e pesada.

Neste trabalho, o procedimento da norma ASTM D6814 foi adaptado para condições semelhantes, mas mantendo-se os seguintes critérios desta norma: uma extração eficiente das borrachas em acetona, secagem até completa remoção da acetona e posterior inchamento até a condição de equilíbrio, onde não mais se observam variações significativas de massa das borrachas devido à absorção de solvente. Uma descrição mais completa do procedimento aqui adotado é fornecida na Seção 3.2. Metodologia.

A primeira etapa do processo adotado consistiu em 15 dias contínuos de extração das borrachas a temperatura ambiente com renovação diária da acetona. Em seguida, as peças de borrachas foram secas até peso constante

No procedimento de inchamento, a terceira etapa do processo, observou-se experimentalmente que as borrachas alcançavam a condição de equilíbrio de variação de massa em cerca de 7 dias

contínuos de exposição ao solvente, sem que fosse necessário trocar o solvente tolueno diariamente.

A partir da realização das três etapas anteriores em condições semelhantes as da norma ASTM D6814, as densidades de reticulações das borrachas foram estimadas usando-se a equação de Flory-Rehner (Eq. 2.34). A equação de Flory-Rehner é fornecida novamente abaixo na Eq. (3.1):

$$-\left[\ln(1 - v_p) + v_p + \chi v_p^2\right] = \bar{V}_s \theta \left[v_p^{1/3} - \frac{v_p}{2} \right] \quad (3.1)$$

Sendo que a fração volumétrica do polímero na matriz inchada em equilíbrio com solvente puro pode ser calculado como:

$$v_p = \frac{\frac{\text{massa da borracha seca}}{\text{massa específica da borracha seca}}}{\frac{\text{massa da borracha seca}}{\text{massa específica da borracha seca}} + \frac{\text{massa do solvente absorvido pela borracha}}{\text{massa específica do solvente}}} \quad (3.2)$$

Escolheu-se como solvente puro o tolueno, e as seis amostras de borracha foram submetidas ao inchamento neste solvente após a extração em acetona e secagem.

A Tabela 11 mostra o cálculo das frações volumétricas de polímero na matriz polimérica inchada em tolueno, de acordo com a Eq. (3.2), com os respectivos erros propagados, sendo 0,9218 a massa específica (g/cm³) do tolueno a 25°C (KASHIWAGI *et al.*, 1982).

O parâmetro χ é calculado segundo a Eq. (2.36) como:

$$\chi = 0,34 + \frac{\bar{V}_s}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2 \quad (3.3)$$

O cálculo dos parâmetros de solubilidade e da densidade de reticulações para cada borracha é mostrado na Tabela 12, sendo δ_s o parâmetro de solubilidade do solvente tolueno e δ_p o parâmetro de solubilidade da borracha, dado o volume molar do tolueno de 106,83 cm³/mol (VERHEYEN *et al.*, 2001).

Tabela 11. Cálculo das frações volumétricas de polímero na matriz polimérica inchada em tolueno.

Borracha	Massa (g) borracha seca após incham.	Massa específica (g/cm³) borracha seca após incham.	Massa (g) de solvente absorvido pela borracha inchada	Fração volum. de polímero na matriz inchada
<i>Nitrílica</i>	4,0194±0,0729	1,7882± ,0027	3,2750± ,0754	0,3875±0,0014
<i>Neoprene</i>	3,7066±0,0863	1,7815± 0,0030	2,0036± 0,0820	0,4891± 0,0027
<i>Silicone</i>	2,8708 ±0,0652	1,2587± 0,0029	3,2914± 0,0736	0,3898± 0,0017
<i>Natural</i>	3,2466 ±0,0457	1,5626± 0,0027	4,6616± 0,0810	0,2912± 0,0007
<i>SBR</i>	3,9781± 0,0716	1,7576± 0,0044	4,6207± 0,1080	0,3111± 0,0010
<i>SBR Alim.</i>	4,1797 ±0,0634	1,7001± 0,0464	6,9281± 0,1072	0,2465± 0,0014

Tabela 12. Cálculo da densidade de reticulações das borrachas usando-se tolueno a 25°C.

Componentes	Parâmetro de solubilidade de Hansen δ (cal/cm³)^{1/2}	Diferença ($\delta_s - \delta_p$) (cal/cm³)^{1/2}	Parâmetro de solubilidade χ a 25°C	Densidade de reticulações calculada (10⁻³ mol/cm³)
<i>Borracha nitrílica</i>	8,99 ^(a)	0,0135	0,3424	0,8969
<i>Borracha neoprene</i>	8,85 ^(a)	0,0008	0,3401	1,7417
<i>Borracha silicone</i>	9,53 ^(b)	0,4247	0,4169	0,7135
<i>Borracha natural</i>	9,70 ^(a)	0,6818	0,4634	0,2477
<i>Borracha SBR</i>	8,33 ^(a)	0,3007	0,3944	0,4192
<i>Borracha SBR alim.</i>	8,33 ^(a)	0,3007	0,3944	0,2334
<i>Tolueno</i>	8,88 ^(b)	----	----	----

^(a) Cap.5:(WYPYCH, 2001), ^(b) (HANSEN *et al.*, 2004).

No cálculo das densidades de reticulações das borrachas, apresentado acima, foram utilizados parâmetros de solubilidade de polímeros retirados de exemplos da literatura de polímeros com estrutura química semelhante.

Os parâmetros de solubilidade das borrachas apresentados na Tabela 12 não correspondem exatamente aos mesmos dos elastômeros que foram utilizados neste trabalho, embora representem uma boa aproximação.

Os resultados obtidos com estes parâmetros de solubilidade servem apenas como indicativos e estimativas dos reais valores da densidade de reticulações de cada borracha. Já os dados apresentados na Tabela 11 foram obtidos com os materiais utilizados neste trabalho e representam o comportamento real destes elastômeros.

Da Tabela 12 verifica-se que a borracha de SBR grau alimentício tem uma menor densidade de reticulações do que a SBR comum, aproximadamente a metade do valor do primeiro. Sabe-se do Capítulo 2, que *uma diminuição do número de reticulações favorece o aumento do inchamento*. Já que ambas tem, a princípio, a mesma composição polimérica, isto demonstra que em condições semelhantes de inchamento, a borracha SBR grau alimentício deve inchar mais que a SBR comum.

Também existe a possibilidade de que a variação da composição da formulação dos elastômeros de SBR. Entretanto, essa possibilidade não é apreciada nos dados da Tabela 12, pois os parâmetros de solubilidade são os mesmos para ambos os tipos de SBR.

Segundo o que já foi discutido no Cap. 2.5.5, os solventes com os menores valores de χ são normalmente os melhores solventes para um polímero.

Um solvente com valores de χ menores ou iguais a $\frac{1}{2}$ são ditos bons solventes.

Com base neste argumento, constata-se observando a Tabela 12 que o tolueno é um bom solvente para todas as borrachas, pois para todas elas o parâmetro de solubilidade χ foi menor que $\frac{1}{2}$.

As borrachas nitrílica e neoprene obtiveram os menores valores de χ , entretanto, também apresentaram o maior número de reticulações, o que afeta negativamente o grau de inchamento com este solvente. O silicone apresentou alto grau de reticulações e um alto valor de χ indicando que o inchamento neste solvente será reduzido.

A borracha SBR alimentício apresentou a menor densidade de reticulações e o menor valor do parâmetro de solubilidade dentre todas as borrachas, indicando que esta deve ser a borracha que mais sofrerá inchamento em contato com o tolueno nas condições de equilíbrio de inchamento.

3.1.3 Custo do Corpo de Prova de Inchamento

Considerando que o objetivo deste trabalho é encontrar uma nova metodologia de análise da qualidade de combustíveis, faz-se aqui uma estimativa do preço de cada corpo de prova utilizado neste trabalho para fins de análise de custo da metodologia.

Como descrito em detalhes na Seção 3.2, os corpos de prova de dimensões de 5cm x 2,5cm x 2mm foram recortados de lençóis de borracha adquiridos de um fornecedor local, cujo orçamento apresentado abaixo corresponde ao preço em Reais por m² de lençol.

Com base no tamanho dos corpos de prova, foi estimado o custo de confecção de cada unidade a partir do preço repassado pelo fornecedor, descrito na Tabela 13.

Tabela 13. Custo de aquisição de peças de borracha nas dimensões de 2,5cmx5,0cmx2mm.

Descrição do produto	Preço (R\$/m²)	Preço de cada peça (R\$/peça de 5,0cm x 2,5cm x 2mm)
<i>Lençol Natural</i>	40,42	0,05
<i>Lençol SBR</i>	85,02	0,11
<i>Lençol Nitrílico</i>	74,42	0,09
<i>Lençol Silicone</i>	271,08	0,34
<i>Lençol SBR grau alimentício</i>	90,52	0,11
<i>Lençol Neoprene</i>	85,37	0,11

3.1.4 Gasolina Tipo A

A gasolina tipo C foi preparada pela adição de 25% v/v de etanol anidro à gasolina tipo A. A gasolina A foi doada pela BR-Distribuidora e recolhida no entreposto de Biguaçu-SC no dia 12/02/2009 às 9:00. Esta gasolina provém da Refinaria Presidente Getúlio Vargas-REPAR e é enviada até o entreposto de Biguaçu via tubulação. A gasolina A foi estocada em um freezer a 0°C para preservação da amostra e prevenção de perdas por evaporação das substâncias mais voláteis da gasolina.

A composição química da gasolina A foi determinada usando um cromatógrafo gasoso com detector de ionização por chama (GC-FID) da Varian modelo CP-3800 usando uma coluna de 100 m x 0,25 mm x 0,5

um conectada a um espectrômetro de massa (MS) da Varian Saturn 2000. O volume injetado foi de 0,3 μ L.

Os componentes individuais da amostra da gasolina foram caracterizados usando o método de análise detalhada de hidrocarbonetos DHA e com o software StarDHATM.

A Tabela 14 mostra a composição química, resumida, da amostra da gasolina tipo *A* que foi usada neste trabalho.

Tabela 14. Composição química da gasolina Tipo *A* por grupos de hidrocarbonetos.

Teor de hidrocarbonetos por grupos			
Tipo de Hidrocarboneto	% Massa	% Volume	% Mol
Aromáticos Totais	22,389	18,641	18,547
Iso-Parafinas Totais	20,845	22,846	21,815
Naftenos Totais	21,679	20,664	20,892
Olefinas Totais	15,879	17,303	20,146
Oxigenados Totais	0,237	0,214	0,300
Parafinas Totais	14,835	16,186	15,495
Total Desconhecidos	4,136	4,146	2,806
Etanol	0,000	0,000	0,000
Total	100,00	100,00	100,00

Desta composição, destacam-se alguns elementos de interesse na composição química da gasolina tipo *A*, dados na Tabela 15, incluindo os que foram encontrados em maior quantidade na amostra.

A Tabela 16 fornece dados da curva de destilação da gasolina tipo *A* que estão graficados na Figura 17.

Tabela 15. Elementos de interesse na composição química da gasolina Tipo A.

Componente	% Massa	% Volume	% Mol
benzeno	0,711	0,588	0,856
naftaleno	0,587	0,446	0,431
etilbenzeno	0,818	0,686	0,724
m-xileno	2,491	2,096	2,205
1,2,4 trimetil-benzeno	2,095	1,740	1,638
tolueno	3,696	3,099	3,770
iso-pentano	5,878	6,878	7,655
2-metil-pentano	3,436	3,818	3,747
3-metil-pentano	1,868	2,041	2,037
metil-ciclo-hexano	3,480	3,287	3,331
ciclo-hexano	1,965	1,834	2,194
2-metil-hexano	1,366	1,462	1,274
3-metil-hexano	1,446	1,528	1,348
Metil-ciclo-pentano	3,495	3,390	3,902
n-butano	0,348	0,436	0,563
n-pentano	4,063	4,707	5,292
n-hexano	3,541	3,899	3,861
n-heptano	3,102	3,295	2,893
n-octano	1,790	1,852	1,473
2-metil-1-buteno	1,522	1,697	2,040
trans-2-penteno	1,424	1,593	1,908
2-metil-buteno	2,782	3,070	3,727
2-butanol	0,237	0,214	0,300

Tabela 16. Características físicas da gasolina tipo A.

Ensaio	Valor	Método
Ponto Inicial de Ebulição (IBP)	36,3 °C	
5% volume destilado	51,0 °C	
10% volume destilado	57,0 C	
15% volume destilado	61,2 °C	
20% volume destilado	66,0 °C	
30% volume destilado	75,0 °C	
40% volume destilado	85,5 °C	
50% volume destilado	97,6 °C	ASTM D86
60% volume destilado	110,3 °C	NBR 9619/2009
70% volume destilado	125,0 °C	
80% volume destilado	143,9 °C	
85% volume destilado	156,5 °C	
90% volume destilado	171,2 °C	
95% volume destilado	190,5 °C	
Ponto Final de Ebulição (FBP)	211,0 °C	
Resíduo	1,3 % volume	

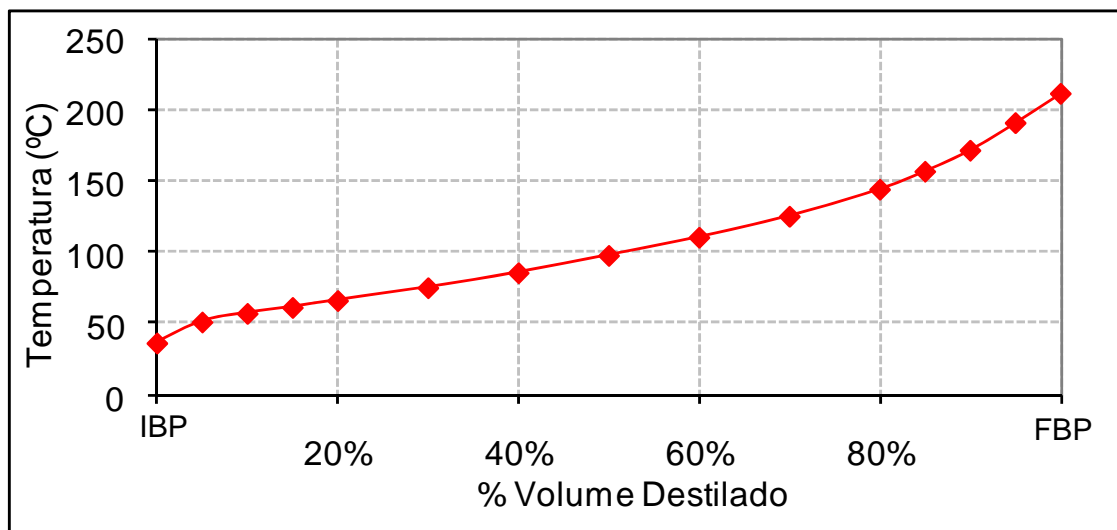


Figura 17. Curva de destilação da gasolina tipo A.

3.1.5 Solventes

O heptano grau P.A. utilizado foi da marca CRQ cujas propriedades são mostradas na Tabela 17, segundo informações do fabricante.

Tabela 17. Propriedades do heptano.

Características	Valores
Massa Molecular	100,21
Densidade	0,69-0,72 (20°C)
Material não volátil	Máx. 1%
Benzeno	Máx. 100 ppm
Tolueno	2-3%
Enxofre	Máx. 1ppm

O tolueno grau P.A. usado foi da marca FMaia cujas propriedades são mostradas na Tabela 18, segundo informações do fabricante.

Tabela 18. Propriedades do tolueno.

Características	Valores
Massa Molecular	92,14
Pureza	99,5%
Densidade	0,867±0,002 (20°C)
Material não volátil	0,001%
Benzeno	0,3%
Enxofre	0,003%

Para a formulação da gasolina tipo *C* foi usada gasolina tipo *A* e álcool etílico absoluto. O etanol anidro usado foi da marca Biotec com pureza de 99,5%, *o mesmo teor alcoólico que é especificado para o etanol usado como comburente na mistura com gasolina no Brasil, o que garante uma boa reprodução das condições reais.*

3.1.6 Equipamentos

Neste trabalho foram utilizados os equipamentos:

- uma balança analítica Shimadzu modelo AW220 com resolução de 0,1mg, para a realização das medidas de variação de massa, acoplado a um dispositivo para medir empuxo e densidade de sólidos;
- um banho termostaticado para manter a temperatura constante durante os experimentos de inchamento;
- sala climatizada a 25°C;
- um rotoevaporador para recuperação do solvente acetona;
- um estampo metálico para o corte dos corpos de prova confeccionado sob encomenda.

3.2 METODOLOGIA

Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA/UFSC. A metodologia dos experimentos de inchamento foi elaborada a partir das Normas ASTM D471 e D6814 (ASTM-D471, 98; ASTM-D6814, 2002).

3.2.1 Preparo dos Corpos de Prova de Borracha

A Figura 18 mostra os lençóis de borracha utilizados neste trabalho na sua forma original, conforme recebido do fornecedor.



Figura 18. Lençóis de borracha utilizados neste trabalho.

A partir das mantas de borracha foram cortadas peças menores de dimensões 2,5cm x 5,0cm x 2mm, segundo as especificações da norma ASTM D471. Para o corte das peças foi confeccionado um estampo metálico resistente com dimensões internas coincidentes com as dos corpos de prova. As peças menores foram cortadas usando o estampo e uma prensa, cedida pelo Laboratório de Propriedades Físicas (PROFI/UFSC). O uso de um estampo possibilitou a confecção de corpos de prova mais homogêneos quanto ao formato. O estampo e os corpos de prova são mostrados na Figura 19.

Em seguida foram feitos furos de 2,45mm de diâmetro na parte superior central de cada peça de borracha usando um alicate vazador, ver Figura 19. Os furos têm a função de permitir a posterior fixação das peças sobre a tampa de um recipiente de vidro durante a etapa de inchamento, evitando o contato das borrachas com as paredes do vidro e entre elas, favorecendo a absorção do solvente por todas as peças de borracha.

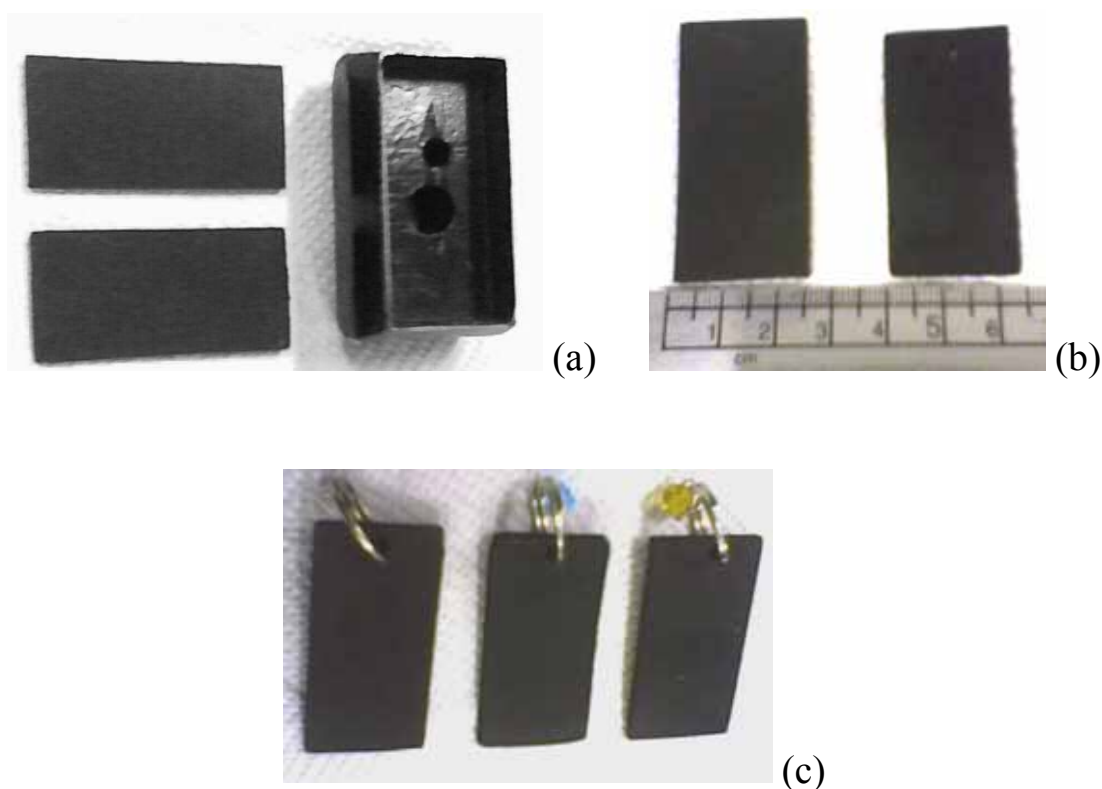


Figura 19. Preparação dos corpos de prova anterior ao inchamento: (a) corte das peças de SBR com estampo no formato de 2,5cm x 5,0cm x 2mm; (b) perfuração e extração com acetona mostrando redução de volume; (c) colocação de argolas metálicas para suporte e contas de vidro para identificação.

Após o corte, as peças foram extraídas em acetona para remover resíduos da preparação e da vulcanização da borracha, os quais seriam removidos pelo solvente nos testes de inchamento, afetando os resultados.

As borrachas vulcanizadas contêm materiais que podem ser extraídos de sua matriz polimérica quando expostas a solventes. Estes materiais podem afetar o equilíbrio de inchamento ou interferir na análise do solvente que é absorvido pela borracha (MORRIS *et al.*, 1957). A acetona remove resinas, enxofre livre, plastificantes solúveis em acetona, melhoradores de processos, óleos minerais ou graxas, antioxidantes e aceleradores orgânicos ou seus produtos de decomposição, e ácidos graxos. Também remove parte de substâncias betuminosas, óleos vulcanizados, HC de alta massa molecular e sabões (ASTM-D297, 2002).

A extração em acetona consistiu em colocar 5 corpos de prova já devidamente cortados e perfurados em um recipiente de vidro contendo cerca de 150 ml de acetona a temperatura ambiente. Ao final de cada dia, a acetona era trocada e o solvente era recuperado em rotoevaporador para o dia seguinte. Uma análise do tempo adequado de extração de cada borracha é apresentada na seção 0 de Resultados.

Após a extração, as borrachas foram deixadas em capela durante uma semana para a evaporação da acetona. Ao final deste período, notou-se uma redução no volume das peças devido à extração cujos valores variaram conforme o tipo de borracha. A Figura 19 (b) mostra o efeito da redução de volume sobre um corpo de prova de SBR após extração e evaporação da acetona.

Segundo a norma ASTM D471 deve-se realizar os experimentos de inchamento em triplicata para se obter uma média, sendo que os três espécimes devem ser inchados ao mesmo tempo e dentro do mesmo frasco, segundo esquema mostrado na Figura 21 (a). Para poder identificar cada um dos corpos de prova durante o decorrer do teste de inchamento, foram afixadas contas de vidro de cores diferentes sob cada uma das borrachas conforme mostra a Figura 19 (c) e Figura 20.

A partir das indicações da norma ASTM D471 montou-se um aparato adaptado, conforme Figura 21 (b) e (c). Esta adaptação viabilizou a execução dos experimentos, pois uniu o baixo custo, rapidez e facilidade para a montagem do aparato com a praticidade e agilidade para a execução dos ensaios aqui apresentados.



Figura 20. Confecção de corpos de prova de borrachas de silicone com a afixação de contas de vidro coloridas para a diferenciação das peças.

O aparato adaptado neste trabalho consiste de um frasco de vidro de 150 ml com tampa metálica rosqueada, sobre a qual é fixado um arame metálico contendo duas contas de vidro perfuradas. As contas têm a função de manter a separação entre as borrachas, penduradas no arame. Para que os espécimes pudessem ser pendurados no aparato, após o corte com o estampo, foi feito um furo de diâmetro 2,45mm sobre a parte central superior de cada uma das peças. Pelo furo é trespassada uma argola metálica, a qual será pendurada no arame, suspendendo as borrachas dentro dos frascos com solvente.

Como o objetivo deste trabalho é verificar a possibilidade do uso do inchamento de borrachas como um “sensor” para a análise da qualidade da gasolina, não era viável investir na construção de um equipamento automatizado sem que houvesse primeiro uma comprovação da eficiência do método proposto.

A comprovação da eficiência se deu pela verificação experimental da seletividade das borrachas por determinados tipos de solventes e também pela constatação da variação do inchamento como uma função da concentração de diversos solventes na gasolina.

Por isso, optou-se pela realização destes ensaios de uma forma mais simples possível, sem que houvesse, no entanto, prejuízo da qualidade e veracidade dos dados obtidos com os experimentos de inchamento.

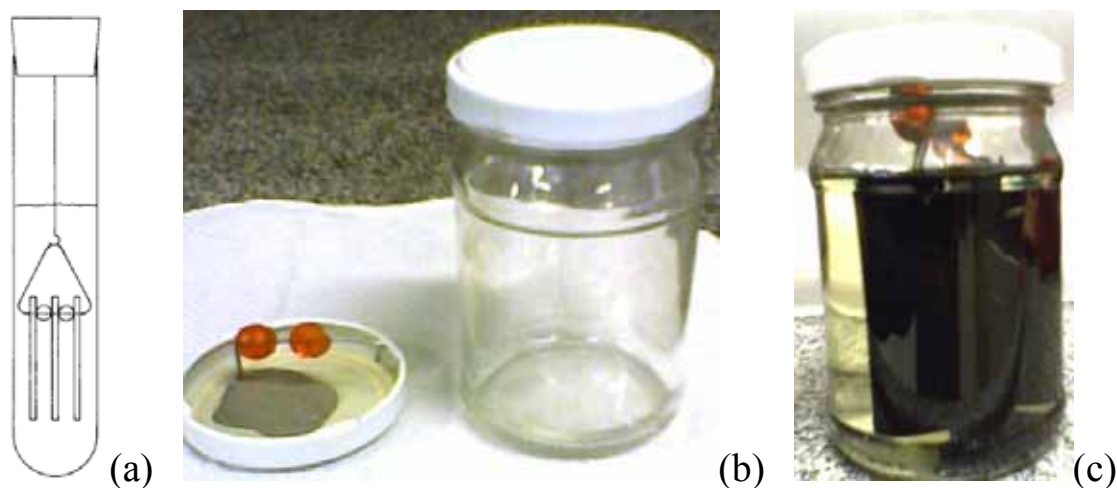


Figura 21. Montagem do procedimento para submersão das borrachas no solvente (a) método de separação proposto pela norma ASTM D471; (b) suporte fixado à tampa do frasco do experimento; (c) borrachas suspensas em frasco com solvente.

3.2.2 Condições do Teste

Os testes de imersão foram realizados na ausência de luz direta. A temperatura de inchamento foi estabelecida como $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. O controle da temperatura foi feito com o uso de um banho termostatzado durante os testes do primeiro dia. Ao final deste dia até o término do experimento, os frascos contendo o solvente e os corpos de prova foram estocados em sala climatizada a $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e na ausência de luz direta.

Para o preparo e dosagem das misturas dos solventes foram usadas pipetas volumétricas, sendo que os solventes foram previamente aclimatizados a temperatura de 25°C , a mesma que é estabelecida para todos os testes de inchamento. Logo, as dosagens foram preparadas em porcentagens volumétricas a 25°C .

Cabem aqui algumas ressalvas quanto à aplicação prática destas condições de teste em situações reais em que sejam feitas análises em ambientes externos ao laboratório.

Controle da temperatura

Para a análise da qualidade da gasolina em condições de campo, a temperatura ambiente pode variar consideravelmente no Brasil, de alguns graus negativos até condições extremas de 40 a 45°C .

Isto torna evidente a necessidade de se realizar ensaios em temperaturas variadas e de construir um banco de dados de inchamento em diferentes condições ambientais. Entretanto, para os

fins de comprovação da eficácia do método proposto, é suficiente a utilização de uma única temperatura na realização de todos os testes de inchamento.

Controle da exposição à radiação

Quanto à questão da exposição à radiação, aconselha-se sempre que os corpos de prova de borracha sejam protegidos da radiação direta o máximo possível para não haver degradação do material polimérico que é utilizado como sensor na análise da qualidade de combustível.

Controle da composição exata da borracha.

Todas as amostras de um determinado tipo de borracha utilizadas neste trabalho foram retiradas sempre do mesmo lençol, de modo que a composição do elastômero era sempre a mesma; se forem adquiridos novos materiais no mercado não há segurança de que as características do elastômero sejam iguais as deste trabalho, ainda que o fabricante e os polímeros de base do elastômero sejam os mesmos. Mesmo uma pequena alteração na composição do elastômero pode afetar os valores de inchamento e a afinidade química da borracha pelos solventes, de modo que não se podem comparar, ao menos quantitativamente, novos resultados de inchamento com os valores deste trabalho se outras amostras de borracha forem utilizadas.

Este problema poderá ser contornado se for formulado e fabricado um elastômero especialmente para o propósito de sua utilização como um sensor de análise de qualidade de combustíveis. Mantendo-se constantes as características da borracha, os testes poderão ser reproduzidos fielmente.

3.2.3 Medidas de Massa Específica de Sólidos – Método de Arquimedes

A massa específica das borrachas é calculada usando-se o princípio de Arquimedes: “*Um fluido em equilíbrio age sobre um corpo sólido nele submerso (parcial ou totalmente) com uma força vertical orientada de baixo para cima, denominada empuxo, aplicada no centro de gravidade do volume de fluido deslocado, cuja intensidade é igual a do peso do volume de fluido deslocado.*”

Desta forma, tem-se a igualdade:

$$E_p = P_{e_L} \quad (3.4)$$

Desenvolvendo a igualdade, e lembrando que o empuxo tem intensidade igual ao do peso do líquido deslocado pelo corpo de borracha:

$$E_p = P_{e_l} = m_L g = \rho_L V_L \quad (3.5)$$

onde m_L é a massa do líquido deslocado pelo corpo de borracha, g a aceleração da gravidade, ρ_L a massa específica do líquido e V_L o volume de líquido deslocado pelo corpo de borracha.

Sendo o peso da borracha dado por:

$$P_{e_b} = m_b g = \rho_b V_b g \quad (3.6)$$

Estando o corpo sólido totalmente imerso, o volume de líquido deslocado pelo corpo é igual ao volume do corpo, ou da peça de borracha, logo:

$$\left. \begin{aligned} E_p = P_{e_l} = m_L g = \rho_L V_L g &\rightarrow \frac{E_p}{\rho_L} = Vg \\ P_{e_b} = m_b g = \rho_b V_b g &\rightarrow \frac{P_{e_b}}{\rho_b} = Vg \end{aligned} \right\} \frac{E_p}{\rho_L} = \frac{P_{e_b}}{\rho_b} \quad (3.7)$$

Como $\rho_b > \rho_L$ tem-se que o $P_{e_b} > E_p$, resultando em uma força resultante vertical de cima para baixo chamada peso aparente que faz o corpo afundar. Logo, o peso aparente é a diferença entre o peso do corpo de borracha e o “peso” da água deslocada pelo corpo:

$$P_{e_{ap}} = P_{e_b} - E_p \quad (3.8)$$

Substituindo na equação anterior:

$$\rho_b = \frac{P_{e_b}}{P_{e_b} - P_{e_{ap}}} \rho_L \quad (3.9)$$

Desenvolvendo, obtêm-se a equação para o cálculo da densidade de sólidos:

$$\rho_b = \frac{m_b}{m_b - m_{ap}} \rho_L \quad (3.10)$$

A massa aparente é a massa do corpo de borracha medido dentro da água, que vem da resultante entre o peso da borracha e o empuxo.

Neste trabalho usou-se um aparato montado sobre uma balança analítica que usa o princípio de Arquimedes para a determinação da massa específica do corpo sólido.

O aparato consiste de um suporte fixado sobre centro da balança que sustenta um prato imerso na água. Sobre o prato é colocado o sólido cuja densidade se deseja conhecer. O esquema é mostrado na Figura 22.



Figura 22. Aparato para determinar massa específica de sólidos.

3.2.4 Procedimento dos Ensaio de Inchamento

1. Adiciona-se 150 ml de solvente dentro dos frascos de vidro e colocam-se as peças de borracha suspensas no suporte conforme esquema da Figura 21;
2. Após um período de imersão, removem-se as peças para um frasco seco e tampado;
3. Retira-se uma peça inchada por vez, seca-se rápida e suavemente com papel toalha para remover o excesso de líquido e pesa-se a amostra sob uma balança analítica dentro de um frasco seco, fechado e tarado, sendo esta a *massa no ar* da borracha inchada;

Em seguida, fazem-se as medidas de *massa na água* destilada, ou empuxo, da seguinte forma.

1. Lava-se rapidamente a amostra com etanol anidro para remover o solvente da superfície da borracha, secando o excesso com papel toalha;
2. Em seguida, pesa-se a amostra submersa na água destilada dentro do recipiente do aparato montado sob a balança analítica. A lavagem com etanol também evita a adesão de bolhas de ar sob a superfície da borracha, o que causa grandes erros de medida.
3. Seca-se a amostra com papel toalha para remover a água;
4. Anota-se a temperatura da água destilada;
5. Recolocam-se as amostras penduradas no frasco com solvente e continua-se a contagem do tempo de imersão;
6. Ao final de cada medida de empuxo deve-se trocar a água destilada para evitar distorções da densidade da água.

3.2.5 Cálculo dos Inchamentos Mássico e Volumétrico

O inchamento mássico $\Delta Massa$ ($\%m/m$) foi calculado como:

$$\Delta Massa = \frac{(m_b - m_{b0})}{m_{b0}} \cdot 100 \quad (3.11)$$

onde: m_b é a massa do corpo de prova no instante t , m_{b0} é a massa do corpo de prova antes da colocação das peças de borracha no solvente, ou seja, quando o tempo t for igual a zero.

A partir das medidas de empuxo e temperatura da água destilada foram calculadas as massas específicas das borrachas usando-se a Eq. (3.10). Com estes valores obtiveram-se as medidas de volume de cada peça de borracha. O inchamento volumétrico $\Delta Volume$ ($\%v/v$) é calculado como:

$$\Delta Volume = \frac{(V_b - V_{b0})}{V_{b0}} \cdot 100 \quad (3.12)$$

onde V_b e V_{b0} são os volumes ocupados pela borracha em um tempo t e antes do processo de inchamento, respectivamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO E SECAGEM DAS BORRACHAS

Objetivo: Este capítulo vai tratar de estudar as condições ótimas de extração em acetona e secagem das borrachas natural, neoprene, nitrílica, SBR, SBR alim. e silicone. Estas etapas consistem de um pré-tratamento das peças de borracha antes da realização dos experimentos de inchamento.

Conforme a norma ASTM D471 orienta, as borrachas devem passar por um processo prévio de extração em acetona para remover remanescentes do processo de fabricação do artefato.

Salienta-se aqui que a acetona foi utilizada como extrator por causa da indicação da norma ASTM D471, a qual serviu de referência para a elaboração e execução dos ensaios de inchamento. Outros tipos de solventes podem ser utilizados no lugar da acetona, tais como etanol, ou mesmo tolueno. Entretanto, não cabe aqui um estudo da eficiência da acetona em comparação com outros solventes extratores devido à limitações de tempo e por se tratar de um procedimento relacionado à melhoria de processo. Este trabalho limitou-se por primeiro estudar e estabelecer um processo utilizando-se de alguma referência.

Há duas possibilidades de extração em acetona: 1) com a troca diária da acetona repondo por outra; 2) a extração contínua sem troca.

Para verificar o efeito de cada uma destas possibilidades sobre o processo de extração foram colocados 10 corpos de prova de borracha SBR (5,0 cm x 2,5 cm x 2 mm) em dois frascos separados: 5 peças foram sujeitas à extração em acetona trocando-se diariamente o solvente e 5 peças em outro frasco onde não houve a troca. A variação das massas dos corpos de prova foi acompanhada diariamente e os resultados são mostrados na Figura 23, onde são mostrados os intervalos de 95% de confiança para a média de 5 medidas em cada tempo.

Observa-se que a condição com troca diária da acetona resulta em uma maior perda de massa do corpo de prova devido à extração de uma maior quantidade de material da borracha. Na condição sem troca, alcança-se um equilíbrio de extração em uma condição com menores perdas de massa, pois que a crescente concentração de material na acetona impede a completa difusão deste para fora das peças de

borracha. Já na condição com troca diária, todos os dias um novo equilíbrio de extração é estabelecido entre a borracha e a acetona.

Logo, conclui-se que a condição com troca diária de acetona produz uma extração mais efetiva dos materiais dispersos na matriz polimérica e que poderiam afetar os resultados de inchamento.

Outro fato a se observar na Figura 23 é que ocorre uma variação positiva de massa de borracha após o primeiro dia de extração. Este fato acontece porque inicialmente a acetona deve penetrar nos volumes vazios do polímero, dilatando o material que está compactado e rígido. Só depois disso é que o processo de extração consegue ocorrer. Logo, nos primeiros instantes ocorre um acúmulo de massa de acetona na borracha que é superior ao teor de massa que é extraída.

Como observado na Figura 23, a perda de massa das borrachas em acetona depende do tempo de extração, sendo que após um período de tempo não se observam mais variações efetivas de massa nas borrachas.

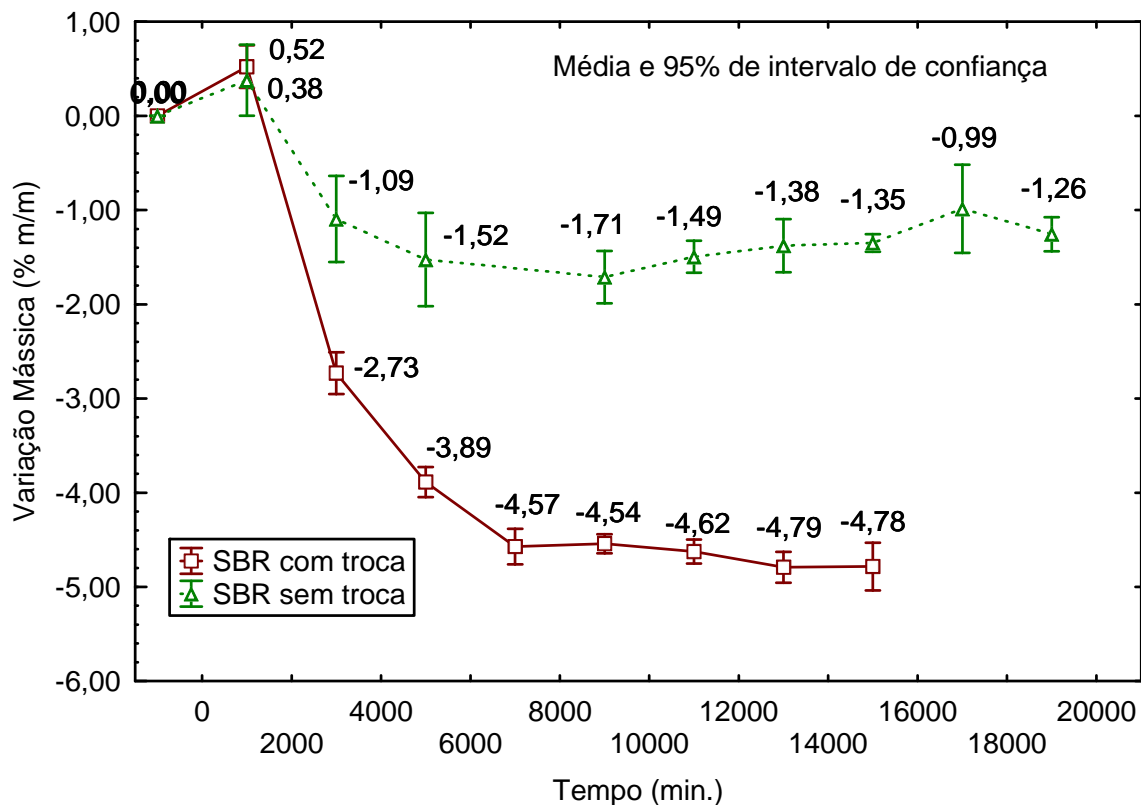


Figura 23. Comparação da extração em acetona de borracha SBR nas condições de: 1) com troca diária da acetona; 2) sem troca.

A seguir será feita uma análise dos tempos ótimos de extração em acetona para cada tipo de borracha, utilizando-se a extração com troca diária, conforme apresentado anteriormente.

A Figura 24 mostra as curvas de variação de massa das borrachas durante o processo de extração prévia em acetona, à temperatura ambiente.

Apesar das variações mássicas se estabilizarem logo nos primeiros dias para a maior parte das borrachas, como observado na Figura 24, verificou-se experimentalmente que a coloração da acetona ainda continuava amarelada enquanto a massa da borracha não mais variava, o que indica que o processo de extração ainda continuava a ocorrer.

Cada tipo de borracha possui uma quantidade diferenciada de material extraível de acordo com o processo de fabricação de cada uma. A Figura 25 ilustra as diferentes tonalidades da acetona, originalmente translúcida, após um dia de extração das borrachas. As borrachas SBR, natural e neoprene deram um tom amarelado escuro à acetona, enquanto o SBR grau alimentício afetou levemente a coloração. O silicone não provocou alterações visíveis na cor da acetona.

Logo, embora a massa das borrachas não mais varie, a extração continua a ocorrer de modo que a observação da coloração da acetona deve ser levada em conta no estabelecimento de um tempo ótimo de extração. Em geral, observou-se que 7 dias é um tempo razoável para se estabelecer como padrão para a extração de todas as borrachas.

A Tabela 19 mostra a perda de massa observada para cada borracha devido ao processo de extração em acetona, após a evaporação da acetona.

Da Figura 24 nota-se que apenas as borrachas natural e SBR apresentam uma diminuição da massa inicial devido à extração de materiais da rede polimérica, enquanto as demais borrachas (neoprene, nitrílica, silicone e SBR alimen.) mostram uma variação positiva ou um incremento de massa devido a uma absorção de acetona em quantidade superior ao que é extraído da borracha.

Estas diferenças devem-se, provavelmente, à afinidade química das borrachas pela acetona; quanto maior a afinidade, ou seja, quanto mais parecidos foram os parâmetros de solubilidade entre borracha e acetona, maior será o inchamento do elastômero.

Um solvente irá inchar mais ou menos uma borracha de acordo com a capacidade e preferência de cada borracha pelo solvente. As interações moleculares entre solvente e matriz polimérica determinam a extensão da absorção. Tanto maior será a absorção quanto maior for a

força de interação polímero-solvente em comparação com as forças entre polímero-polímero e solvente-solvente.

As borrachas SBR e natural mostram uma perda de massa, valores negativos, em relação ao valor inicial, mostrando que a extração foi bastante efetiva nestes casos e indicando que a extração foi superior ao inchamento. Da Tabela 19 observa-se que estas duas borrachas apresentaram as maiores quantidades de material extraído.

Silicone e SBR alimen. foram os materiais que mostraram a menor quantidade de material extraído conforme a Tabela 19, devido à formulação diferenciada em que se emprega sílica ao invés de negro de fumo como carga.

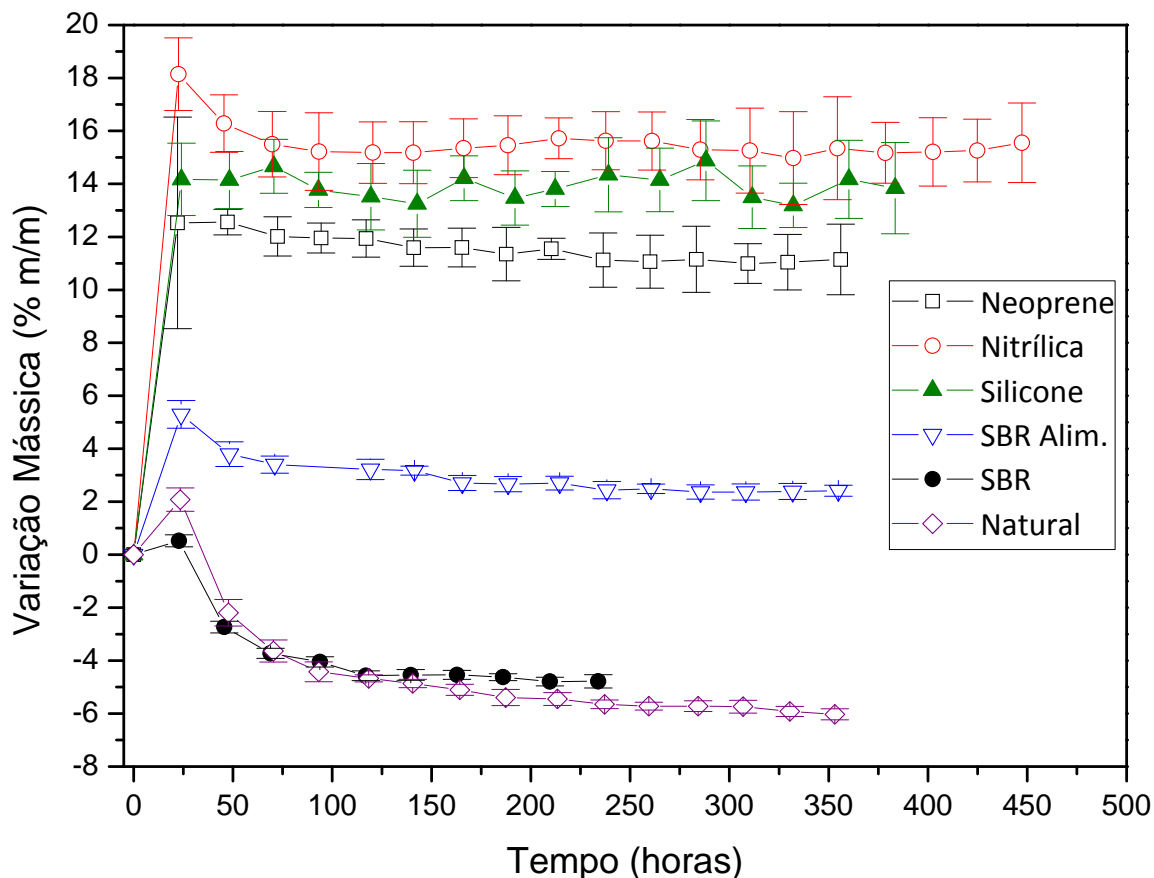


Figura 24. Variação mássica das borrachas durante o processo de extração em acetona à temperatura ambiente.



Figura 25. Extração com acetona das borrachas SBR, natural, neoprene, SBR alimentício e silicone, nesta ordem da esquerda para a direita, ao final do primeiro dia evidenciando a variação de tonalidade da acetona devido à quantidade de material extraído das borrachas.

Tabela 19. Quantidade de material extraído das borrachas devido ao processo de extração em acetona.

Borracha	Perda de massa (g)	Perda percentual de massa (% m/m)
<i>Natural</i>	0,5805	14,9651
<i>Neoprene</i>	0,4014	9,5997
<i>Nitrílica</i>	0,3954	9,0099
<i>Silicone</i>	0,0690	2,3910
<i>SBR alim.</i>	0,2031	4,7414
<i>SBR</i>	0,53634	11,86607

Após a extração, as peças devem ser deixadas para secagem em capela para a evaporação completa de toda a acetona da matriz polimérica. A Figura 26 mostra a variação mássica das peças de borracha durante a etapa de secagem.

As borrachas de neoprene, nitrílica e silicone apresentaram as maiores variações de massa na etapa de secagem, Figura 26, pois foram as que também apresentaram os maiores ganhos de massa em acetona na Figura 24.

A borracha de silicone apresenta uma estabilização rápida da massa, enquanto a borracha nitrílica leva pelo menos 10 dias para se estabilizar. Desta forma, como critério para padronização do tempo de secagem, considera-se que 15 dias é um tempo adequado para a completa remoção da acetona de todas as peças de borracha.

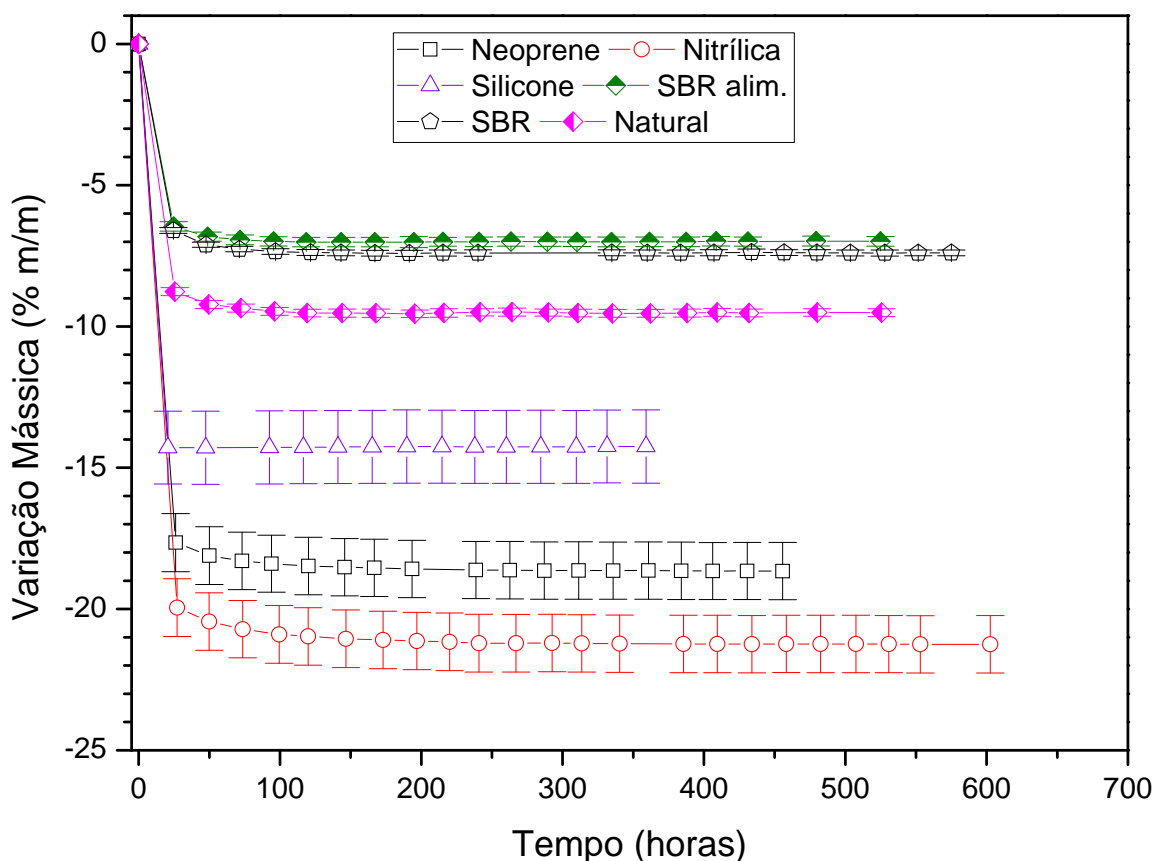


Figura 26. Variação mássica das peças de borracha após extração durante a etapa de secagem.

4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURA

Estes resultados foram gerados com o *objetivo de verificar a sensibilidade e a aplicabilidade do método proposto para a verificação da qualidade de combustíveis.*

Objetivo: *Desejava-se verificar a possibilidade de se estabelecer uma correlação matemática com bom ajuste dos dados experimentais que relaciona o inchamento de uma amostra comercial de borracha SBR com o teor de heptano (solvente alifático) e de tolueno (solvente aromático) numa mistura com gasolina tipo C à 25°C.*

Estabelecer uma relação entre o inchamento de uma borracha com solventes puros não é difícil, entretanto, fazer o mesmo quando da mistura destes solventes em várias proporções com a gasolina é uma tarefa complicada que depende da sensibilidade do método. E isto será testado neste capítulo.

Além disso, a metodologia proposta só poderá ser aplicada à análise da qualidade de combustíveis se o tempo de análise for curto,

caso contrário, o uso proposto deste fenômeno de inchamento será inviável. Estas são as questões que serão respondidas neste capítulo.

Estes foram os primeiros resultados gerados neste trabalho de forma que, para o preparo das peças de SBR deste capítulo, o processo de extração consistiu em colocar 5 peças de borracha em um frasco de vidro tampado contendo 150 ml de acetona à temperatura ambiente. Ao final de cada dia, durante 5 dias consecutivos, a acetona era recuperada em roto-evaporador e recolocada nos frascos. Após a extração, as borrachas foram deixadas em capela durante uma semana para a evaporação da acetona. Ao final deste período, notou-se uma redução no volume das peças de cerca de 18% e um aumento de 8,5% da densidade média das borrachas, passando de 1,6060 para 1,7422 g/cm³ com um desvio padrão de 0,0048.

Foi realizado um planejamento experimental do tipo mistura. A Tabela 20 mostra o planejamento experimental de mistura do tipo *Simplex-Lattice* com 3 componentes. O projeto possui 3 pontos interiores e 1 ponto central replicado uma vez (M3 e M11), o que permite o ajuste de um polinômio até grau 3. Os experimentos foram aleatorizados e realizados em triplicata. A disposição geométrica dos pontos experimentais é mostrada no gráfico ternário da Figura 27.

Tabela 20. Planejamento experimental de mistura.

Casos Experimentais	Gasolina C (% v/v)	Tolueno (% v/v)	Heptano (% v/v)
M1	16,67%	66,67%	16,67%
M2	66,67%	0,00%	33,33%
M3	33,33%	33,33%	33,33%
M4	66,67%	16,67%	16,67%
M5	16,67%	16,67%	66,67%
M6	0,00%	66,67%	33,33%
M7	100,00%	0,00%	0,00%
M8	33,33%	0,00%	66,67%
M9	0,00%	33,33%	66,67%
M10	33,33%	66,67%	0,00%
M11	33,33%	33,33%	33,33%
M12	66,67%	33,33%	0,00%
M13	0,00%	100,00%	0,00%
M14	0,00%	0,00%	100,00%

As variáveis resposta do planejamento experimental da Tabela 20 que foram analisadas nesta etapa do trabalho são apresentadas na Tabela 21.

Tabela 21. Variáveis resposta analisadas no planejamento experimental de mistura.

Variável resposta	Descrição detalhada
Δ Massa (% m/m) 5 min.	$[(\text{Massa final (g)} - \text{Massa Inicial (g)})/\text{Massa inicial (g)}]*100$ após 5 minutos de inchamento contínuo.
Δ Massa (% m/m) 15 min.	$[(\text{Massa final (g)} - \text{Massa Inicial (g)})/\text{Massa inicial (g)}]*100$ após 15 minutos de inchamento contínuo.
Δ Volume (% v/v) 5 min.	$[(\text{Volume final (cm}^3) - \text{Volume Inicial (cm}^3))/\text{Volume inicial (cm}^3)]*100$ após 5 minutos de incham. contínuo.
Δ Volume (% v/v) 15 min.	$[(\text{Volume final (cm}^3) - \text{Volume Inicial (cm}^3))/\text{Volume inicial (cm}^3)]*100$ após 15 minutos de incham. contínuo.

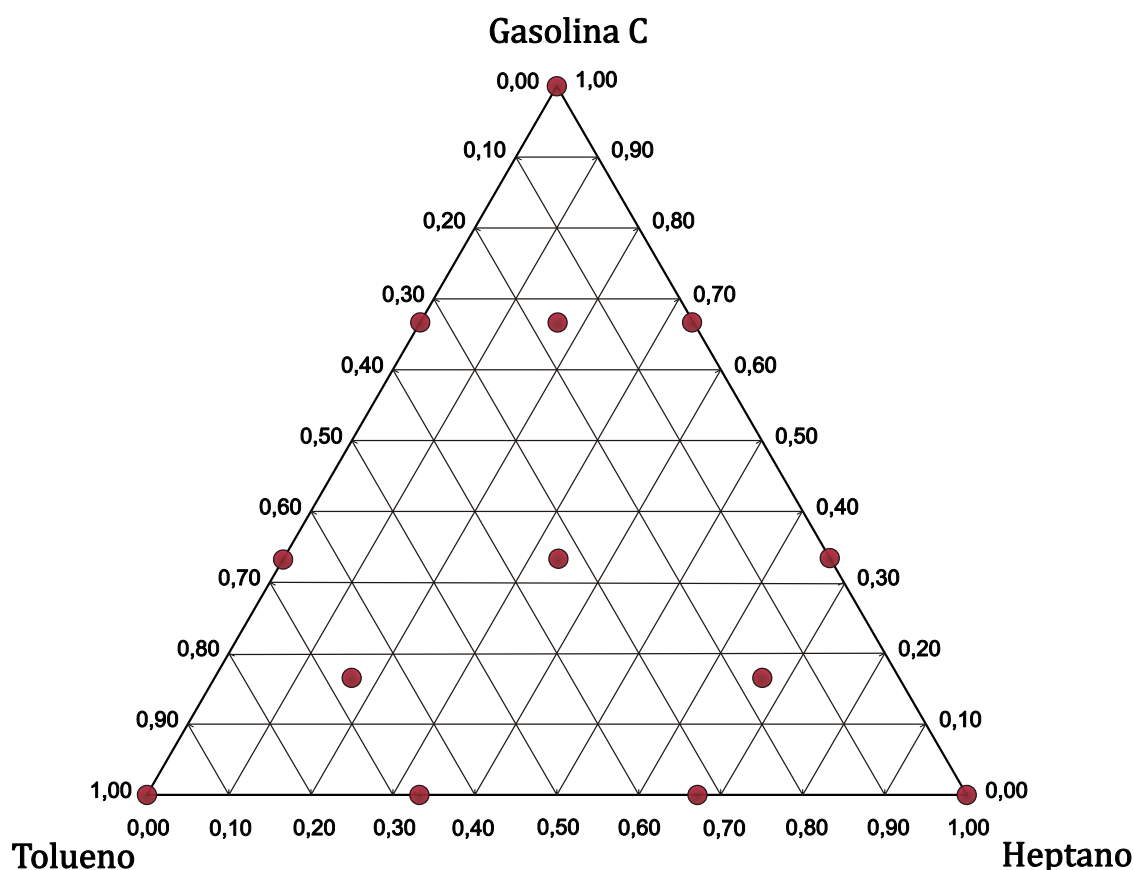


Figura 27. Gráfico ternário do planejamento experimental mostrando a localização das misturas.

Foram preparadas 14 misturas de gasolina C, tolueno e heptano nas proporções volumétricas apresentadas na Tabela 20. Para as dosagens foram usadas pipetas volumétricas. Os frascos de cada um dos componentes das misturas preparadas foram acondicionados previamente e mantidos em sala climatizada à temperatura de $25\pm 1^\circ\text{C}$.

As 14 misturas foram preparadas na medida em que foram sendo usadas. Cada medida de massa durante o inchamento foi realizada em 3 peças semelhantes de SBR, nas mesmas condições experimentais e à temperatura de 25°C .

A execução do projeto experimental da Tabela 20 resultou em 14 curvas de inchamento mássico, com duração máxima de 5 dias, mostradas nas Figura 28 e 29. A partir das medidas de massa das borrachas, tomadas no ar e dentro da água destilada, foi possível construir os gráficos de inchamento volumétrico (Figura 30 e 31) e de massa específica (Figura 33 e 34).

São apresentados também nestas figuras os intervalos de 95% de confiança das médias de onde se pode notar que, em geral, as medidas foram pouco dispersas, apresentando baixo desvio padrão.

O fato dos intervalos de confiança serem estreitos é de suma importância, pois mostra que a tendência observada em cada curva e a nítida diferença entre elas são reais, e não um mero acaso devido ao erro experimental.

Um aspecto importante que se pode notar nas Figura 28 a Figura 31 é que as peças de SBR sujeitas a heptano puro sofreram o menor inchamento mássico e volumétrico, apresentando os maiores valores de massa específica. Situação contrária ocorreu com as peças de borracha imersas em tolueno puro mostrando os maiores valores de inchamento de todas as curvas. A grande variação de volume entre as peças expostas à heptano e tolueno pode ser observada na Figura 32.

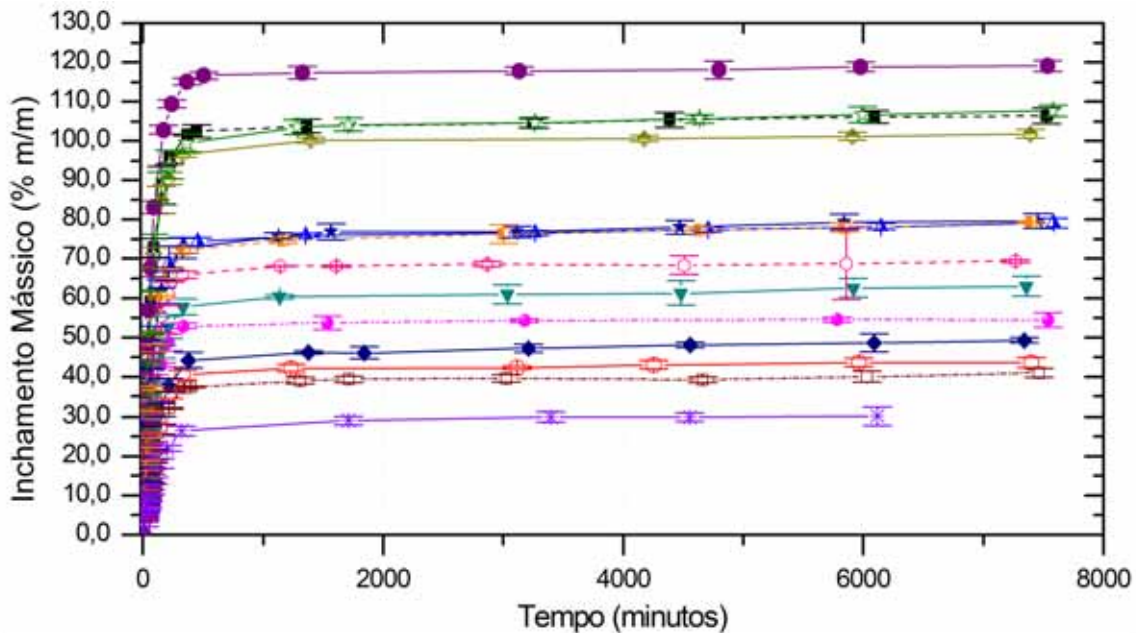


Figura 28. Curvas de inchamento mássico (Δ Massa x tempo) de SBR para as misturas do planejamento experimental com intervalos de 95% de confiança das médias.

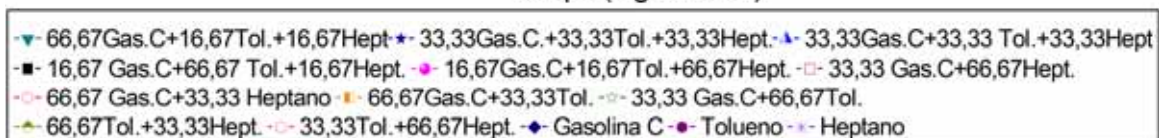
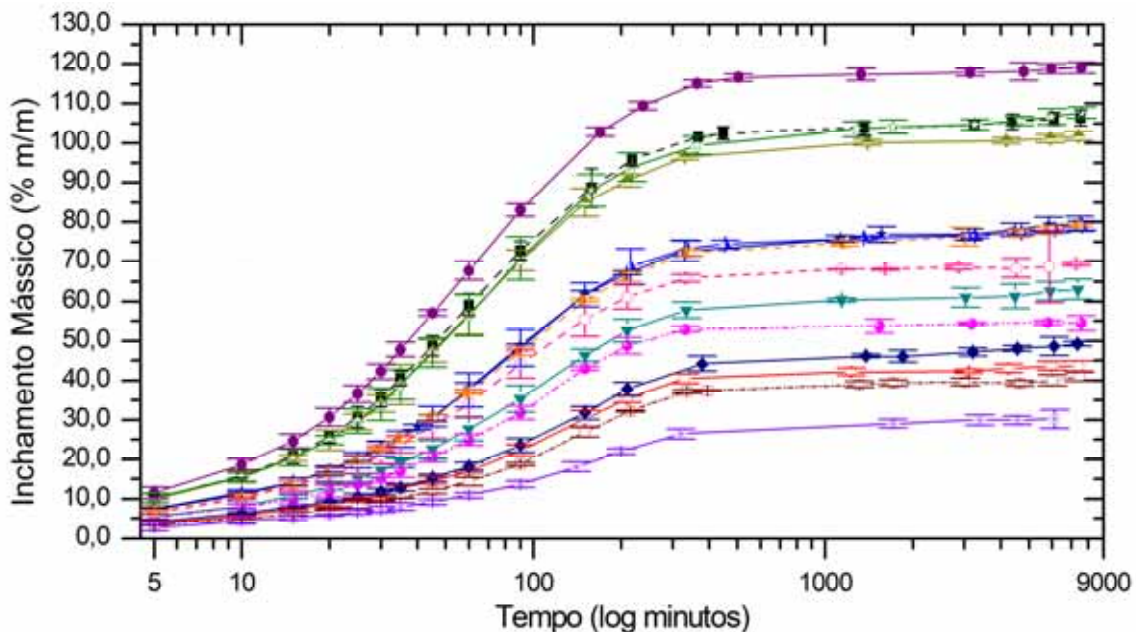


Figura 29. Curvas de inchamento mássico em escala logarítmica (Δ Massa x tempo) de SBR para as misturas do planejamento experimental com intervalos de 95% de confiança das médias.

O inchamento das peças de borracha em gasolina *C* pura foi um pouco superior a da situação com heptano puro, mas muito inferior ao caso com tolueno puro. As duas curvas de inchamento que representam a replicação no ponto central ($1/3, 1/3, 1/3$) foram bastante semelhantes. As curvas de inchamento em misturas feitas com diluições de gasolina *C* em heptano ($2/3$ gasolina *C* + $1/3$ heptano e $2/3$ gasolina *C* + $1/3$ heptano) mostraram valores intermediários entre as curvas para a gasolina *C* e para o heptano puros. As misturas que possuíam gasolina *C* e tolueno resultaram em curvas de inchamento com valores intermediários aos casos com gasolina *C* e tolueno puros.

Das Figuras 30 e 31 nota-se que o inchamento volumétrico é muito superior ao mássico. Das Figuras 33 e 34 observa-se que a massa específica sofre uma redução gradativa de cerca de $1,75 \text{ g/cm}^3$ para um valor não inferior a $1,1 \text{ g/cm}^3$, valor este que depende do tipo de mistura à que a borracha é sujeita.

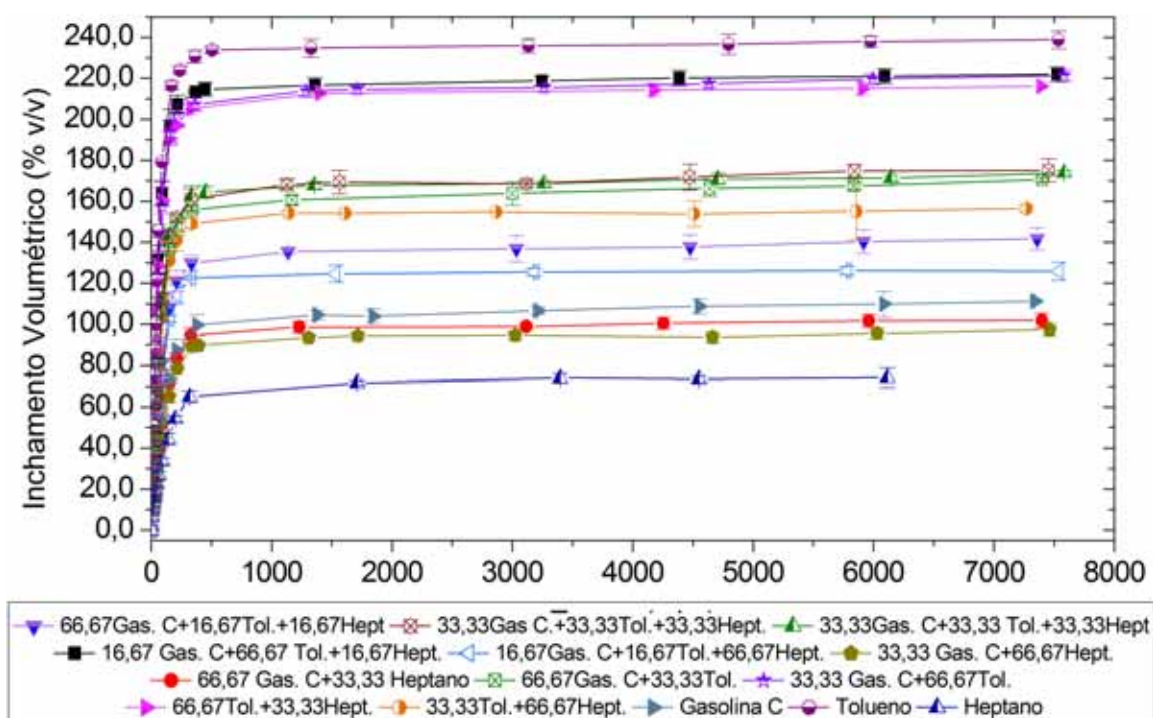


Figura 30. Curvas de inchamento volumétrico (Δ Volume x tempo) de SBR para as misturas do planejamento experimental com intervalos de 95% de confiança das médias.

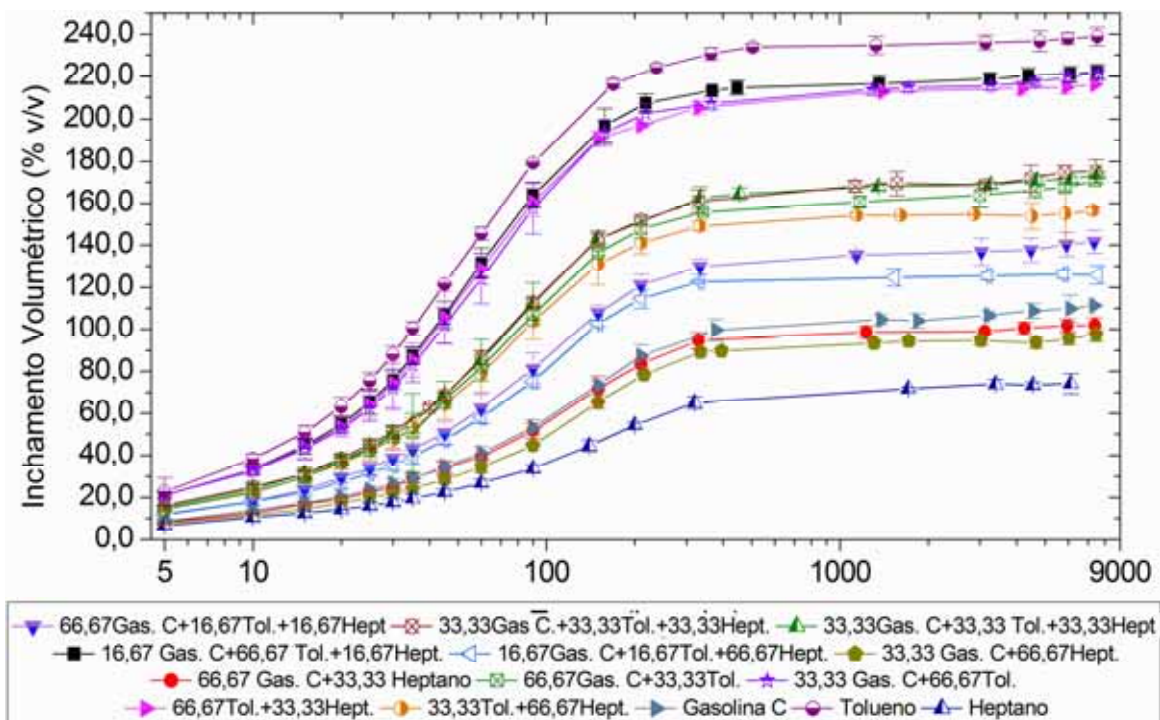


Figura 31. Curvas de inchamento volumétrico em escala logarítmica (Δ Volume x tempo) de SBR para as misturas do planejamento experimental com intervalos de 95% de confiança das médias.



Figura 32. Variação do tamanho de corpos de prova submetidos a diferentes solventes: à esquerda uma borracha após o processo de extração em acetona, no centro uma peça após 5 dias de imersão em heptano e à direita uma peça após 5 dias de imersão em tolueno.

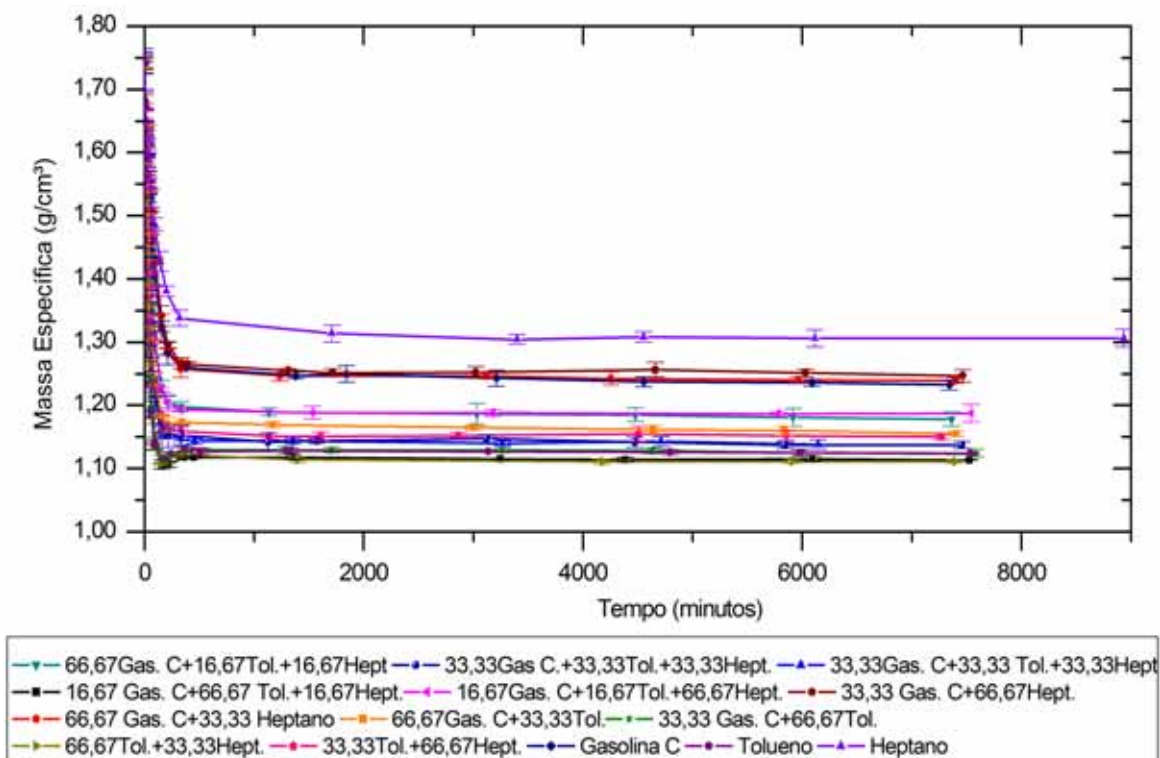


Figura 33. Massa específica das peças de SBR sujeitas ao inchamento em misturas do planejamento experimental com intervalos de 95 de confiança das médias.

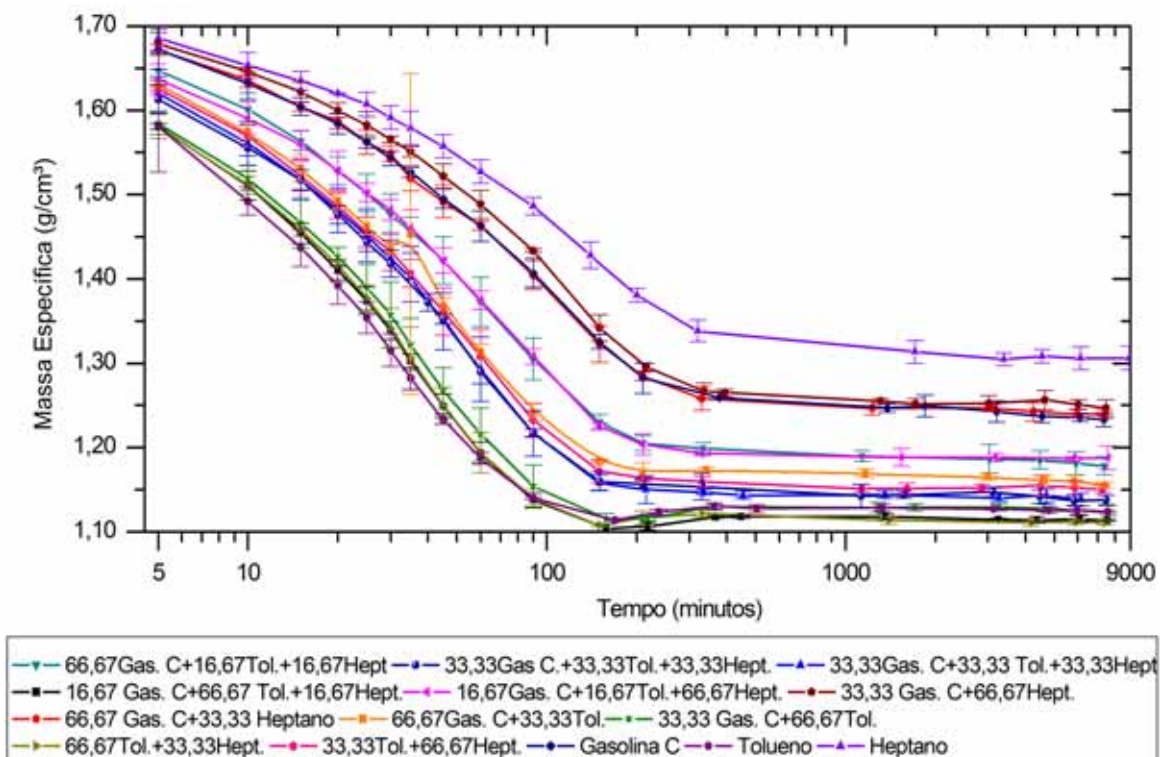


Figura 34. Massa específica em escala logarítmica das peças de SBR sujeitas ao inchamento em misturas do planejamento experimental com intervalos de 95 de confiança das médias.

4.2.1 Estatística Descritiva

Os intervalos de confiança foram calculados com base na distribuição *t-Student* usando o número de graus de liberdade de cada média, o nível de significância da medida e uma distribuição bilateral em torno da média. Como cada medida foi realizada 3 vezes, $gl=2$, resultando em um *t-Student* de 4,3027. O nível de significância α adotado foi de 5%.

Para a análise dos dados, considerar sempre que:

- *se $p \leq \alpha$ (5%): rejeita-se a hipótese nula;*
- *se $p > \alpha$ (5%): aceita-se a hipótese nula.*

No caso de análise da significância dos modelos estatísticos deve-se fazer a seguinte comparação:

- *se p do modelo $\leq \alpha$ (5%): o modelo é significativo;*
- *se p do modelo $> \alpha$ (5%): o modelo não é significado.*

Para a análise da falta de ajuste do modelo aos dados experimentais:

- *se p da falta de ajuste $\leq \alpha$ (5%): a falta de ajuste é significativa e o modelo não se ajusta adequadamente aos dados experimentais;*
- *se p da falta de ajuste $> \alpha$ (5%): a falta de ajuste não é significativa e o modelo representa bem a variabilidade dos dados experimentais.*

As Tabelas 22 e 23 mostram a estatística descritiva dos resultados de inchamento mássico Δ Massa (% m/m) das peças de SBR para 5 e 15 minutos, respectivamente.

As Tabelas 24 e 25 fornecem o mesmo tipo de análise para os resultados de inchamento volumétrico Δ Volume (%v/v), também nos tempos de 5 e 15 minutos de inchamento. Vale lembrar que estes resultados fazem parte das curvas de inchamento apresentadas nas Figuras 28 a 31.

Em geral, nota-se que em todas as medidas o desvio padrão foi relativamente baixo, o que estreita o intervalo de 95% de confiança de cada média. Os desvios padrões médios de cada variável resposta foram: 0,26 para Δ Massa (% m/m) 5 min.; 0,40 para Δ Massa (% m/m) 15 min.;

0,69 para Δ Volume (% v/v) 5 min. e 0,91 para Δ Volume (% v/v) 15 min.

O inchamento volumétrico apresentou um desvio padrão superior ao do inchamento mássico porque foi calculado, e não medido, a partir da massa e da densidade de cada peça, medidas estas que já possuem cada uma um erro aleatório embutido.

Apesar dos erros observados, nota-se nas Figura 28 a Figura 31 que, em geral, os intervalos de confiança não se sobrepõem em grande parte das curvas de inchamento, o que mostra que a tendência observada nestes gráficos é verdadeira e não um fruto do erro experimental.

Tabela 22. Estatística descritiva da variável reposta inchamento mássico (Δ Massa (%m/m)) de peças de SBR após 5 minutos de exposição às misturas da Tabela 20.

Casos Experimentais	N	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	-95% Intervalo de Conf.	+95% Intervalo de Conf.
M1	3	10,1584	0,29005	0,167459	9,4379	10,8790
M2	3	3,77330	0,18995	0,109670	3,30143	4,24518
M3	3	7,31368	0,16725	0,096563	6,89820	7,72915
M4	3	5,54235	0,24929	0,143927	4,92309	6,16162
M5	3	5,25069	0,30779	0,177702	4,48610	6,01528
M6	3	10,0236	0,58497	0,337731	8,5705	11,4768
M7	3	4,15046	0,18942	0,109364	3,67990	4,62101
M8	3	3,42491	0,01133	0,006541	3,39677	3,45305
M9	3	6,55395	0,16999	0,098142	6,13168	6,97622
M10	3	10,3042	0,39051	0,225460	9,3341	11,2743
M11	3	7,53352	0,09075	0,052396	7,30808	7,75897
M12	3	7,03122	0,09775	0,056439	6,78838	7,27405
M13	3	11,5943	0,58177	0,335883	10,1492	13,0395
M14	3	2,77462	0,31299	0,180707	1,99710	3,55214

Tabela 23. Estatística descritiva da variável reposta inchamento mássico (Δ Massa (% m/m)) de peças de SBR após 15 minutos de exposição às misturas da Tabela 20.

Casos Experimentais	N	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	-95% Intervalo De Conf.	+95% Intervalo De Conf.
M1	3	20,8549	0,75327	0,434898	18,9837	22,7261
M2	3	7,54845	0,09996	0,057709	7,30015	7,79675
M3	3	14,24505	0,45970	0,265406	13,10309	15,38700
M4	3	10,69463	0,30815	0,177913	9,92914	11,46013
M5	3	9,86090	0,46677	0,269492	8,70137	11,02043
M6	3	20,2863	0,29417	0,169837	19,5556	21,0171
M7	3	7,89557	0,04592	0,026515	7,78148	8,00965
M8	3	6,18761	0,18394	0,106197	5,73068	6,64454
M9	3	13,41427	0,50929	0,294040	12,14911	14,67942
M10	3	20,4872	0,86325	0,498397	18,3427	22,6316
M11	3	14,16423	0,26081	0,150576	13,51635	14,81211
M12	3	13,92042	0,34967	0,201880	13,05180	14,78904
M13	3	24,6223	0,69120	0,399065	22,9052	26,3393
M14	3	5,24402	0,28455	0,164284	4,53716	5,95088

Tabela 24. Estatística descritiva da variável reposta inchamento volumétrico (Δ Volume (%v/v)) de peças de SBR após 5 minutos de exposição às misturas da Tabela 20.

Casos Experimentais	N	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	-95% Intervalo de Conf.	+95% Intervalo de Conf.
M1	3	21,0668	0,54886	0,316880	19,70340	22,43020
M2	3	8,14800	0,58766	0,339285	6,68822	9,60790
M3	3	15,3108	0,49768	0,287334	14,0745	16,5471
M4	3	11,8993	0,78587	0,453722	9,94710	13,8516
M5	3	11,7145	0,76771	0,443238	9,80740	13,6216
M6	3	21,2122	1,19082	0,687520	18,2540	24,1703
M7	3	8,63080	0,36235	0,209205	7,73070	9,53090
M8	3	7,57119	0,23260	0,134293	6,99337	8,14900
M9	3	14,1516	0,38428	0,221862	13,1971	15,1062
M10	3	21,1693	0,59236	0,342000	19,6977	22,6408
M11	3	16,1384	0,14562	0,084072	15,7767	16,5001
M12	3	14,4706	0,27217	0,157140	13,7945	15,1467
M13	3	22,6810	2,65760	1,534360	16,0792	29,2828
M14	3	6,49202	0,61987	0,357884	4,95216	8,03187

Tabela 25. Estatística descritiva da variável reposta inchamento volumétrico (Δ Volume (% v/v)) de peças de SBR após 15 minutos de exposição às misturas da Tabela 20.

Casos Experimentais	N	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	-95% Intervalo de Conf.	+95% Intervalo de Conf.
M1	3	44,4014	1,51854	0,876730	40,6291	48,1736
M2	3	16,7911	0,38862	0,224372	15,82571	17,7565
M3	3	31,0286	1,09809	0,633980	28,3008	33,7564
M4	3	23,6292	0,63973	0,369348	22,0400	25,2184
M5	3	22,3841	0,90250	0,521056	20,1422	24,6260
M6	3	43,6170	0,83053	0,47951	41,5538	45,6801
M7	3	17,2872	0,37730	0,217832	16,3499	18,2244
M8	3	14,33833	0,43222	0,249540	13,26465	15,4120
M9	3	29,7316	1,28096	0,739563	26,5495	32,9137
M10	3	43,0645	1,89480	1,093960	38,3576	47,7714
M11	3	31,0606	0,65911	0,380539	29,4233	32,6979
M12	3	29,7257	0,90875	0,524670	27,4682	31,9831
M13	3	50,7712	1,35207	0,78062	47,4125	54,1300
M14	3	12,37152	0,51638	0,298131	11,08877	13,65428

4.2.2 Análise da Variância (ANOVA) para Inchamento Mássico

Para as análises que decorrem a seguir, considerar sempre que o nível de significância α adotado foi de 5 % e o intervalo de confiança de 95%. A validação da aplicação da Anova sobre os dados experimentais foi realizada e os testes mostraram adequados para as análises que se seguem.

4.2.2.1 Inchamento mássico em 5 minutos de exposição ao solvente

A Tabela 26 mostra a análise de variância (ANOVA) dos modelos do projeto experimental para a variável dependente Δ Massa (%m/m) 5 min. Nesta tabela vê-se que apenas o modelo cúbico especial apresentou a probabilidade p superior ao nível de significância de 5%, não sendo, portanto, um modelo significativo.

Entretanto, na análise da falta de ajuste do modelo, nota-se que tanto o modelo linear quanto o quadrático não são adequados, pois a falta de ajuste foi significativa, mostrando uma probabilidade p superior a 5%. Apenas o modelo cúbico foi significativo e não apresentou falta de ajuste (a falta de ajuste não foi significativa). Logo o modelo escolhido para a representação da variável inchamento mássico da borracha SBR no tempo de 5 minutos foi o cúbico.

Tabela 26. ANOVA dos modelos sobre a variável inchamento mássico Δ Massa (% m/m) após 5 minutos.

Estatísticas	Linear	Quadrático	Cúbico Especial	Cúbico
SS Efeito	307,6109	7,5317	0,1442	1,2926
GL Efeito	2	3	1	3
MS Efeito	153,8055	2,5106	0,1442	0,4309
SS Erro	11,8452	4,3135	4,1693	2,8768
GL Erro	39	36	35	32
MS Erro	0,303723	0,119819	0,119123	0,089899
F	506,401	20,953	1,210	4,793
p (modelo)	0,00000000	0,00000005	0,27882280	0,00720628
R^2	0,96292	0,98650	0,98695	0,99099
R^2ajustado	0,96102	0,98462	0,98471	0,98846
p (falta de ajuste)	0,000001	0,041985	0,038468	0,623979

Na Tabela 27 todos os coeficientes estimados do modelo cúbico para a variável inchamento mássico após 5 minutos. Verifica-se que os efeitos lineares A (%v/v de gasolina C), B (%v/v tolueno) e C (%v/v heptano) foram significativos. As interações quadráticas AC, ABC e cúbicas AC(A-C) e BC(B-C) não foram significativas a um nível de significância de 5%. O efeito de interação cúbica AB(A-B) tem uma influência negativa sobre o inchamento.

Tabela 27. Coeficientes estimados do modelo cúbico para a variável inchamento mássico (Δ Massa (% m/m)) após 5 minutos.

Fatores	Coef.	Erro Padrão	t(32)	<i>p</i>	-95% Intervalo Conf.	+95% Intervalo Conf.
(A)Gasolina C (%v/v)	4,142340	0,172681	23,98839	0,000000	3,79060	4,49408
(B)Tolueno (%v/v)	11,59609	0,172681	67,15321	0,000000	11,24435	11,94783
(C)Heptano (%v/v)	2,76326	0,172681	16,00212	0,000000	2,41152	3,11500
AB	3,47984	0,772129	4,50681	0,000083	1,90706	5,05261
AC	0,72180	0,772129	0,93482	0,356882	-0,85097	2,29458
BC	4,92130	0,772129	6,37367	0,000000	3,34852	6,49407
ABC	5,59584	4,419104	1,26628	0,214552	-3,40558	14,59726
AB(A-B)	-4,52331	1,479231	-3,05788	0,004479	-7,53640	-1,51021
AC(A-C)	-1,01388	1,479231	-0,68541	0,498019	-4,02698	1,99921
BC(B-C)	2,48521	1,479231	1,68007	0,102682	-0,52788	5,49831

A Figura 35 mostra o gráfico de Pareto dos efeitos dos coeficientes padronizados pelos valores de *t*-Student do modelo cúbico completo para a variável inchamento mássico (Δ Massa (% m/m)) em 5 minutos.

Neste gráfico os efeitos estão dispostos por magnitude de significância sobre a variável resposta. Quanto maior o valor de *t*-Student, menor a probabilidade *p* ou área sob a curva da distribuição de frequência, logo, altamente significativo.

Fica evidente a alta significância da concentração de tolueno sobre o percentual de inchamento da borracha em 5 minutos. Os efeitos seguintes, em ordem de significância, são as concentrações de gasolina C e de heptano, respectivamente. Os efeitos não significativos aparecem no gráfico de Pareto como colunas que não interceptam a linha de $p=5\%$.

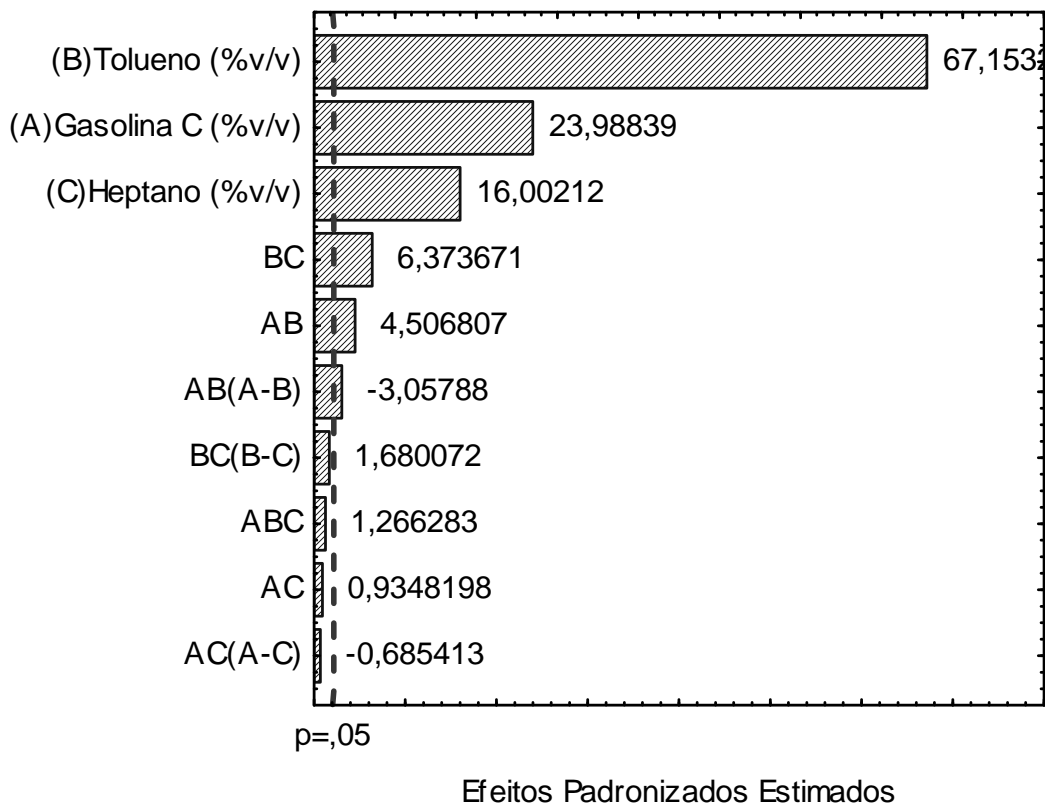


Figura 35. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados do modelo cúbico da variável inchamento mássico (Δ Massa (% m/m)) em 5 minutos.

Retirando-se os efeitos não significativos do modelo cúbico da Tabela 27 tem-se a análise de variância resultante na Tabela 28, o que fornece um R^2 -ajustado final de 0,9872. Os coeficientes finais do modelo cúbico, junto com o intervalo de confiança estimado para cada coeficiente, são fornecidos na Tabela 29.

A equação cúbica resultante para o inchamento mássico em 5 minutos em função das porcentagens volumétricas de gasolina C, tolueno e heptano, a $25 \pm 1^\circ\text{C}$, é:

$$\begin{aligned} \Delta\text{Massa } (\%m/m) \text{ 5 min.} = & +4,24A + 11,61B + 2,83C + \dots \\ & \dots + 3,77AB + 5,25BC - 5,12AB(A - B) \end{aligned} \quad (4.1)$$

Tabela 28. ANOVA para o modelo cúbico com efeitos significativos para a variável resposta Δ Massa (% m/m) 5 min.

	SS	GL	MS	F	<i>p</i>	R ²	R ² ajust.
Efeito	1,1139	1	1,1139	11,1703	0,001948		
Modelo	315,8662	5	63,17324	633,5066	0,000000	0,98876	0,98720
Erro Total	3,5899	36	0,09972				
Faixa de Ajuste	0,8797	7	0,12567	1,3447	0,265737		
Erro Puro	2,7102	29	0,09346				
Total	319,4561	41	7,79161				

Tabela 29. Coeficientes do modelo cúbico para a variável resposta Δ Massa (% m/m) 5 min.

Fatores	Coefic.	Erro Padrão	t(36)	<i>p</i>	-95% Interv. Conf.	+95% Interv. Conf.
(A)Gasolina C (%v/v)	4,23939	0,149451	28,36647	0,000000	3,93629	4,54249
(B)Tolueno (%v/v)	11,61147	0,173536	66,91099	0,000000	11,25953	11,96342
(C)Heptano (%v/v)	2,82606	0,143275	19,72480	0,000000	2,53549	3,11664
AB	3,77066	0,718802	5,24576	0,000007	2,31286	5,22846
BC	5,25150	0,721436	7,27923	0,000000	3,78836	6,71464
AB(A-B)	-5,11901	1,531630	-3,34220	0,001948	-8,22530	-2,01272

Nas Figura 36 e Figura 37 têm-se as superfícies de resposta geradas para o modelo cúbico da Eq. (6.1). Pela análise das figuras vê-se que o inchamento mássico aumenta gradualmente com o acréscimo de tolueno na mistura, alcançando o valor máximo de ganho de massa pelas borrachas em 100% de tolueno.

O menor inchamento mássico é encontrado para 100% de heptano. O inchamento com gasolina C é ligeiramente superior ao com heptano puro. O efeito de interação entre tolueno e gasolina C se reflete sobre a inclinação da superfície de resposta. Para 5 minutos de exposição das borrachas SBR os valores de inchamento ficaram compreendidos entre 2,5 e 12%. Na Figura 38 observa-se uma boa relação entre os valores observados e preditos para o modelo cúbico da Eq. (4.1).

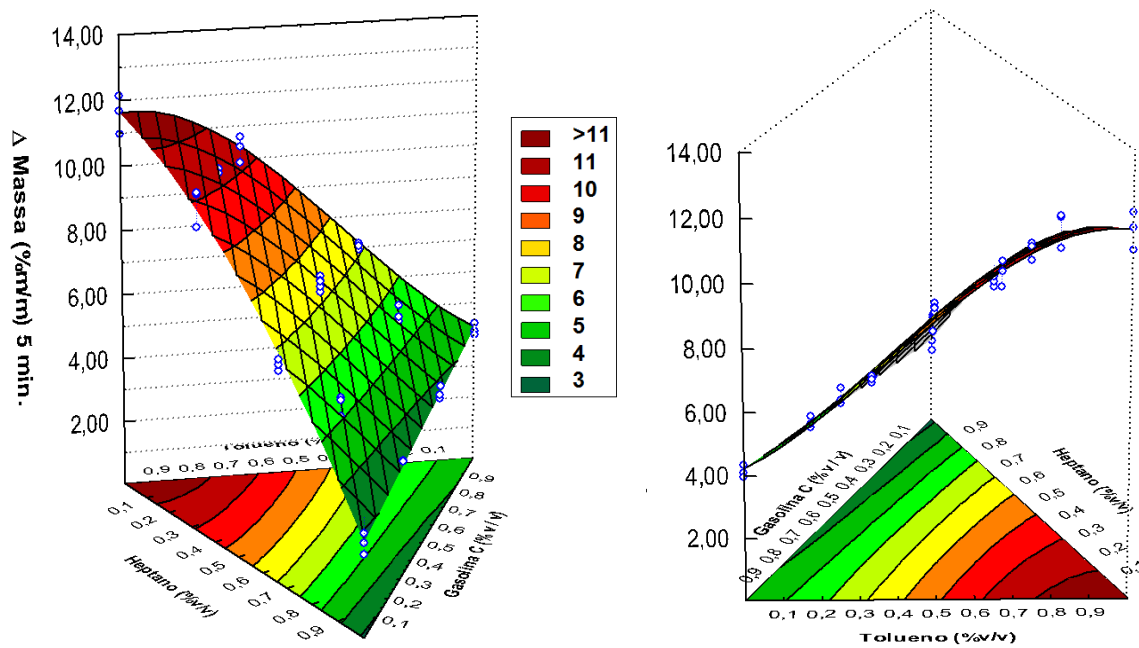


Figura 36. Superfícies de resposta do modelo cúbico para Δ Massa (%m/m) após 5 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina C com tolueno e heptano.

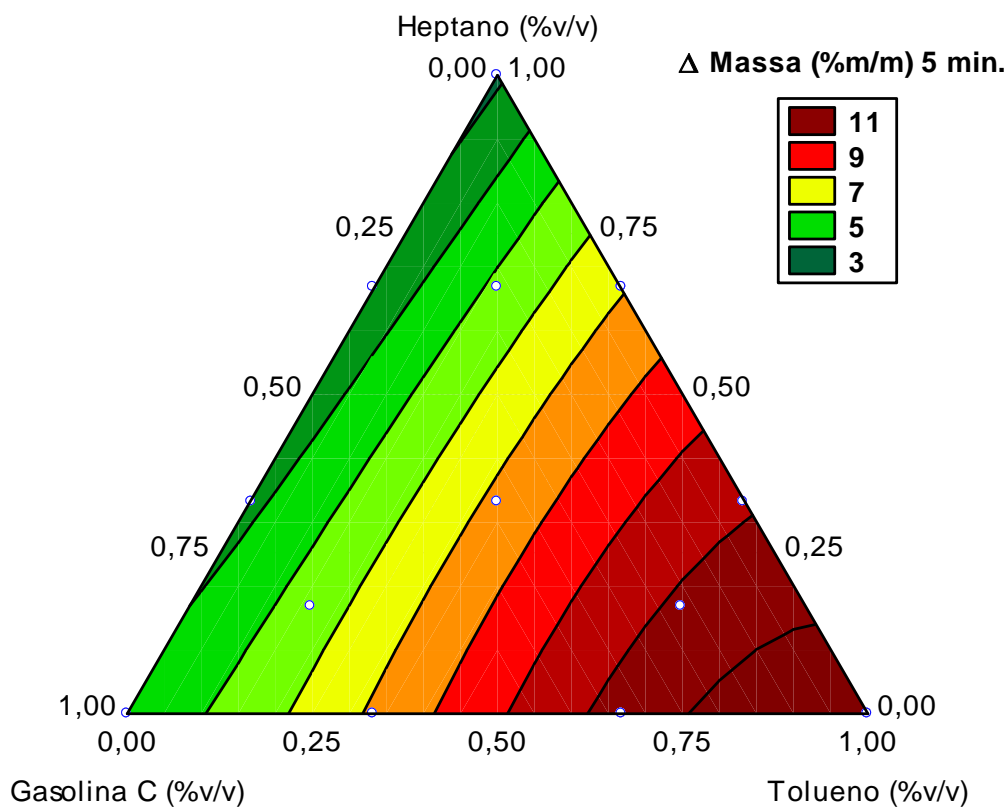


Figura 37. Superfície de resposta sobre o gráfico ternário do modelo cúbico para Δ Massa (%m/m) após 5 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina C com tolueno e heptano.

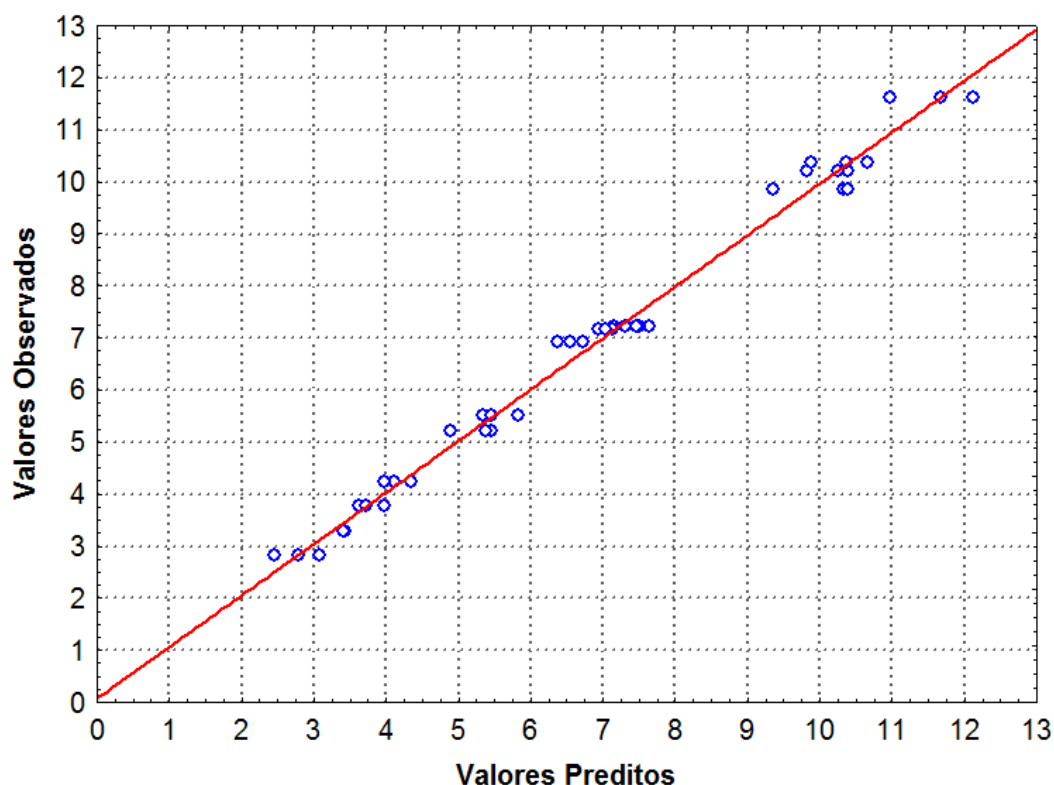


Figura 38. Valores observados x preditos do modelo cúbico (Eq. (4.1)) para Δ Massa (%m/m) após 5 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina C com tolueno e heptano.

4.2.2.2 Inchamento mássico em 15 minutos de exposição ao solvente

A Tabela 30 mostra a análise de variância (ANOVA) dos modelos do projeto experimental para a variável dependente Δ Massa (% m/m) 15 min. Nesta tabela vê-se que apenas o modelo cúbico especial apresentou a probabilidade p superior ao nível de significância de 5%, não sendo, portanto um modelo significativo. Na análise da falta de ajuste os modelos linear e quadrático não foram adequados. Apenas o modelo cúbico foi significativo e não apresentou falta de ajuste. Logo o modelo escolhido para a representação da variável inchamento mássico da borracha SBR no tempo de 15 minutos foi o cúbico.

Tabela 30. ANOVA dos modelos sobre a variável inchamento mássico Δ Massa (% m/m) após 15 minutos.

Estadísticas	Linear	Quadrático	Cúbico Especial	Cúbico
SS Efeito	1429,778	16,730	0,006	3,553
GL Efeito	2	3	1	3
MS Efeito	714,8890	5,5768	0,0059	1,1843
SS Erro	26,42936	9,69900	9,69315	6,14029
GL Erro	39	36	35	32
MS Erro	0,677676	0,269417	0,276947	0,191884
F	1054,913	20,699	0,021	6,172
<i>p</i> (modelo)	0,000000	0,000000	0,885262	0,001971
R ²	0,981851	0,993340	0,993344	0,995783
R ² ajustado	0,980920	0,992414	0,992202	0,994597
<i>p</i> (falta de ajuste)	0,000001	0,033111	0,020331	0,836526

Na Tabela 31 têm-se todos os coeficientes estimados do modelo cúbico para a variável inchamento mássico após 15 minutos. Verifica-se que os efeitos lineares A (%v/v de gasolina C), B (%v/v tolueno) e C (%v/v heptano) foram significativos, assim como as interações quadráticas AB e BC e cúbica AB(A-B).

Tabela 31. Coeficientes estimados do modelo cúbico para a variável inchamento mássico (Δ Massa (% m/m)) após 15 minutos.

Fatores	Coefic.	Erro Padrão	t(32)	<i>p</i>	-95% Interv. Conf.	+95% Interv. Conf.
(A)Gasolina C (%v/v)	7,90466	0,252283	31,33255	0,000000	7,3908	8,41854
(B)Tolueno (%v/v)	24,61604	0,252283	97,57326	0,000000	24,1022	25,12992
(C)Heptano (%v/v)	5,24437	0,252283	20,78768	0,000000	4,7305	5,75825
AB	4,24301	1,128061	3,76133	0,000681	1,9452	6,54079
AC	1,22936	1,128061	1,08980	0,283940	-1,0684	3,52715
BC	8,75599	1,128061	7,76198	0,000000	6,4582	11,05377
ABC	1,12745	6,456196	0,17463	0,862471	-12,0234	14,27829
AB(A-B)	-7,96683	2,161119	-3,68644	0,000838	-12,3689	-3,56478
AC(A-C)	2,49198	2,161119	1,15310	0,257411	-1,9101	6,89404
BC(B-C)	3,33425	2,161119	1,54283	0,132703	-1,0678	7,73631

O efeito cúbico de interação AB(A-B) exerce uma influência negativa sobre o inchamento. Note que o modelo e os termos significativos coincidem com o que foi encontrado para o inchamento mássico em 5 minutos.

A Figura 39 mostra o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos coeficientes do modelo cúbico completo para a variável inchamento mássico (Δ Massa (% m/m)) em 15 minutos. Neste gráfico os efeitos estão dispostos por magnitude de significância sobre a variável reposta. Novamente, nota-se a alta significância da concentração de tolueno. Os efeitos não significativos aparecem no gráfico de Pareto como colunas que não interceptam a linha de $p = 5\%$.

Retirando-se os efeitos não significativos do modelo cúbico da Tabela 31 tem-se a análise de variância resultante na Tabela 32, o que fornece um R^2 -ajustado final de 0,9943. Os coeficientes finais do modelo cúbico, junto com o intervalo de confiança estimado para cada coeficiente, são fornecidos na Tabela 33.

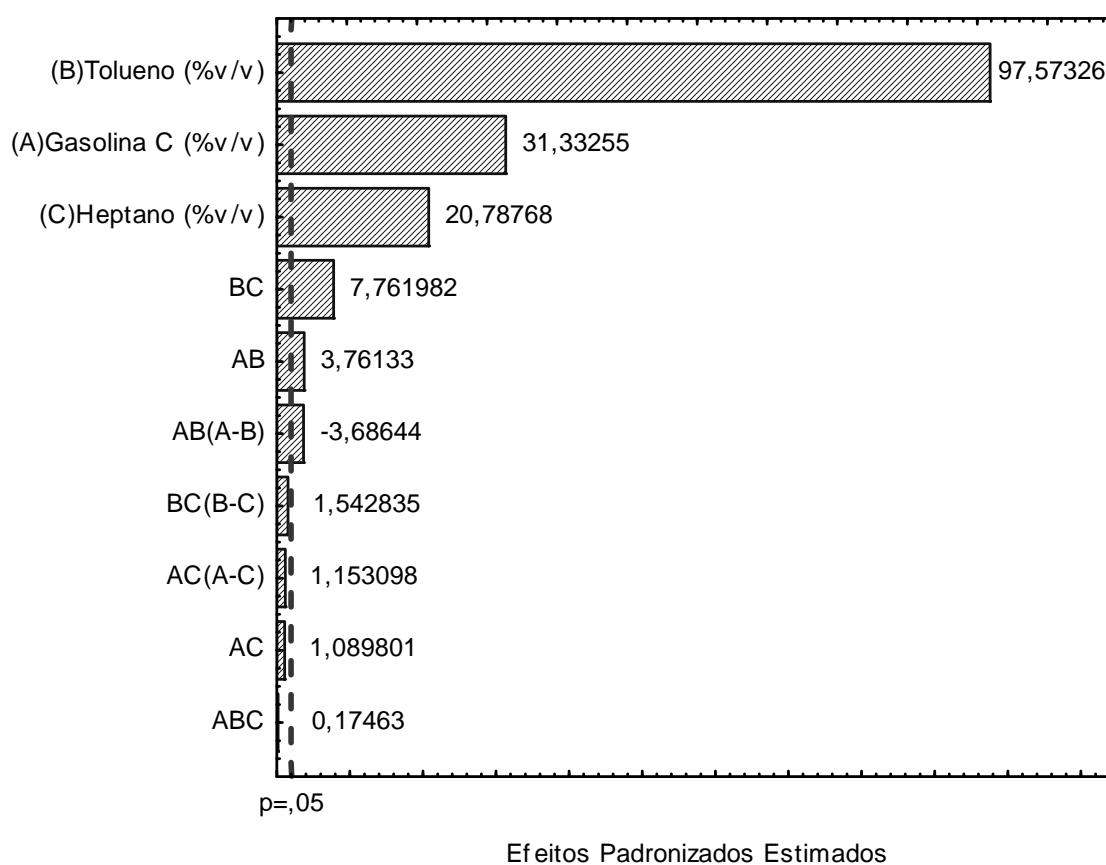


Figura 39. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados do modelo cúbico da variável inchamento mássico (Δ Massa (% m/m)) em 15 minutos.

Tabela 32. ANOVA para o modelo cúbico com efeitos significativos para a variável resposta Δ Massa (% m/m) 15 min.

Estatística	SS	GL	MS	F	<i>p</i>	R ²	R ² ajustado
Efeitos	2,930	1	2,9303	14,352	0,000556		
Modelo	1448,857	5	289,7714	1419,244	0,000000	0,994952	0,99425
Erro Total	7,350	36	0,2042				
Fasta de Ajuste	1,385	7	0,1979	0,962	0,476510		
Erro Puro	5,965	29	0,2057				
Total	1456,207	41	35,5173				

Tabela 33. Coeficientes do modelo cúbico para a variável resposta Δ Massa (% m/m) 15 min.

Fatores	Coefic.	Erro Padrão	t(36)	<i>p</i>	-95,% Interv. Conf.	+95,% Interv. Conf.
(A)Gasolina C (%v/v)	8,15842	0,213849	38,15043	0,000000	7,7247	8,59213
(B)Tolueno (%v/v)	24,69380	0,248312	99,44660	0,000000	24,1902	25,19740
(C)Heptano (%v/v)	5,21667	0,205011	25,44578	0,000000	4,8009	5,63245
AB	4,00222	1,028531	3,89121	0,000414	1,9163	6,08818
BC	8,83882	1,032301	8,56226	0,000000	6,7452	10,93243
AB(A-B)	-8,30270	2,191604	-3,78841	0,000556	-12,7475	-3,85792

A equação cúbica resultante para o inchamento mássico em 15 minutos em função das porcentagens volumétricas de gasolina C, tolueno e heptano, a $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, é:

$$\Delta\text{Massa (\% m/m) 15min.} = 8,16A + 24,69B + 5,22C + \dots \quad (4.2)$$

$$\dots + 4,00AB + 8,84BC - 8,30AB(A-B)$$

Em comparação ao tempo de 5 minutos (Eq. (4.1)), todos os efeitos dos fatores da Eq. (4.2) sobre o inchamento mássico são maiores no tempo de 15 minutos, inclusive o efeito negativo do termo cúbico.

Nas Figuras 40 e 41 têm-se as superfícies de resposta geradas para o modelo cúbico da Eq. (4.2). O mesmo comportamento observado

para o tempo de 5 minutos se repete no tempo de 15 minutos, mas com magnitudes superiores. O inchamento mássico aumenta gradualmente com o acréscimo de tolueno na mistura, alcançando o valor máximo de ganho de massa pelas borrachas em 100% de tolueno. O menor inchamento mássico é encontrado para 100% de heptano. O inchamento com gasolina *C* é ligeiramente superior ao com heptano puro. O efeito de interação entre tolueno e gasolina *C* se reflete sobre a inclinação da superfície de resposta.

Para 15 minutos de exposição das borrachas SBR os valores de inchamento mássico ficaram compreendidos entre 5 e 25%, uma variação maior do que a encontrada no tempo de 5 minutos, o que demonstra que as curvas de inchamento se distanciam com o passar do tempo.

Na Figura 42 observa-se a boa relação entre os valores observados e preditos para o modelo cúbico da Eq. (4.2).

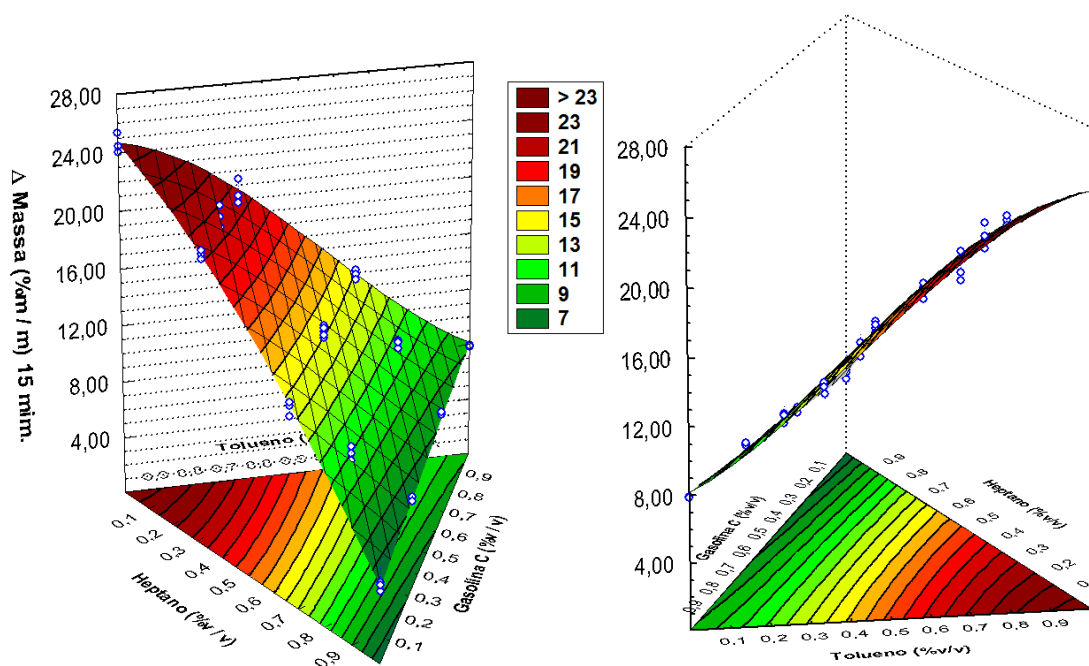


Figura 40. Superfícies de resposta do modelo cúbico para $\Delta\text{Massa (\%m/m)}$ após 15 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina *C* com tolueno e heptano.

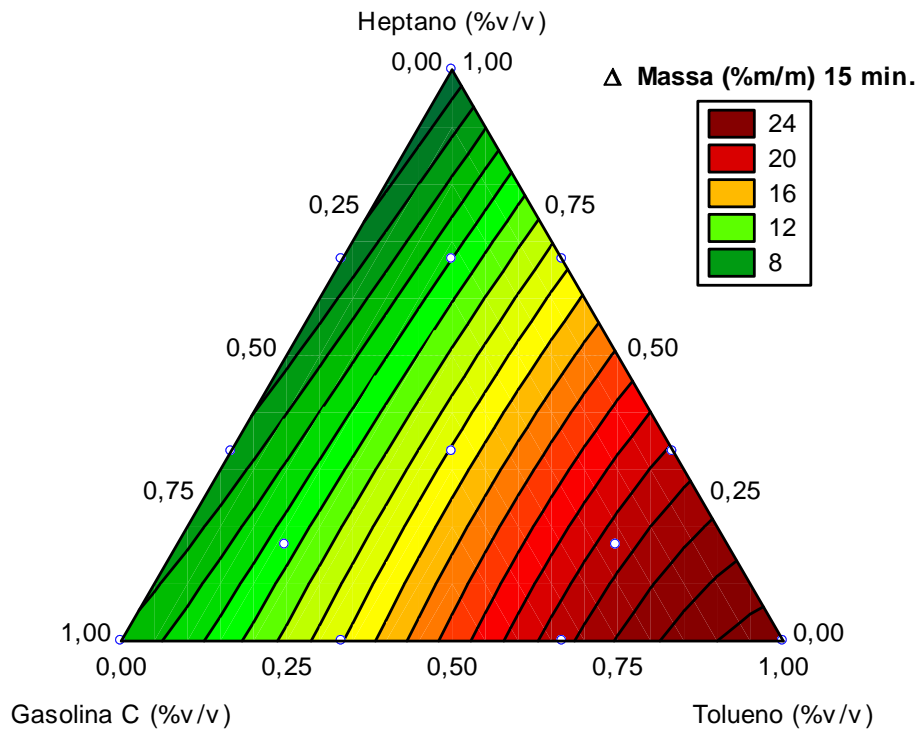


Figura 41. Superfície de resposta sobre o gráfico ternário do modelo cúbico para Δ Massa (%m/m) após 15 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina C com tolueno e heptano.

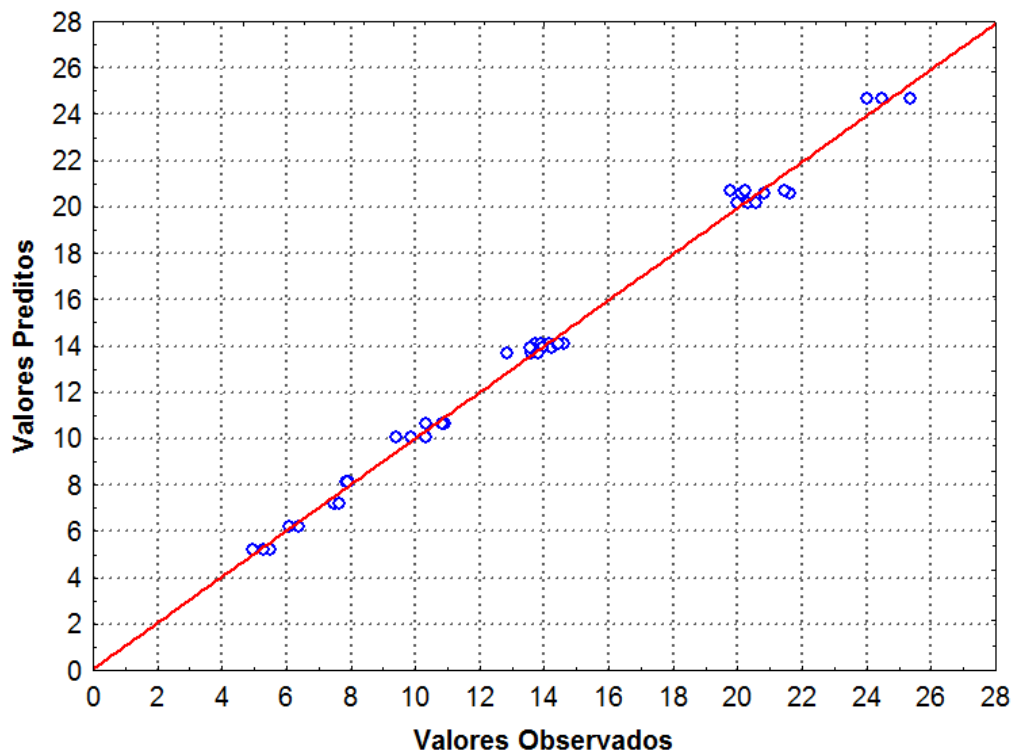


Figura 42. Valores Observados \times preditos do modelo cúbico (Eq. 6.2) para Δ Massa (%m/m) após 15 min. de inchamento de peças de SBR em misturas

Na análise das duas repostas de inchamento mássico, o modelo cúbico foi o mais adequado e apresentou alto valor de R^2 -ajustado ($>0,98$). Mesmo no intervalo curto de 5 minutos foi possível observar que existe um padrão no inchamento em função da concentração de aromáticos e alifáticos contidos na mistura com gasolina *C*. Este é um ótimo indício de que a proposta desta tese de qualificação ao doutorado é válida e factível.

Conhecendo-se as equações aplicáveis a cada tempo de inchamento, e determinando-se os valores de inchamento mássico em pelo menos 2 diferentes tempos pode-se ainda encontrar a composição volumétrica de tolueno, heptano e gasolina *C* da mistura desconhecida.

4.2.3 Análise da Variância (ANOVA) para Inchamento Volumétrico

Para as análises que decorrem a seguir, considerar sempre que o nível de significância adotado foi de 5 % e o intervalo de confiança de 95%. A validação da aplicação da Anova sobre os dados experimentais foi realizada e os testes mostraram adequados para a análise que se segue.

4.2.3.1 Inchamento volumétrico em 5 minutos de exposição ao solvente

A Tabela 34 mostra a análise de variância (ANOVA) dos modelos para a variável dependente Δ Volume (% v/v) 5 min. Apenas o modelo cúbico especial não foi significativo a um $\alpha = 5\%$. O modelo linear apresentou falta de ajuste. O modelo quadrático e o cúbico completo mostraram-se adequados para a representação da variável Δ Volume (% v/v) 5 min., mas o cúbico foi escolhido por apresentar o maior valor de R^2 -ajustado (0,9728).

Na Tabela 35 têm-se todos os coeficientes estimados do modelo cúbico para a variável inchamento volumétrico após 5 minutos. Verifica-se que os efeitos lineares A (%v/v de gasolina *C*), B (%v/v tolueno) e C (%v/v heptano) foram significativos, assim como as interações quadráticas AB e BC e cúbica AB(A-B). O efeito cúbico de interação AB(A-B) exerce uma influência negativa sobre o inchamento. Note que o modelo e os termos que são significativos coincidem com o que foi encontrado para os inchamentos mássicos em 5 e 15 minutos.

Tabela 34. ANOVA dos modelos sobre a variável inchamento volumétrico Δ Volume (% v/v) após 5 minutos.

Estatísticas	Linear	Quadrático	Cúbico Especial	Cúbico
SS Efeito	1147,287	53,850	0,429	8,041
GL Efeito	2	3	1	3
MS Efeito	573,6434	17,9500	0,4291	2,6805
SS Erro	88,53167	34,68167	34,25255	26,21115
GL Erro	39	36	35	32
MS Erro	2,270043	0,963380	0,978644	0,819099
F	252,7016	18,6323	0,4385	3,2725
<i>p</i> (modelo)	0,000000	0,000000	0,512190	0,033686
R ²	0,928362	0,971936	0,972284	0,978790
R ² ajustado	0,924688	0,968039	0,967532	0,972825
<i>p</i> (falta de ajuste)	0,000009	0,144032	0,111376	0,578939

Tabela 35. Coeficientes estimados do modelo cúbico para a variável inchamento volumétrico (Δ Volume (% v/v)) após 5 minutos.

Fatores	Coefic.	Erro Padrão	t(32)	<i>p</i>	-95% Interv. Conf.	+95% Interv. Conf.
(A)Gasolina C (%v/v)	8,6253	0,52124	16,54769	0,000000	7,5636	9,68701
(B)Tolueno (%v/v)	22,7111	0,52124	43,57148	0,000000	21,6494	23,77282
(C)Heptano (%v/v)	6,4767	0,52124	12,42554	0,000000	5,4149	7,53839
AB	9,4548	2,33067	4,05668	0,000299	4,7074	14,20221
AC	1,7745	2,33067	0,76135	0,452020	-2,9730	6,52189
BC	13,8008	2,33067	5,92139	0,000001	9,0534	18,54823
ABC	9,6549	13,33906	0,72381	0,474443	-17,5159	36,82569
AB(A-B)	-10,6375	4,46506	-2,38239	0,023312	-19,7325	-1,54248
AC(A-C)	-1,7366	4,46506	-0,38894	0,699896	-10,8317	7,35838
BC(B-C)	7,4497	4,46506	1,66844	0,104986	-1,6454	16,54470

A Figura 43 mostra o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos coeficientes do modelo cúbico completo para a variável inchamento volumétrico (Δ Volume (% v/v)) em 5 minutos. Neste gráfico os efeitos estão dispostos por magnitude de significância sobre a variável reposta.

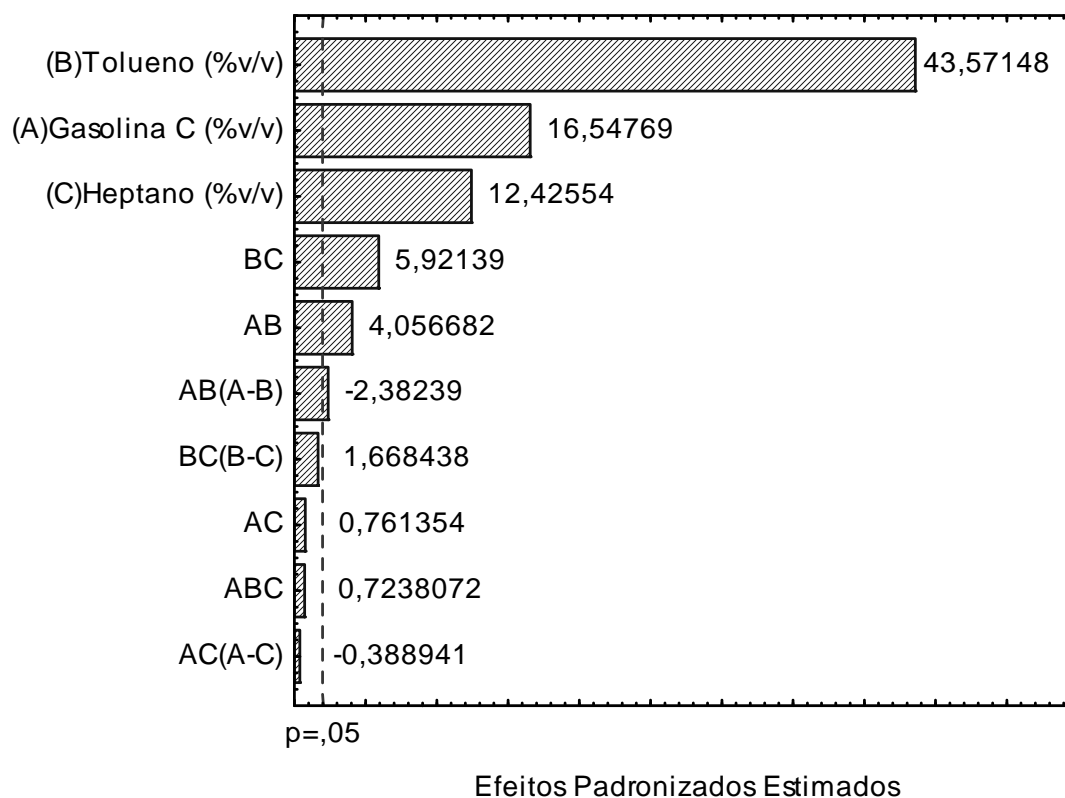


Figura 43. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados do modelo cúbico da variável inchamento volumétrico (Δ Volume (% v/v)) em 5 minutos.

Retirando-se os efeitos não significativos do modelo cúbico da Tabela 35 tem-se a análise de variância resultante na Tabela 36, o que fornece um R^2 -ajustado final de 0,9720. Os coeficientes finais do modelo cúbico, junto com o intervalo de confiança estimado para cada coeficiente, são fornecidos na Tabela 37.

Tabela 36. ANOVA para o modelo cúbico com efeitos significativos para a variável resposta Δ Volume (% v/v) 5 min.

Estatística	SS	GL	MS	F	p	R^2	R^2 ajustado
Efeitos	6,244	1	6,2439	7,3893	0,010029		
Modelo	1205,399	5	241,0797	285,3026	0,000000	0,975385	0,97197
Erro Total	30,41988	36	0,844997				
Fasta de Ajuste	5,901	7	0,8431	0,9971	0,453109		
Erro Puro	24,519	29	0,8455				
Total	1235,818	41	30,1419				

Tabela 37. Coeficientes do modelo cúbico para a variável resposta Δ Volume (% v/v) 5 min.

Fatores	Coefic.	Erro Padrão	t(36)	p	-95,% Interv. Conf.	+95,% Interv. Conf.
(A)Gasolina C (%v/v)	8,8823	0,435046	20,41698	0,000000	8,0000	9,76463
(B)Tolueno (%v/v)	22,8201	0,505157	45,17429	0,000000	21,7956	23,84461
(C)Heptano (%v/v)	6,5562	0,417067	15,71971	0,000000	5,7103	7,40202
AB	9,7885	2,092404	4,67810	0,000040	5,5449	14,03207
BC	14,3386	2,100073	6,82768	0,000000	10,0795	18,59777
AB(A-B)	-12,1197	4,458516	-2,71833	0,010029	-21,1620	-3,07742

A equação cúbica resultante para o inchamento volumétrico em 5 minutos em função das porcentagens volumétricas de gasolina C, tolueno e heptano, a 25°C, é:

$$\begin{aligned} \Delta\text{Volume (\%v/v) 5min.} = & +8,88A + 22,82B + 6,56C + \dots \\ & \dots + 9,79AB + 14,34BC - 12,12AB(A-B) \end{aligned} \quad (4.3)$$

Nas Figura 44 e Figura 45 têm-se as superfícies de resposta geradas para o modelo cúbico da Eq. (4.3). Pela análise das figuras vê-se que o inchamento volumétrico aumenta gradualmente com o acréscimo de tolueno na mistura.

Experimentalmente, o valor máximo de ganho de massa pelas borrachas é obtido com 100% de tolueno, entretanto, o modelo interpolado mostra que o máximo não se localiza exatamente sobre o 100% de tolueno, mas próximo dele, como observado nas Figura 44 e Figura 45. Isto se deve ao fato de que uma das replicatas com 100% de tolueno esta localizada muito distante da mediana destes três pontos, como pode ser observado perfeitamente na Figura 44; esta dispersão dos pontos experimentais resulta numa curva cujo formato na extremidade com 100% de tolueno é descrito pela Eq. (4.3) e observado nas Figura 44 e Figura 45.

O procedimento mais correto para corrigir este problema seria refazer esta medida, já que a simples exclusão de um ponto experimental deve ser evitada pois altera o número de graus de liberdade do modelo,

entretanto, tal procedimento não é mais possível neste momento. Apesar desta pequena observação, salienta-se que todas as afirmações e conclusões feitas sobre estes resultados não será alterados, já que apenas o formato final da superfície interpolada será alterado, e não o seu comportamento geral descrito sobre os pontos experimentais, de modo que se pode continuar afirmando que o inchamento máximo é obtido com o solvente tolueno puro.

O mínimo inchamento volumétrico é obtido com 100% de heptano. O inchamento com gasolina C é ligeiramente superior ao com heptano puro. O efeito de interação entre tolueno e gasolina C se reflete sobre a inclinação da superfície de resposta. Em 5 minutos de exposição das borrachas SBR às misturas de gasolina e solventes os valores de inchamento volumétrico ficaram compreendidos entre 6 e 25%. Na Figura 46 observa-se a relação entre os valores observados e preditos para o modelo cúbico da Eq. (4.3).

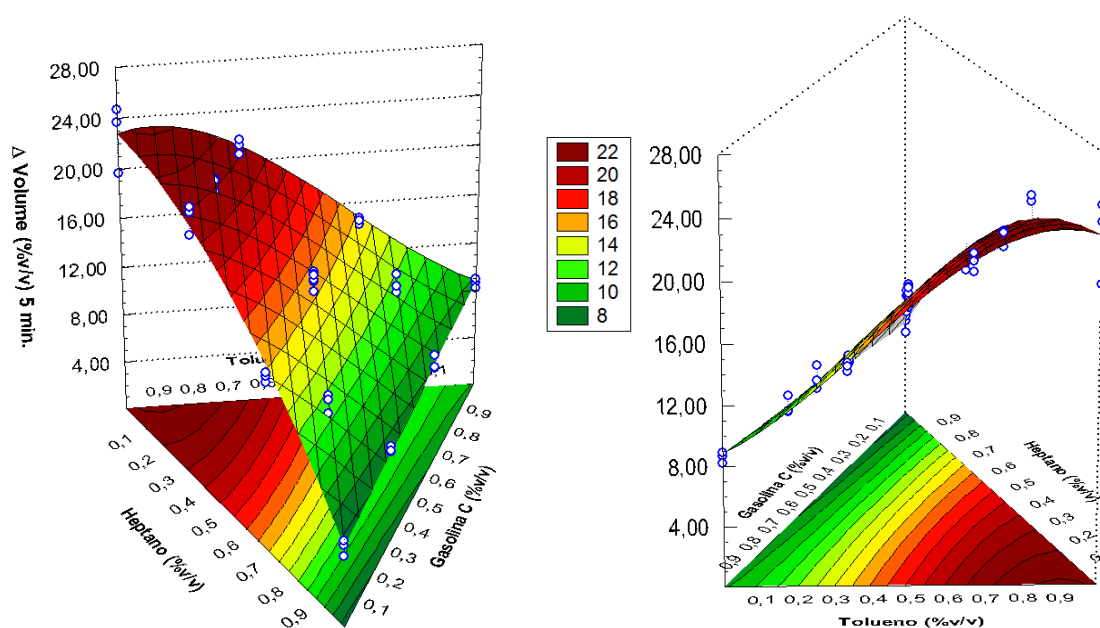


Figura 44. Superfícies de resposta do modelo cúbico para Δ Volume (%v/v) após 5 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina C com tolueno e heptano.

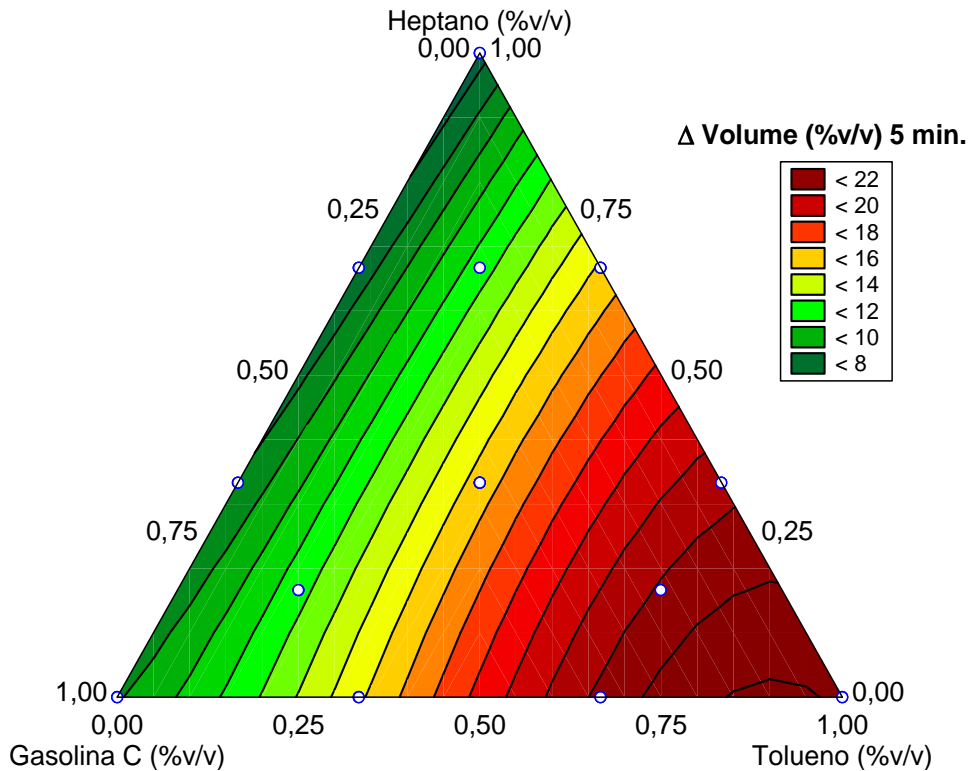


Figura 45. Superfície de resposta sobre o gráfico ternário do modelo cúbico para Δ Volume (%v/v) após 5 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina C com tolueno e heptano.

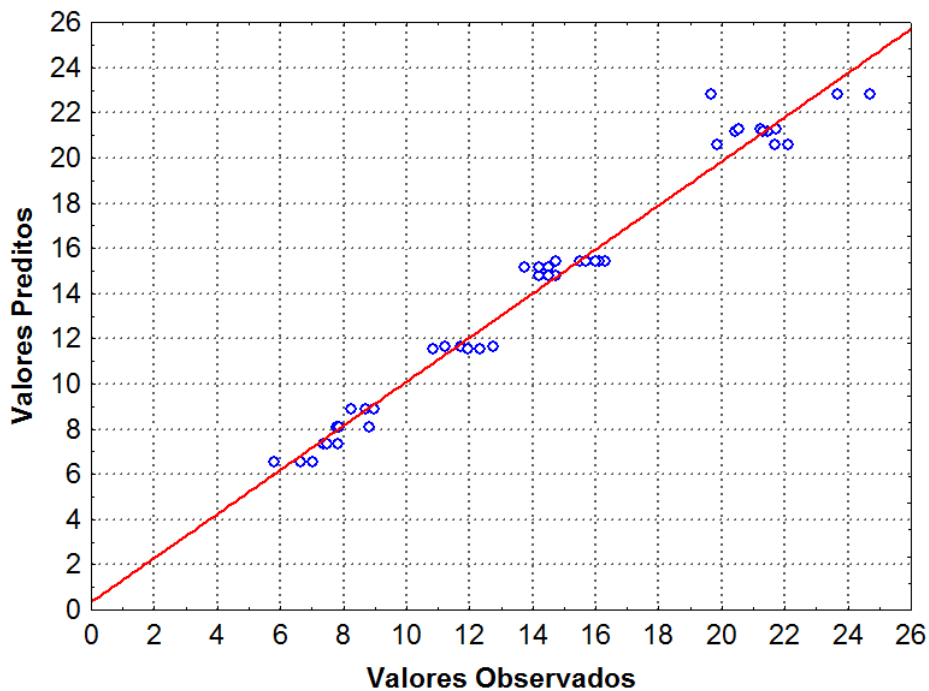


Figura 46. Valores observados x preditos do modelo cúbico (Eq. 3) para Δ Volume (%v/v) após 5 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina C com tolueno e heptano.

4.2.3.2 Inchamento volumétrico em 15 minutos de exposição ao solvente

A Tabela 38 mostra a análise de variância (ANOVA) dos modelos para a variável dependente Δ Volume (% v/v) 15 min. Apenas o modelo cúbico especial não foi significativo a um $\alpha = 5\%$. Na análise de falta de ajuste apenas o modelo cúbico completo foi adequado para a representação da variável Δ Volume (% v/v) 15 min., apresentando um alto valor de R^2 -ajustado (0,9937).

Na Tabela 39 têm-se todos os coeficientes estimados do modelo cúbico para a variável inchamento volumétrico após 15 minutos. Novamente a situação vista anteriormente se repete.

Os efeitos lineares A (%v/v de gasolina C), B (%v/v tolueno) e C (%v/v heptano) foram significativos, assim como as interações quadráticas AB e BC e a cúbica AB(A-B).

Tabela 38. ANOVA dos modelos sobre a variável inchamento volumétrico Δ Volume (% v/v) após 15 minutos.

Estatísticas	Linear	Quadrático	Cúbico Especial	Cúbico
SS Efeito	5808,1743	118,6521	0,1342	15,9416
GL Efeito	2	3	1	3
MS Efeito	2904,0872	39,5507	0,1342	5,3139
SS Erro	164,2662	45,6140	45,4798	29,5382
GL Erro	39	36	35	32
MS Erro	4,2120	1,2671	1,2994	0,9231
F	689,4871	31,2146	0,1033	5,7567
<i>p</i> (modelo)	0,000000	4,0418E-10	0,749839	0,002883
R^2	0,972496	0,992363	0,992385	0,995054
R^2ajustado	0,971086	0,991302	0,991080	0,993663
<i>p</i> (falta de ajuste)	0,000000	0,047507	0,030631	0,906011

A Figura 47 mostra o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos coeficientes do modelo cúbico completo para a variável inchamento volumétrico (Δ Volume (% v/v)) em 15 minutos. Neste gráfico os efeitos estão dispostos por magnitude de significância sobre a variável repostada.

Tabela 39. Coeficientes estimados do modelo cúbico para a variável inchamento volumétrico (Δ Volume (% v/v)) após 15 minutos.

Fatores	Coefic.	Erro Padrão	t(32)	<i>p</i>	-95% Interv. Conf.	+95% Interv. Conf.
(A)Gasolina C (%v/v)	17,3144	0,55333	31,29121	0,000000	16,1873	18,44149
(B)Tolueno (%v/v)	50,7770	0,55333	91,76614	0,000000	49,6499	51,90413
(C)Heptano (%v/v)	12,3861	0,55333	22,38464	0,000000	11,2590	13,51321
AB	10,6620	2,47417	4,30933	0,000146	5,6223	15,70176
AC	3,1862	2,47417	1,28777	0,207061	-1,8536	8,22590
BC	23,1775	2,47417	9,36777	0,000000	18,1378	28,21721
ABC	5,3994	14,16036	0,38130	0,705500	-23,4443	34,24307
AB(A-B)	-16,4817	4,73998	-3,47718	0,001481	-26,1368	-6,82673
AC(A-C)	4,4448	4,73998	0,93773	0,355408	-5,2102	14,09983
BC(B-C)	8,0595	4,73998	1,70032	0,098772	-1,5956	17,71448

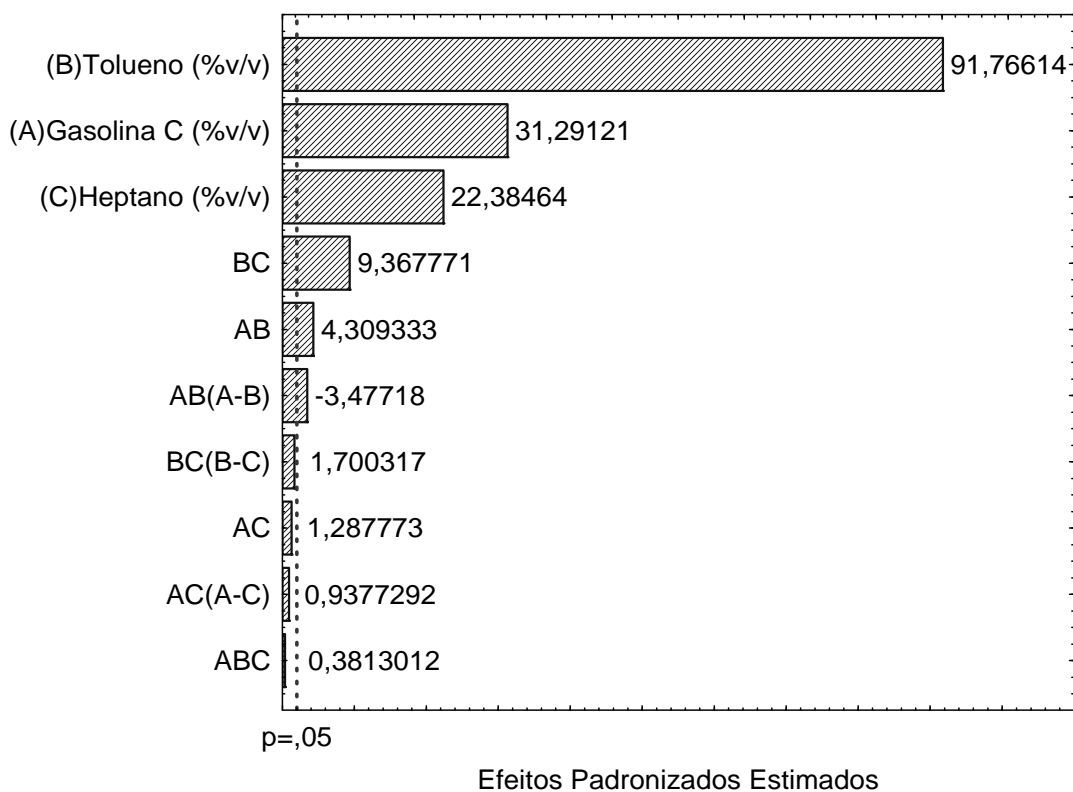


Figura 47. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados do modelo cúbico da variável inchamento volumétrico (Δ Volume (% v/v)) em 15 minutos.

Retirando-se os efeitos não significativos do modelo cúbico da Tabela 39 tem-se a análise de variância resultante na Tabela 40, o que fornece um R^2 -ajustado final de 0,9930. Os coeficientes finais do modelo cúbico, junto com o intervalo de confiança estimado para cada coeficiente, são fornecidos na Tabela 41.

Tabela 40. ANOVA para o modelo cúbico com efeitos significativos para a variável resposta Δ Volume (% v/v) 15 min.

Estatísticas	SS	GL	MS	F	p	R^2	R^2 ajustado
Efeitos	13,076	1	13,076	12,9047	0,000972		
Modelo	5935,964	5	1187,193	1171,682	0,000000	0,993893	0,993044
Erro Total	36,4766	36	1,013238				
Fasta de Ajuste	7,492	7	1,070	1,071	0,406627		
Erro Puro	28,985	29	0,999				
Total	5972,440	41	145,669				

Tabela 41. Coeficientes do modelo cúbico para a variável resposta Δ Volume (% v/v) 15 min.

Fatores	Coef.	Erro Padrão	t(36)	p	-95% Interv. Conf.	+95% Interv. Conf.
(A)Gasolina C (%v/v)	17,9168	0,476391	37,60953	0,00000	16,9507	18,88299
(B)Tolueno (%v/v)	50,9366	0,553165	92,08207	0,00000	49,8147	52,05843
(C)Heptano (%v/v)	12,4029	0,456703	27,15752	0,00000	11,4767	13,32916
AB	10,3179	2,291257	4,50316	0,00007	5,6710	14,96479
BC	23,5067	2,299655	10,22183	0,00000	18,8428	28,17060
AB(A-B)	-17,5385	4,882233	-3,59232	0,00097	-27,4402	-7,63691

A equação cúbica resultante para o inchamento volumétrico em 15 minutos em função das porcentagens volumétricas de gasolina C, tolueno e heptano, a 25°C, é:

$$\Delta\text{Volume (\%v/v) 15min.} = +17,92A + 50,94B + 12,40C + \dots + 10,32AB + 23,51BC - 17,54AB(A-B) \quad (4.4)$$

Nas Figura 48 e Figura 49 têm-se as superfícies de resposta geradas para o modelo cúbico da Eq. (4.4). A Figura 50 mostra a relação entre os valores observados e preditos para o modelo cúbico da Eq. (4.4).

Pela análise das figuras vê-se que o inchamento volumétrico aumenta gradualmente com o acréscimo de tolueno na mistura, alcançando o valor máximo de ganho de massa pelas borrachas em 100% de tolueno. O mínimo inchamento volumétrico é obtido com 100% de heptano. O inchamento com gasolina C é ligeiramente superior ao com heptano puro.

Em 15 minutos de exposição das borrachas SBR às misturas de gasolina e solventes os valores de inchamento volumétrico ficaram compreendidos entre 12 e 52%, uma faixa bastante ampla de variação. Quanto mais larga esta faixa de variação do inchamento, ou seja, quanto maior a distância entre as curvas de inchamento usando alifáticos e aromáticos, melhor se torna a sensibilidade deste método como meio de detecção do teor de aromáticos na gasolina C.

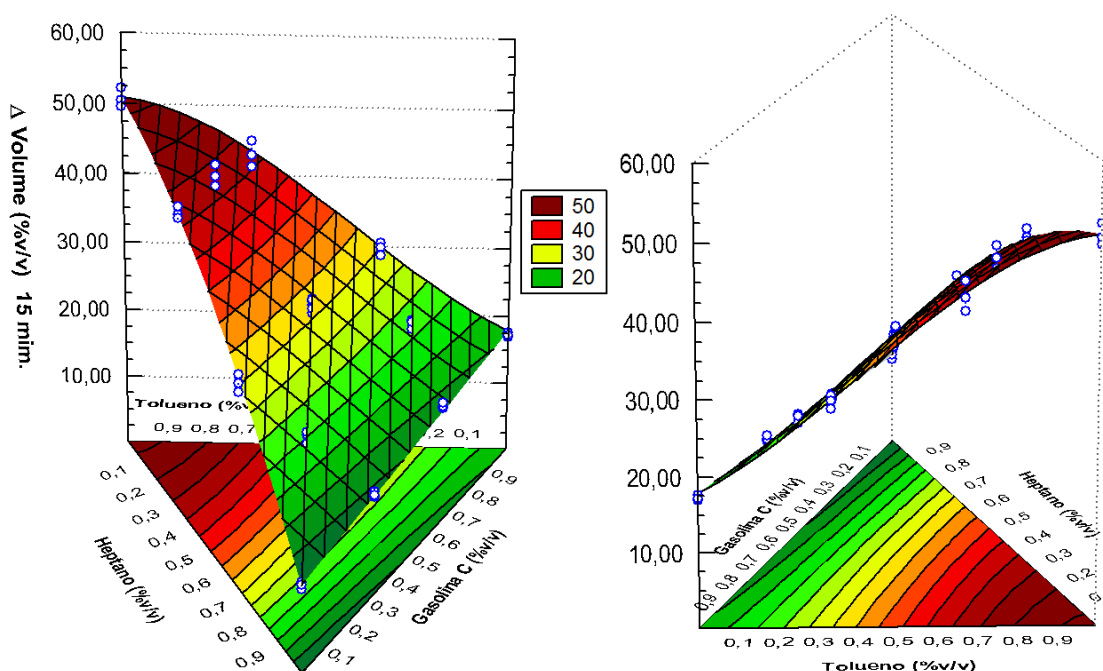


Figura 48. Superfícies de resposta do modelo cúbico para Δ Volume (%v/v) após 15 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina C com tolueno e heptano.

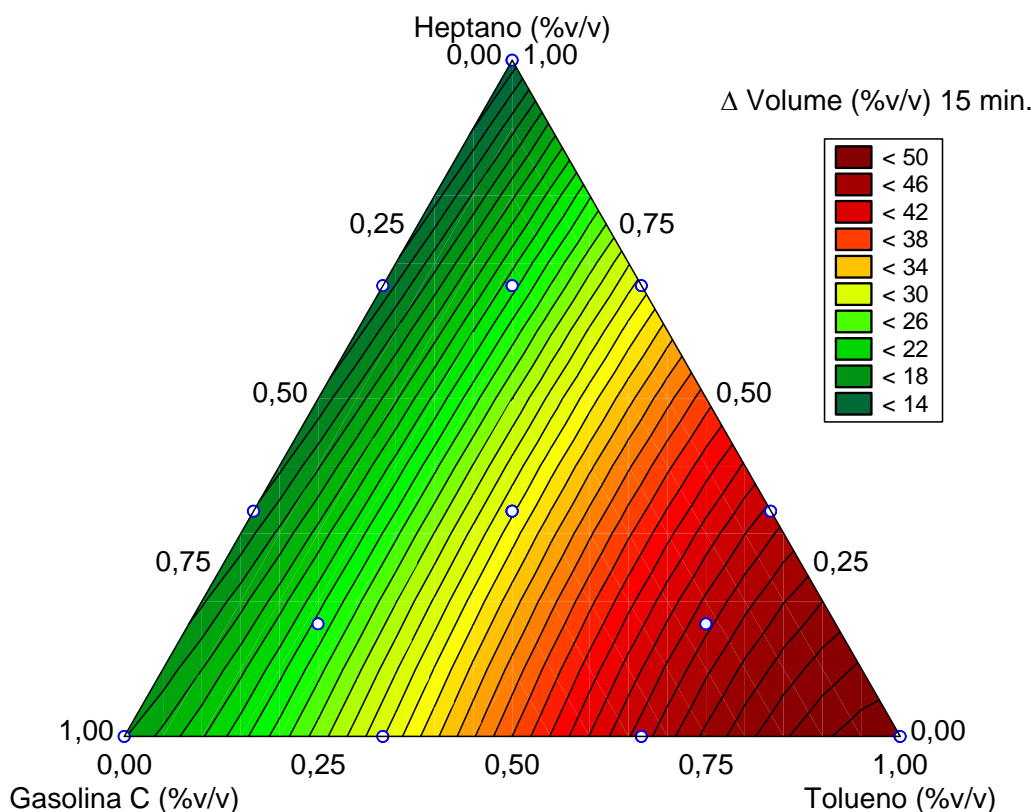


Figura 49. Superfície de resposta sobre o gráfico ternário do modelo cúbico para Δ Volume (%v/v) após 15 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina C com tolueno e heptano.

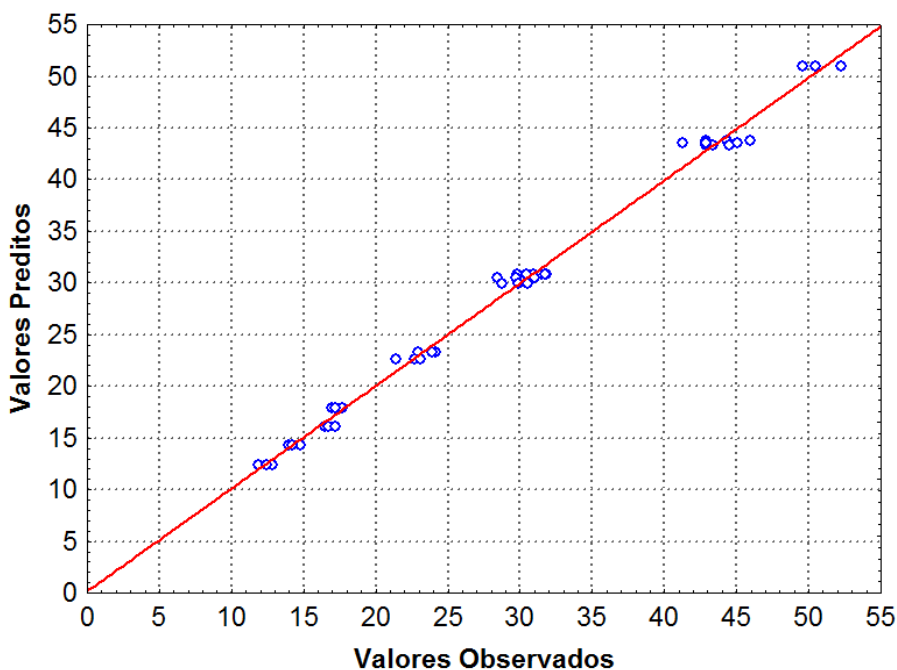


Figura 50. Valores observados \times preditos do modelo cúbico (Eq. 4) para Δ Volume (%v/v) após 15 min. de inchamento de peças de SBR em misturas de gasolina C com tolueno e heptano.

A Figura 51 mostra o perfil da resposta estimada a partir do ponto central do gráfico ternário para o modelo cúbico de Δ Volume (%v/v) 15 min. Este gráfico mostra a evolução da variável resposta estimada com a alteração de porcentagem de um dos componentes a partir do ponto de igual proporção entre os 3 componentes ($1/3; 1/3; 1/3$).

Mantendo a proporção relativa entre A e B constante, neste caso proporções iguais, pode-se desenhar uma linha representando os diferentes valores para C, a partir do ponto central em direção a um dos vértices, ou em direção a um dos planos opostos, conforme esquema à direita da Figura 51.

Este tipo de gráfico é interessante porque mostra a evolução da resposta estimada com a variação da porcentagem de um componente, mantendo constante a proporção relativa dos demais, a partir de um ponto de referência.

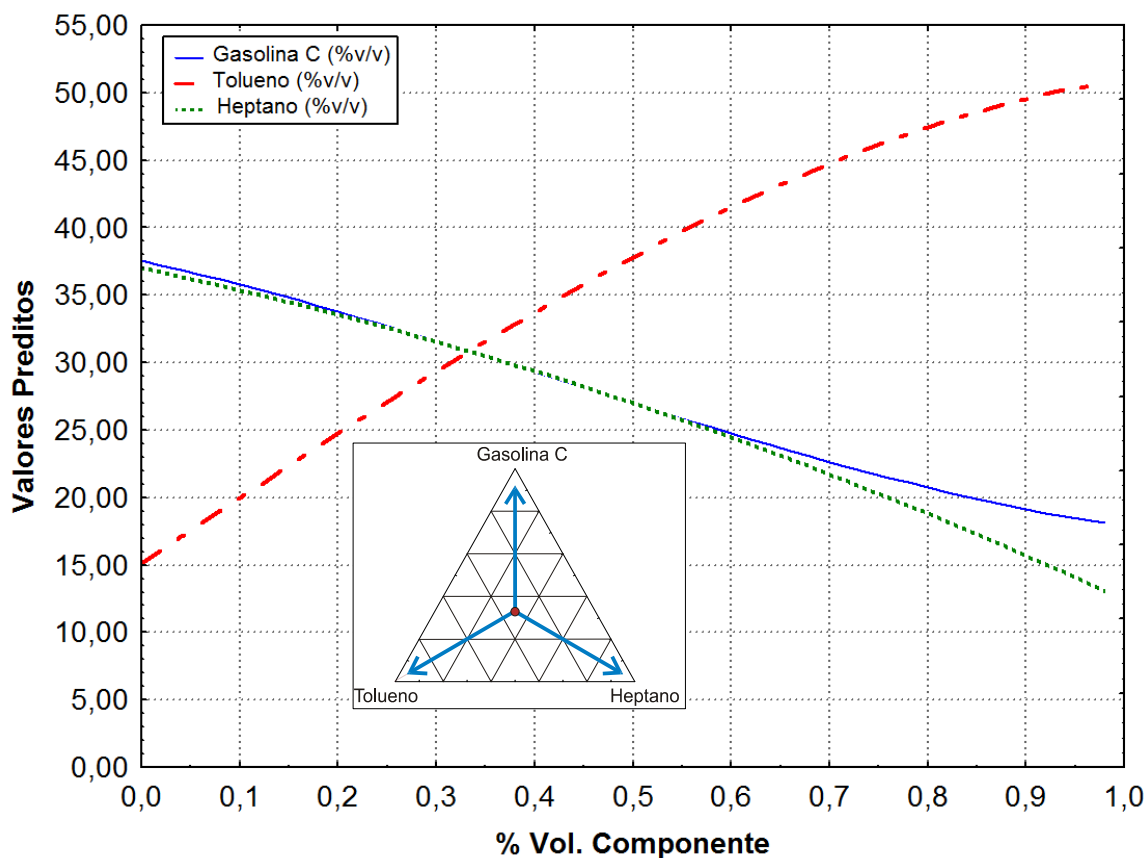


Figura 51. Perfil da resposta estimada a partir do ponto central do gráfico ternário para o modelo cúbico de Δ Volume (%v/v) 15 min., segundo modelo da Eq. (6.4).

Note que o efeito da variação de porcentagem de tolueno da mistura sobre o inchamento é oposto ao produzido pela variação dos

outros dois componentes, ou seja, o aumento de tolueno na mistura eleva a reposta estimada enquanto que a elevação do teor de gasolina *C* e heptano diminuem o inchamento volumétrico.

Outro efeito interessante, em situações em que os três componentes estão presentes na mistura, é que na porcentagem volumétrica entre 0,25 a 0,55, o efeito sobre o inchamento é praticamente o mesmo tanto para acréscimos de gasolina *C* quanto para adições de heptano na mistura.

Estes resultados trataram da análise estatística do planejamento experimental de mistura realizado. Foram escolhidos dois tempos sobre a curva de inchamento mássico, 5 e 15 minutos, os quais foram escolhidos pelo seguinte motivo: saber se o método é apurado o suficiente para identificar quaisquer adições de um composto aromático a uma amostra de gasolina *C* em um tempo curto de análise.

A principal observação obtida sobre estes resultados é de que tanto a variação mássica quanto a volumétrica da borracha imersa em solventes são passíveis de predição e de modelagem. Estas variações para o SBR mostraram-se fortemente dependentes do teor de tolueno na mistura e também do tempo de exposição.

A análise da variância explicada, dados os altos valores de R^2 -ajustado obtidos, revelou que o método é eficiente, e que existe sim uma alteração bastante significativa dos inchamentos mássico e volumétrico devido às alterações do teor de tolueno na mistura.

Viu-se também que o valor do inchamento máximo, obtido com tolueno puro, e a disparidade entre máximo e mínimo aumenta com o tempo. Isto demonstra que o método proposto nesta qualificação torna-se mais acurado quanto maior for o tempo de exposição da borracha aos solventes.

Entretanto, verificou-se que a borracha SBR, nas condições experimentais estabelecidas, não é adequada como meio de quantificação de compostos alifáticos, pois o efeito da adição de heptano sobre gasolina *C* não foi tão intenso quanto o provocado pelas adições de tolueno. Na continuação deste trabalho, espera-se identificar uma borracha que possa ser usada com esse propósito.

Outra observação importante obtida é que as magnitudes de inchamento são maiores em termos volumétricos do que em mássicos, o que indica que a construção de um equipamento com base em medidas de volume é mais adequada.

Abaixo, tem-se um resumo das análises estatísticas realizadas sobre o inchamento mássico e volumétrico nos tempos de 5 e 15 minutos.

$$\Delta\text{Massa (\%m/m) 5 min.} = +4,24A + 11,61B + 2,83C + 3,77AB + 5,25BC - 5,12AB(A - B)$$

R^2 -ajustado = 0,987202, mínimo e máximo experimentais observados: 2,45 a 12,13%

$$\Delta\text{Massa (\% m/m) 15 min.} = 8,16A + 24,69B + 5,22C + 4,00AB + 8,84BC - 8,30AB(A - B)$$

R^2 -ajustado = 0,9943, mínimo e máximo experimentais observados: 4,93 a 25,38%

$$\Delta\text{Volume (\%v/v) 5 min.} = +8,88A + 22,82B + 6,56C + 9,79AB + 14,34BC - 12,12AB(A - B)$$

R^2 -ajustado = 0,9720, mínimo e máximo experimentais observados = 5,81 a 24,70%

$$\Delta\text{Volume (\%v/v) 15min.} = +17,92A + 50,94B + 12,40C + 10,32AB + 23,51BC - 17,54AB(A - B)$$

R^2 -ajustado = 0,9930, mínimo e máximo experimentais observados = 11,84 a 52,24%

4.3 ANÁLISE DE DIFERENTES TIPOS DE BORRACHAS

Após verificar a sensibilidade do método para a predição da qualidade da gasolina C em tempos curtos de análise, levantou-se a dúvida sobre qual o comportamento de diferentes borrachas quando em contato com os mesmo solventes.

Objetivo: testar as diferentes afinidades de 6 tipos de borrachas por quatro solventes: gasolina C, heptano, tolueno e etanol. Os três últimos solventes representam as três categorias de solventes que podem ser usados na adulteração da gasolina C no Brasil: alifáticos, aromáticos e oxigenados, respectivamente.

Espera-se observar o comportamento de diferentes borrachas quando expostas aos mesmos solventes e, assim, definir borrachas que possam ser usadas na detecção de solventes adulterantes através da quantificação de seu inchamento nestes solventes e em misturas destes com a gasolina C.

Neste capítulo também é analisada a necessidade da extração prévia das borrachas em acetona e se este processo aumenta ou não a afinidade da borracha por um determinado solvente, e por consequente, seu inchamento.

Nesta seção foi analisado apenas o inchamento mássico, pois o volumétrico é calculado diretamente dos dados de alteração de massa de borracha; se um certo comportamento for observado com as medidas de inchamento mássico, o mesmo acontecerá com o volumétrico, diferindo apenas na escala de grandeza.

As condições de extração e secagem são as que foram determinadas na Seção 4.1, ou seja, uma semana contínua de extração em acetona com troca diária do solvente e duas semanas de secagem em estufa.

Um planejamento fatorial completo com 3 variáveis qualitativas foi realizado, resultando em um total de 48 experimentos únicos, com 2 replicações em cada ponto. As conclusões obtidas neste capítulo são utilizadas no capítulo seguinte na obtenção de novos resultados experimentais.

Tabela 42. Fatores e níveis do planejamento fatorial completo.

Fatores	Níveis	Descrição dos níveis
Tipo de Borracha	6	Natural , Neoprene, SBR, Silicone, SBR alimentício ou branco, Nitrílica
Aplicação de extração prévia em acetona	2	com, sem
Solvente	4	Heptano, Tolueno, Gasolina C, Etanol Anidro

Tabela 43. Respostas analisadas para o planejamento fatorial completo.

Variável dependente	Tempos analisados
Inchamento mássico	5 min, 15 min, 30 min., 60 min, 7 dias

4.3.1 Apresentação Geral dos Resultados de Inchamento Mássico

A Figura 52 mostra os perfis do incremento mássico em função do tempo para todas as borrachas, de acordo com a Tabela 42, com e

sem extração prévia em acetona, para o intervalo de 1 hora de inchamento contínuo. Os intervalos de 95% de confiança também são apresentados nesta figura para todas as médias. *A estatística descritiva contendo os dados utilizados para a construção desta figura é mostrada em detalhes no Anexo A.*

A Figura 52 contendo todas as curvas foi incluída, embora a leitura individual de cada curva seja difícil, porque permite uma observação geral dos resultados numa mesma escala, onde é possível observar a ordem de grandeza entre eles, a escala dos erros de cada curva e o perfil geral das curvas de inchamento. Uma descrição mais detalhada de cada curva será apresentada em seguida onde será possível observar estas curvas em detalhe.

Em geral, os intervalos de confiança são estreitos, o que demonstra uma boa repetitividade dos experimentos, entretanto, devido ao atual procedimento experimental demandar certa perícia do executor e nenhum imprevisto, algumas vezes foi observada a ocorrência de desvios padrões de magnitude considerável. Isso ocorre porque o procedimento atual requer muita manipulação humana das borrachas para a obtenção das medidas de variação mássica a cada intervalo de tempo em que se deseja conhecê-la, o que provoca sempre alguma evaporação do solvente que está absorvido na borracha.

Com a construção de um equipamento protótipo que meça as alterações da borracha devido à exposição ao solvente, onde a manipulação humana para a coleta dos dados não seja mais necessária, pode-se reduzir em muito a variação experimental observada, possibilitando a obtenção de erros experimentais muito menores e alcançando-se intervalos de confiança cada vez mais estreitos.

Dada a grande quantidade de pontos experimentais, é difícil a identificação e análise de todos os casos de uma única vez, como mostra a Figura 52, principalmente para valores de inchamento inferiores a 20% em massa, onde se concentram uma grande quantidade de curvas.

A inclinação e a não-linearidade dos perfis de inchamento mássico ficam cada vez mais pronunciados à medida que as variações de massa são mais elevadas para pequenos intervalos de tempo. Por isso, eles serão tratados e analisados isoladamente

Os seis casos que apresentaram os maiores valores de ganho de massa em todos os tempos correspondem à borracha de silicone para heptano, tolueno e gasolina C, respectivamente nesta ordem, sendo que nestes casos os processos com extração apresentaram valores ligeiramente superiores aos processos sem extração prévia em acetona.

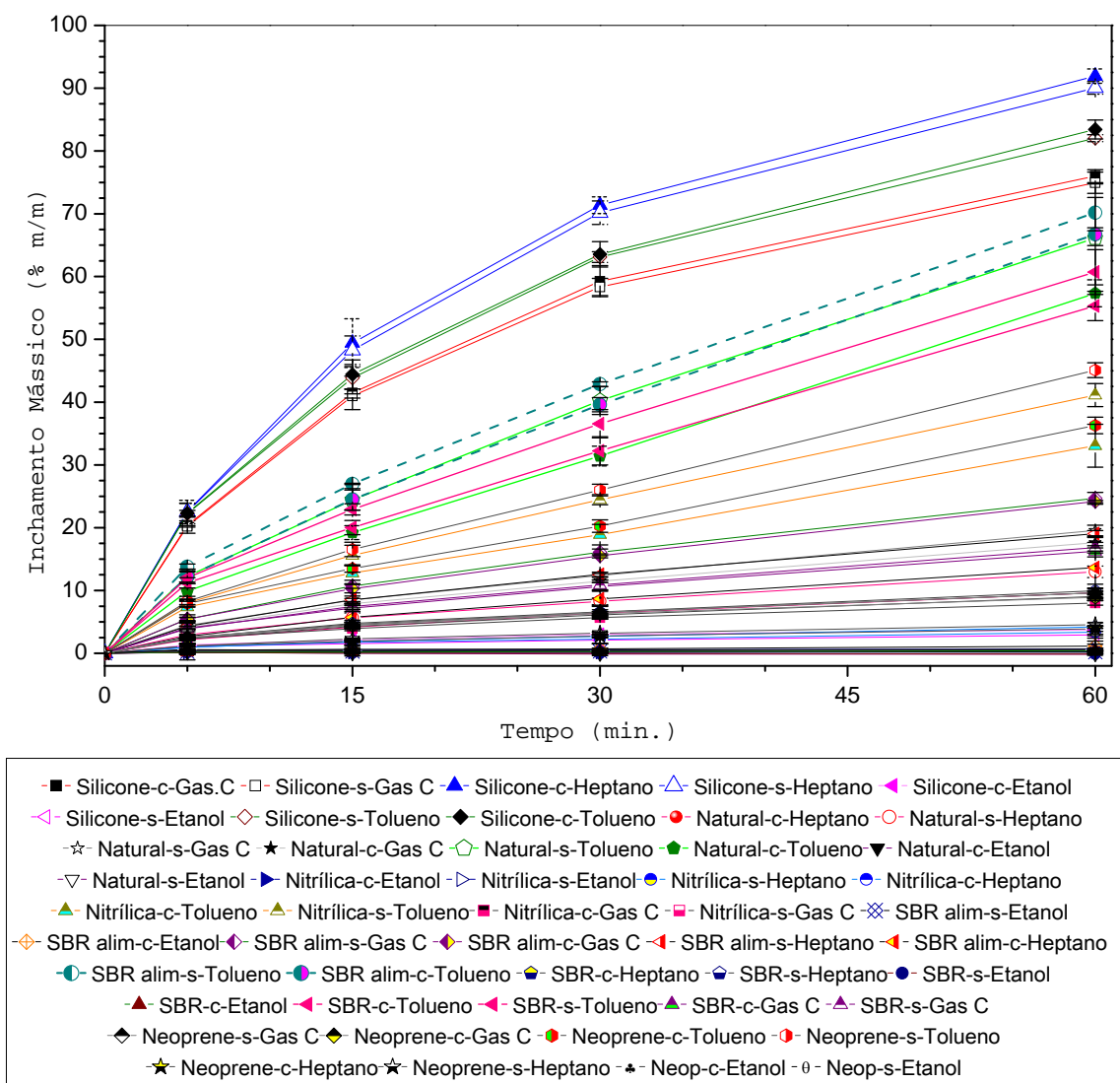


Figura 52. Perfis de inchamento mássico (%m/m) de todas as borrachas, com e sem extração, para o período de 1 hora com intervalos de 95% de confiança.

A próxima grande variação observada foi a da borracha sintética em tolueno, sem extração, sendo superior ao caso em que se aplicou extração à mesma borracha. Todas as borrachas submetidas à exposição em etanol anidro puro apresentaram os mais baixos valores de inchamento mássico para todos os tempos estudados aqui, mesmo em se tratando do silicone, o qual apresentou o maior ganho de massa para este solvente.

Na Figura 53 são mostrados os perfis de inchamento mássico de cada umas das 6 borrachas separadamente, com e sem extração prévia em acetona, expostas a quatro diferentes tipos de solventes à temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

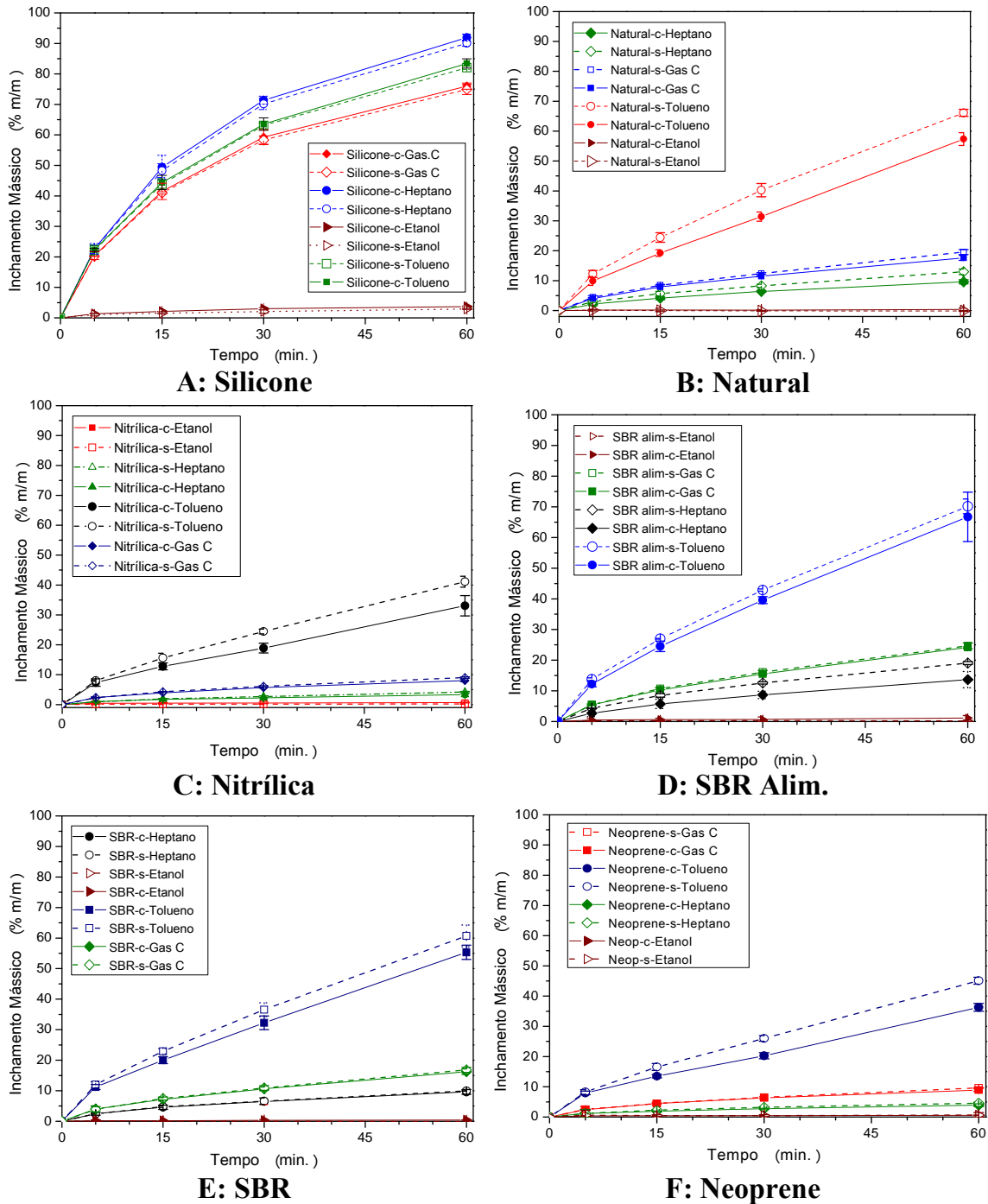


Figura 53. Perfis de inchamento mássico de borrachas, com e sem extração em acetona, a 25 ± 1 °C.

O perfil de inchamento para a borracha de silicone, Figura 53-A, mostra um comportamento singular em comparação às demais borrachas, pois apenas para o caso com silicone o aumento de massa provocado pela exposição ao heptano foi superior ao tolueno. Para as cinco demais borrachas, o tolueno sempre provocou os maiores inchamentos observados. Esta “preferência” do silicone por heptano

aliada ao seu alto valor de incremento de massa observado (cerca de 90% m/m em 60 min.) demonstra que esta borracha tem uma grande afinidade por compostos alifáticos, tal como o heptano.

Outra característica importante que se pode observar na Figura 53-A é a quase nula variação de massa que ocorreu nesta borracha quando exposta ao etanol anidro em comparação aos demais três solventes (heptano, tolueno e gasolina C). Inclusive, é difícil diferenciar o inchamento do silicone com estes três solventes nos primeiros 15 minutos. De fato, pode-se dizer que existem duas situações distintas com a borracha de silicone, uma situação com grandes variações de massa e outra com pequenas variações onde o etanol se situa. Pela grande diferença de amplitude de inchamento que existe entre essas duas situações, pode-se considerar que o silicone é uma borracha com grandes capacidades preditivas para a detecção da adição de etanol anidro em excesso na mistura com gasolina. Ou seja, ***quanto menor o inchamento, maior o teor de etanol na gasolina***. Esta possibilidade será estudada com mais detalhes no capítulo seguinte.

Para o silicone, o processo de extração em acetona afetou apenas levemente o inchamento desta borracha. Os valores de variação de massa sem extração foram um pouco inferiores aos seus respectivos casos com extração, sendo que esta diferença numérica é praticamente nula nos primeiros minutos. Deve-se salientar que a análise de variância e de diferenças significativas entre médias será apresentada posteriormente e que apenas esta análise poderá dizer se o processo de extração provoca ou não alterações significativas no inchamento mássico.

Para a borracha natural, Figura 53-B, os casos sem extração foram maiores que os respectivos casos com o processo extrativo até o intervalo de 60 minutos, principalmente para o solvente tolueno em que esta diferença foi mais acentuada. Há também uma considerável diferença entre o incremento de massa que ocorre com tolueno em comparação com os demais solventes.

O inchamento das borrachas nitrílica e neoprene são muito semelhantes para os solventes gasolina C e heptano, com e sem extração, apresentando os menores valores de incremento de massa dentre os 6 tipos de borrachas testados. Para o tolueno, os casos sem extração são ligeiramente maiores do que os casos com extração para as duas borrachas.

O inchamento do neoprene, Figura 53-F, com heptano é muito baixo em todos os tempos, cerca de 2% em massa para 15 min., sendo sempre cerca de metade do que é observado para a gasolina C. O

inchamento com etanol também é muito pequeno, quase nulo em todos os tempos estudados. Já para o tolueno o inchamento foi de 16,5% para 15 min. sem extração. Devido a estas características, baixa afinidade por heptano e etanol, talvez a borracha de neoprene fosse a mais indicada para se detectar adições de solventes aromáticos à gasolina. A borracha SBR, Figura 53 –E, embora apresente um inchamento maior com tolueno, também apresenta uma variação significativa tanto com heptano quanto com gasolina C.

A Figura 54 mostra os perfis de inchamento mássico das seis borrachas, com e sem extração, para o solvente etanol anidro. Os maiores valores de inchamento observados são para o silicone com e sem extração, sendo a variação de massa da borracha extraída ligeiramente superior ao caso sem extração. Em seguida, têm-se outras variações ainda menores e inferiores a 1% em massa.

Excetuando-se o caso do silicone, as demais borrachas sem extração apresentaram um comportamento diferenciado quanto à variação de massa observada com etanol. Para as borrachas que sofreram a extração em acetona observou-se um constante, embora pequeno, ganho de massa com o passar do tempo com o etanol.

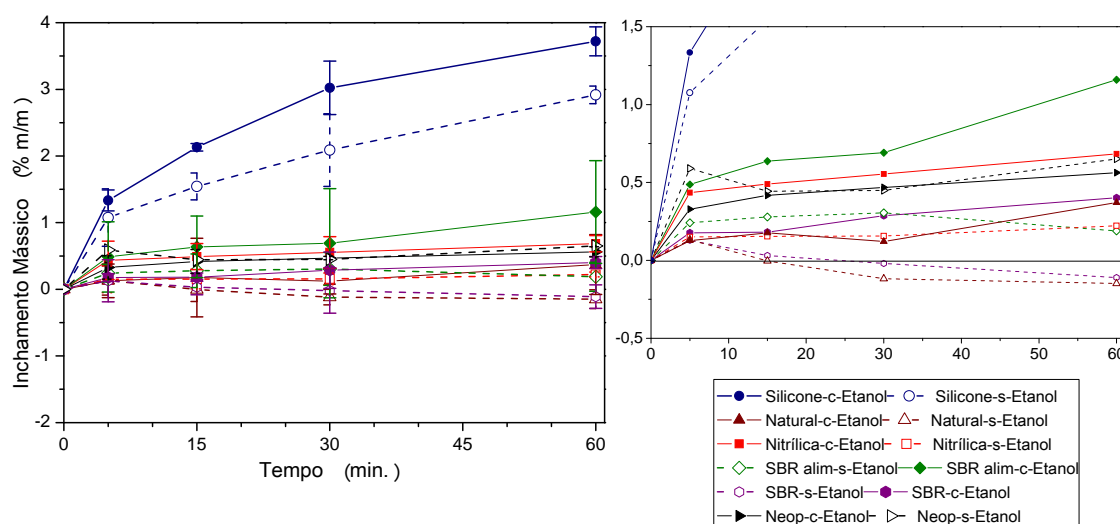


Figura 54. Perfis de inchamento mássico de diversas borrachas para exposição em etanol anidro, com e sem extração em acetona, a 25 ± 1 °C. À direita detalhe ampliado da mesma figura em escala menor e apenas com as médias experimentais.

Já para as borrachas sem a extração na Figura 54, inicialmente, no tempo de 5 min., ocorreu um ganho de massa mostrando haver uma absorção do etanol pelo elastômero, sendo que em seguida, para 15

min., houve uma perda de massa em relação ao tempo anterior. Esta situação é mais acentuada para as borrachas natural e SBR, onde se observou uma constante perda de massa até valores inferiores a massa inicial dos elastômeros. Isto demonstra que para estas borrachas o etanol está agindo como um solvente extrator de substâncias agregadas na matriz polimérica, da mesma forma como age a acetona.

Mesmo para a borracha de neoprene sem extração, que mostra uma variação positiva de massa até o tempo de 60 min., observa-se que houve uma variação negativa de massa quando se analisa após um tempo bastante longo onde se considera que o processo de absorção/dessorção não mais atua e o sistema atingiu o seu equilíbrio, como é o caso para o ponto retirado no 7º dia.

Esta variação negativa na Figura 54 indica um processo de extração das borrachas também com etanol. A variação positiva nos primeiros 5 minutos pode ser explicada pela penetração do etanol nos espaços vazios da matriz polimérica, para só então começar a ocorrer o processo de extração de substâncias dispersas no elastômero.

A Figura 55 faz um comparativo dos perfis de inchamento de dois tipos de SBR, um comum e preto utilizado em aplicações menos nobres como forração, apoio, revestimentos e um SBR alim. utilizado em meios em que haja contato com alimentos. Para os solventes tolueno, gasolina C e heptano a borracha SBR para fins alimentícios apresentou valores de inchamento maiores do que a borracha SBR comum.

Para a gasolina C, Figura 55-A, não houve grandes diferenças de inchamento entre os processos com e sem extração, para ambas as borrachas. Para o heptano, Figura 55-B, o SBR alimentício apresentou valores consideravelmente maiores do que o SBR comum, sendo que para aquele o processo sem extração mostrou maiores inchamentos. Para o SBR comum, os processos com e sem extração foram muito semelhantes em termos de inchamento com heptano.

Para o tolueno, Figura 55-D, para ambas as borrachas, os processos sem extração mostram maiores valores e inchamento do que os respectivos casos com extração. Para ambos os tipos de SBR, comum e alimentício, os inchamentos com tolueno apresentaram os maiores valores de incremento de massa, seguidos pelos inchamentos com gasolina C e com heptano, respectivamente. Logo, embora o SBR alimentício mostre maiores inchamentos com tolueno do que o SBR comum, esta borracha também apresenta uma variação de massa maior para o heptano, o que mostra que ambas são afetados de modo semelhante pelos solventes, mudando apenas a magnitude deste efeito.

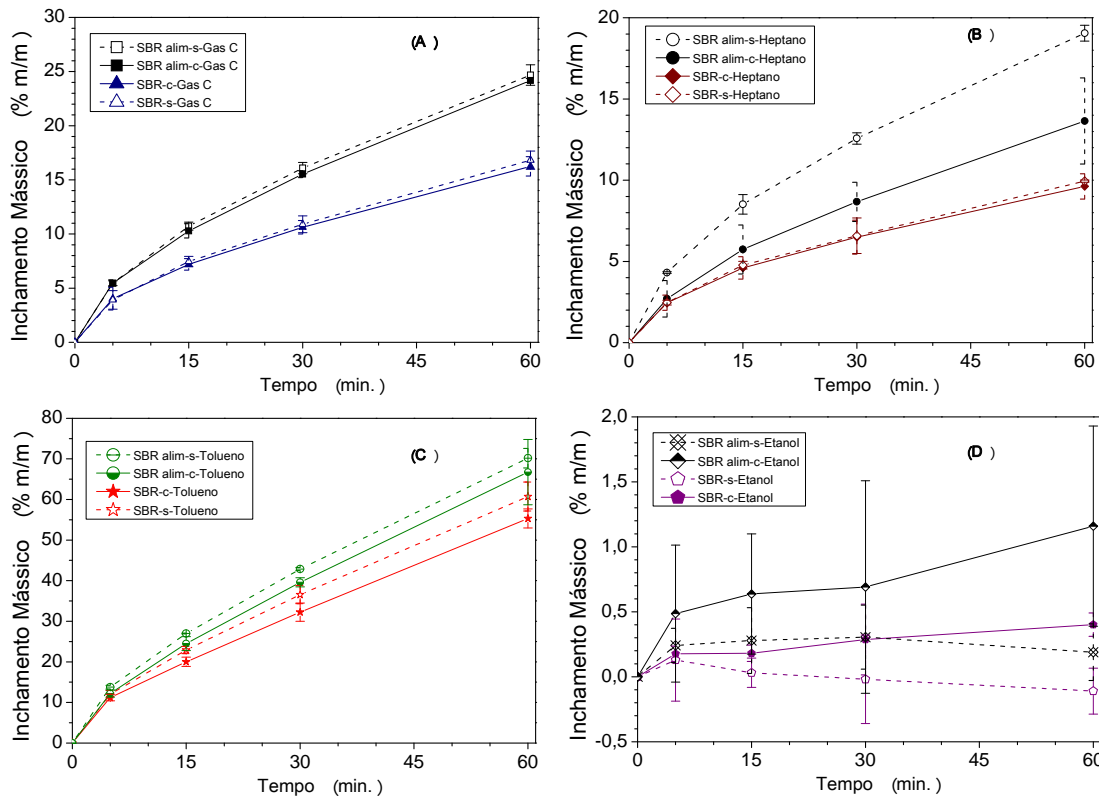


Figura 55. Perfis comparativos de inchamento de SBR comum e SBR alimentício para quatro solventes, com e sem extração em acetona, a temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$: A) Gasolina C; B) Heptano; C) Tolueno; D) Etanol.

A baixa absorção de etanol ocorre para ambas as borrachas SBR, para os casos com e sem extração prévia em acetona, sendo que há uma menor afinidade do SBR comum por este solvente, e esta característica torna o SBR comum um pouco mais atraente do que o SBR alimentício para fins de detecção de aromáticos em gasolina.

4.3.2 Análise Estatística

4.3.2.1 Análise de variância fatorial do planejamento experimental para diferentes tempos

A Tabela 45 mostra o teste F de análise de variância fatorial sobre os fatores borracha, solvente e extração para os tempos de 5 min., 15 min., 30 min., 60 min. e para o 7º dia de exposição das borrachas aos solventes.

Fazendo-se a análise de variância, com um nível de significância de 1%, verificou-se que todos os efeitos principais e suas interações

foram significativos, incluindo-se o efeito da constante, para todos os tempos testados. Esta tabela revela que os diferentes tipos de borracha e solventes, assim como o processo extrativo, afetam o inchamento mássico.

Lembrar que a ANOVA fatorial com fatores categóricos testa o efeito de diferentes tratamentos e seus níveis sobre a resposta e se existe uma relação linear entre eles, por isso a inclusão da constante como efeito significativa neste teste *F*. Verificou-se que a inclusão da intersecção, ou seja, do coeficiente linear no modelo, é importante para um bom ajuste da equação predita.

Embora não seja este o objetivo destas análises, um bom ajuste interfere na análise posterior de comparação de médias que utiliza a média quadrática residual para o cálculo dos intervalos de confiança em médias não ponderadas, obtendo-se assim resultados mais condizentes com a realidade observada.

A Tabela 44 mostra que os modelos lineares encontrados com seus efeitos principais e suas interações são significativos, apresentando elevados valores do coeficiente de correlação ajustado, sendo superior a 0,99 para todos os tempos.

Tabela 44. Teste da soma dos quadrados do modelo em relação à soma dos quadrados dos resíduos. Significância do modelo ajustado e coeficientes de correlação.

Incham. Mássico (%m/m)	R^2	R^2 ajust.	SS Modelo	GL Modelo	MS Modelo	SS Resid.	GL Resid.	MS Resid.	F	P
5 min.	0,99870	0,9980	6949,8	47	147,868	9,14021	96	0,095211	1553,07	0,00
15 min.	0,99940	0,9991	29551,6	47	628,757	18,53159	96	0,193037	3257,18	0,00
30 min.	0,99970	0,9996	63983,1	47	1361,342	16,30176	96	0,169810	8016,85	0,00
60 min.	0,99960	0,9995	122734,5	47	2611,372	44,58377	96	0,464414	5622,94	0,00
7º dia	0,99990	0,9999	322523,4	47	6862,199	24,09677	96	0,251008	27338,570	0,00

Tabela 45. Anova para as variáveis inchamento mássico em diferentes tempos, com um nível de significância de 1%.

<i>Resposta</i>	<i>Efeitos</i>	<i>GL</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Inchamento Mássico (%m/m) 5 min.	<i>Constante</i>	1	5509,451	5509,451	57865,99	0,000000
	<i>Borracha (A)</i>	5	3241,288	648,258	6808,68	0,000000
	<i>Extração (B)</i>	1	3,443	3,443	36,16	0,000000
	<i>Solvente (C)</i>	3	2552,780	850,927	8937,32	0,000000
	<i>A*B</i>	5	4,953	0,991	10,40	0,000000
	<i>A*C</i>	15	1136,247	75,750	795,60	0,000000
	<i>B*C</i>	3	5,838	1,946	20,44	0,000000
	<i>A*B*C</i>	15	5,268	0,351	3,69	0,000044
	<i>Erro</i>	96	9,140	0,095		
	<i>Total</i>	143	6958,958			
Inchamento Mássico (%m/m) 15 min.	<i>Efeitos</i>	<i>GL</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
	<i>Constante</i>	1	21171,74	21171,74	109676,9	0,000000
	<i>Borracha (A)</i>	5	14357,20	2871,44	14875,1	0,000000
	<i>Extração (B)</i>	1	22,93	22,93	118,8	0,000000
	<i>Solvente (C)</i>	3	9700,11	3233,37	16750,0	0,000000
	<i>A*B</i>	5	20,89	4,18	21,6	0,000000
	<i>A*C</i>	15	5386,08	359,07	1860,1	0,000000
	<i>B*C</i>	3	44,42	14,81	76,7	0,000000
	<i>A*B*C</i>	15	19,93	1,33	6,9	0,000000
	<i>Erro</i>	96	18,53	0,19		
<i>Total</i>	143	29570,09				
Inchamento Mássico (%m/m) 30 min.	<i>Efeitos</i>	<i>GL</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
	<i>Constante</i>	1	47086,84	47086,84	277291,3	0,000000
	<i>Borracha (A)</i>	5	28786,49	5757,30	33904,3	0,000000
	<i>Extração (B)</i>	1	63,27	63,27	372,6	0,000000
	<i>Solvente (C)</i>	3	23322,97	7774,32	45782,5	0,000000
	<i>A*B</i>	5	45,11	9,02	53,1	0,000000
	<i>A*C</i>	15	11580,26	772,02	4546,4	0,000000
	<i>B*C</i>	3	132,22	44,07	259,5	0,000000
	<i>A*B*C</i>	15	52,76	3,52	20,7	0,000000
	<i>Erro</i>	96	16,30	0,17		
<i>Total</i>	143	63999,37				
Inchamento Mássico (%m/m) 60 min.	<i>Efeitos</i>	<i>GL</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
	<i>Constante</i>	1	103475,6	103475,6	222808,9	0,000000
	<i>Borracha (A)</i>	5	41854,1	8370,8	18024,5	0,000000
	<i>Extração (B)</i>	1	111,2	111,2	239,5	0,000000
	<i>Solvente (C)</i>	3	60140,6	20046,9	43166,0	0,000000
	<i>A*B</i>	5	78,4	15,7	33,8	0,000000
	<i>A*C</i>	15	20264,3	1351,0	2908,9	0,000000
	<i>B*C</i>	3	186,8	62,3	134,1	0,000000
	<i>A*B*C</i>	15	98,9	6,6	14,2	0,000000
	<i>Erro</i>	96	44,6	0,5		
<i>Total</i>	143	122779,0				

	<i>Efeitos</i>	<i>GL</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Inchamento Mássico (%m/m) 7º dia	Constante	1	337346,2	337346,2	1343966	0,000000
	Borracha (A)	5	64152,9	12830,6	51116	0,000000
	Extração (B)	1	2731,5	2731,5	10882	0,000000
	Solvente (C)	3	206163,6	68721,2	273781	0,000000
	A*B	5	943,3	188,7	752	0,000000
	A*C	15	47174,2	3144,9	12529	0,000000
	B*C	3	345,2	115,1	458	0,000000
	A*B*C	15	1012,7	67,5	269	0,000000
	Erro	96	24,1	0,3		
	Total	143	322547,5			

4.3.2.2 Gráficos de Médias

Serão apresentados a seguir vários gráficos que mostram o efeito médio das variáveis borracha, extração e solvente e das interações destas sobre o inchamento mássico, usando-se um intervalo de 95% de confiança.

Para melhor analisar os efeitos de diferentes médias serão feitos vários testes de comparação de médias através do teste e Tukey, a um nível de significância de 5%.

O teste de comparação múltipla de médias de Tukey usa o MSE-quadrado médio residual obtido da tabela Anova, Tabela 45, para obter os intervalos de confiança das diferenças entre médias. A média não ponderada também utiliza os valores do MSE da Tabela 45 para o cálculo dos intervalos de confiança que são apresentados nas figuras de efeitos médios e de interações de efeitos, desta forma, a análise dos dados pode ser feita simultaneamente através das figuras de médias ou das tabelas dos testes de Tukey.

Um fator importante a se ater nas análises que se seguem é o tempo em que as medidas estão sendo tomadas. Em tempos curtos como 5 min., algumas borrachas se comportam de modo muito semelhante quando no mesmo solvente, e à medida que o tempo avança as diferenças entre elas se tornam mais evidentes e distintas.

Logo, a primeira pergunta a se responder é: em qual tempo serão feitas as medidas de massa. Desta resposta dependem as escolhas que serão feitas a respeito de com qual polímero se trabalhará. Ao se analisar os dados anteriores, observa-se que um tempo compreendido entre 15 e 30 min. seria mais adequado para as medidas de variação de massa com o intuito de se detectar adulterações em gasolina C, pois, como apresentado anteriormente, o inchamento aumenta gradualmente com o avanço do tempo.

Desta forma, a diferença de massa observada entre uma borracha exposta a uma gasolina boa e outra imersa em uma gasolina adulterada é consideravelmente maior, o que facilita a comparação entre estas duas medidas e a comprovação da adulteração sem que seja preciso um equipamento de grande precisão para tomada das medidas de variação.

1. Análise do Efeito do Solvente

A Figura 56 mostra um gráfico dos valores médios de inchamento com diferentes solventes, e diferentes tempos, usando médias não ponderadas para o cálculo dos intervalos de confiança.

Na Figura 56 observa-se que para todos os solventes, o aumento do tempo eleva os valores médios de inchamento devido à absorção contínua do solvente, ou seja, quanto maior o tempo, maiores são as diferenças entre os efeitos médios que cada solvente provoca no inchamento das borrachas. O solvente etanol apresentou os menores valores médios de inchamento, sendo que o aumento do tempo eleva apenas levemente a média da alteração de massa observada, sendo os valores médios inferiores a 1% em massa.

O solvente tolueno provocou as maiores médias de inchamento mássico, em todos os tempos analisados. O solvente heptano provocou, na média, efeitos um pouco inferiores aos da gasolina C.

Um teste de Tukey de comparação múltipla de médias foi realizado com os dados da Figura 56, e é apresentado na Tabela 46, de onde se pode verificar que, em cada tempo analisado, todos os solventes produzem inchamentos médios diferentes uns dos outros.

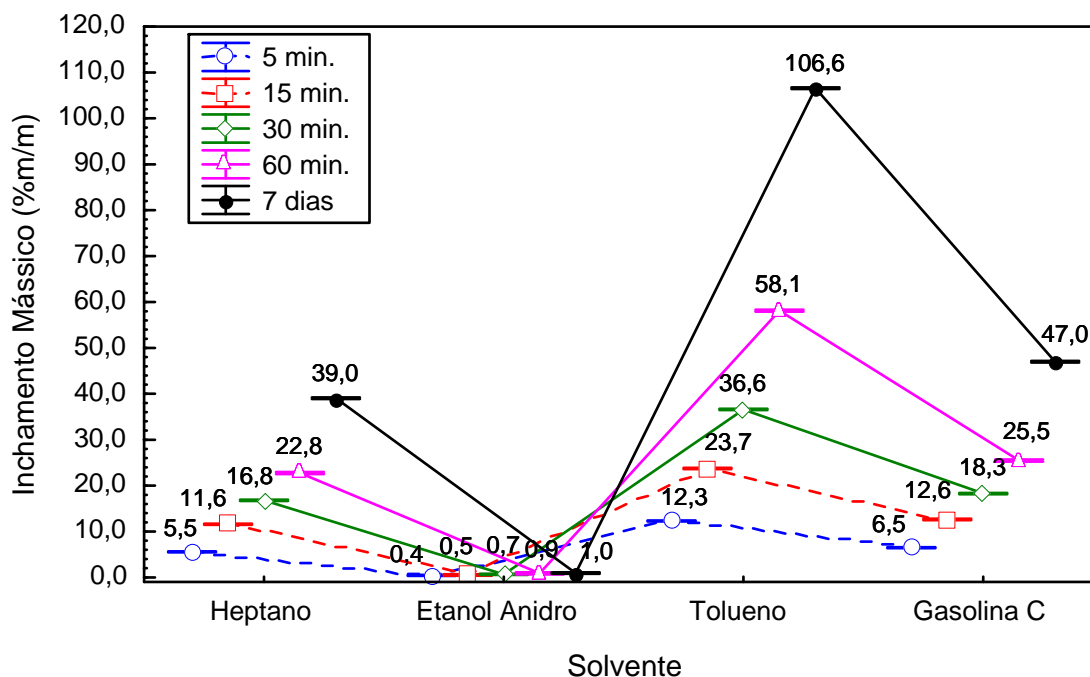


Figura 56. Gráfico do efeito dos níveis da variável solvente para diferentes tempos. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.

Tabela 46. Teste de Tukey para comparação múltipla de médias do inchaço mássico de diferentes solventes, para um nível de significância de 5%.

Tempo	Solvente	Inch. Mássico Médio (%m/m)	1	2	3	4
5 min.	Etanol Anidro	0,4340	****			
	Heptano	5,5479		****		
	Gasolina C	6,4633			****	
	Tolueno	12,2967				****
15 min.	Etanol Anidro	0,5402	****			
	Heptano	11,5926		****		
	Gasolina C	12,6382			****	
	Tolueno	23,7307				****
30 min.	Etanol Anidro	0,6672	****			
	Heptano	16,7959		****		
	Gasolina C	18,2690			****	
	Tolueno	36,5995				****
60 min.	Etanol Anidro	0,8851	****			
	Heptano	22,7525		****		
	Gasolina C	25,4694			****	
	Tolueno	58,1184				****
7 dias	Etanol Anidro	0,9592	****			
	Heptano	39,0495		****		
	Gasolina C	47,0006			****	
	Tolueno	106,5957				****

2. Análise do Efeito das Borrachas

A Figura 57 mostra um gráfico dos valores médios de inchamento de cada borracha para diferentes tempos, usando médias não ponderadas para o cálculo dos intervalos de confiança, o qual é calculado com base no termo de erro da tabela Anova.

Esta figura fornece informações gerais sobre o inchamento médio de cada borracha, quais mostram as maiores e menores variações de massa, mas não proporciona nenhum dado a respeito da afinidade específica de cada elastômero por um determinado solvente.

A borracha de silicone apresenta os maiores valores médios de ganho de massa para todos os tempos, apresentando um inchamento de 82% após 7 dias. Para todas as borrachas, o aumento do tempo eleva o inchamento médio observado.

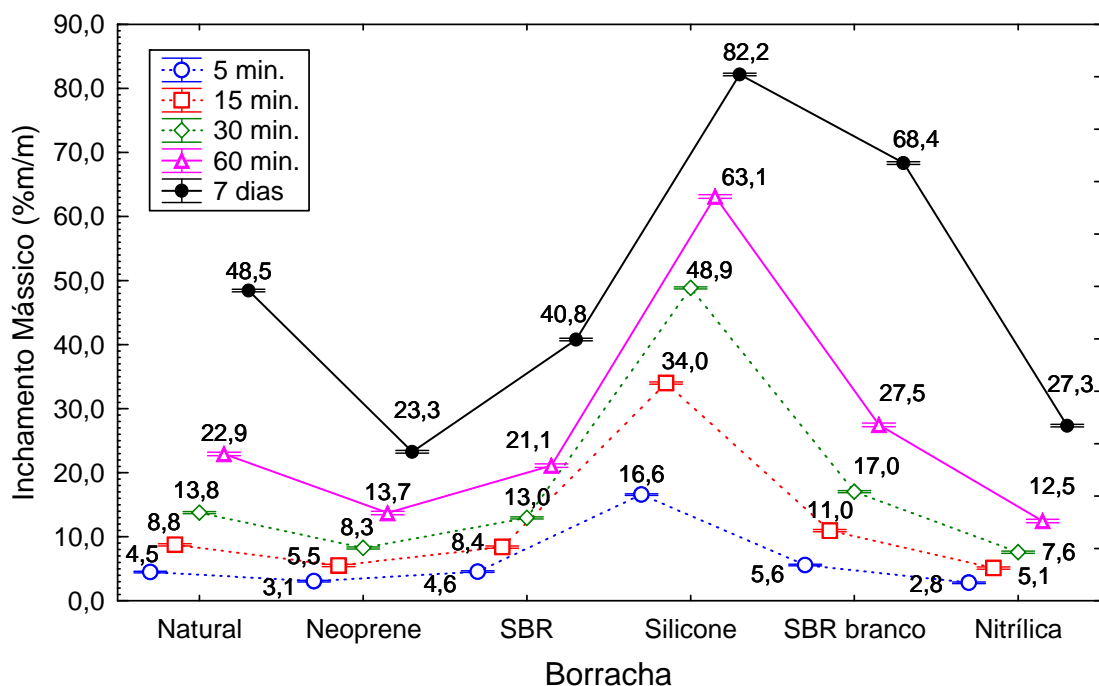


Figura 57. Gráfico do efeito dos níveis da variável borracha para diferentes tempos. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.

Em 5 min., na Figura 57, com exceção do silicone, todas as outras borrachas mostram um incremento de massa muito próximo em termos médios, mas com o passar do tempo tornam-se evidentes as diferenças entre elas. As borrachas de neoprene e nitrílica mostram inchamentos médios semelhantes, principalmente nos primeiros 30 min., sendo que o neoprene apresentou o menor valor de inchamento após 7 dias entre

todas as borrachas. A borracha SBR alim. mostrou uma elevada variação de massa entre os períodos de 60 min. e 7 dias.

Estas observações foram feitas com base nos valores médios absolutos observados, entretanto, para fazer afirmações sobre quais médias são realmente diferentes, deve-se realizar um teste estatístico de comparação de médias.

Na Tabela 47 serão mostrados testes de Tukey para grupos homogêneos com um nível de significância de 5% para os dados da Figura 57.

Nos primeiros 5 min. observam-se quatro grupos homogêneos, onde a borracha nitrílica e a neoprene pertencem a um único grupo com a menor média. Quando isso acontece neste tipo de teste, aceita-se a hipótese de que estas duas médias são iguais, ou que pelo menos não há dados suficientes para se dizer o contrário.

Ainda para 5 min., tem-se o segundo grupo de médias estatisticamente diferentes contendo as borrachas natural e SBR. No terceiro e quarto grupos de médias, tem-se o SBR alim. e o silicone, respectivamente.

Para 15 min. observa-se a existência de 5 grupos diferentes, com as borrachas nitrílica e neoprene não mais pertencendo ao mesmo grupo, apenas o SBR e a natural continuam em um mesmo grupo. A partir dos 30 min. verifica-se que todas as médias são diferentes entre si, e o teste de Tukey retorna 6 grupos diferentes.

Tabela 47. Teste de Tukey para comparação múltipla de médias do inchamento mássico de diferentes borrachas, para um nível de significância de 5%.

Tempo	Borracha	Inchamento Mássico Médio (%m/m)	1	2	3	4	5	6
5 min.	Nitrílica	2,8206	****					
	Neoprene	3,0761	****					
	Natural	4,5004		****				
	SBR	4,5515		****				
	SBR alim.	5,5775			****			
	Silicone	16,5867				****		
15 min.	Nitrílica	5,1152		****				
	Neoprene	5,5216			****			
	SBR	8,3960	****					
	Natural	8,7541	****					
	SBR alim.	10,9582				****		
	Silicone	34,0075					****	
30 min.	Nitrílica	7,5990	****					
	Neoprene	8,2662		****				
	SBR	12,9582			****			
	Natural	13,7746				****		
	SBR alim.	17,0392					****	
	Silicone	48,8603						****
60 min.	Nitrílica	12,4653	****					
	Neoprene	13,7202		****				
	SBR	21,1194			****			
	Natural	22,9307				****		
	SBR alim.	27,4756					****	
	Silicone	63,1271						****
7 dias	Neoprene	23,2684	****					
	Nitrílica	27,3446		****				
	SBR	40,7886			****			
	Natural	48,4540				****		
	SBR alim.	68,3642					****	
	Silicone	82,1876						****

3. Análise do efeito da interação borracha e solvente

Na Figura 58 é apresentado um gráfico de efeitos médios de interação entre borrachas e solvente, com diferentes tempos usando médias não ponderadas para o cálculo dos intervalos de confiança. Desta

figura, pode-se ver o efeito médio que cada tipo de solvente produz em diferentes borrachas, entretanto, sem levar em consideração aqui variações devido ao processo de extração. A análise desta figura permite identificar grupos de borrachas que tem variações de massa semelhantes com um determinado solvente.

A Figura 58 ressalta os valores calculados das médias de inchamento apenas para o 7º dia, próximo as suas respectivas médias, por uma questão de tornar a figura mais limpa. As diferenças entre as médias apresentadas na Figura 58 são testadas segundo o teste de Tukey e apresentadas nas Tabelas 48 a 52.

Na análise da Figura 58 verifica-se que algumas borrachas mostram efeitos semelhantes sobre o inchamento com um tipo de solvente e outras são diferentes, mostrando variados graus de afinidade pelo solvente.

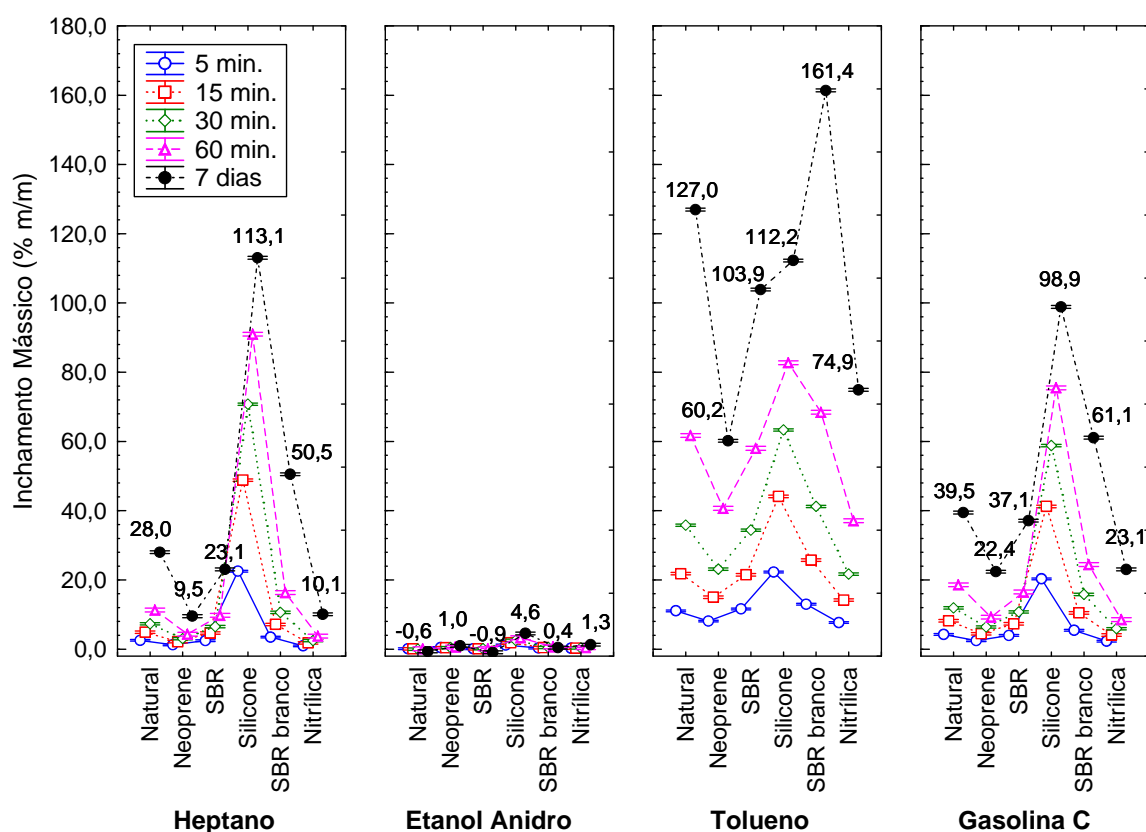


Figura 58. Gráfico da interação de efeitos entre borracha e solvente para diferentes tempos. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.

Em um exame geral, verifica-se que, com exceção do silicone, a variação de massa das demais borrachas com gasolina e heptano é pequena quando comparada ao apresentado com o tolueno. Na análise

para o etanol, apenas a borracha de silicone forneceu médias de inchamento em um grupo distinto das demais borrachas até o tempo de 60 min., conforme análise das Tabelas 48 a 51.

Em se tratando de gasolina *C*, o efeito médio das borrachas SBR e natural são semelhantes estatisticamente para os tempos de 5 e 15 min. A partir dos 30 minutos até o 7º dia a borracha natural provoca um inchamento maior que a SBR com a gasolina *C*. Para o heptano, as borrachas SBR e natural produzem efeitos médios semelhantes nos tempos de 5, 15 e 30 min.

A partir dos 60 min. a borracha natural fornece médias maiores que a SBR com heptano. Com tolueno, as médias destas duas borrachas são semelhantes até o tempo de 15 min., e a partir dos 30 min. a borracha natural incha mais em contato com o tolueno do que a SBR.

As borrachas nitrílica e neoprene apresentaram efeitos semelhantes sobre o inchamento, tanto para gasolina *C* quanto para o heptano, para todos os tempos incluindo o 7º dia. Observa-se que a variação média de massa, em cada tempo, para as borrachas nitrílica e neoprene é bem pequena com heptano, mostrando valores um pouco maiores com a gasolina *C*, embora também pequenos. Este comportamento demonstra dentre o conjunto de 6 tipos de borrachas testadas, a nitrílica e o neoprene possuem as menores afinidades por heptano. Com tolueno, estas duas borrachas mostram efeitos semelhantes para os tempos de 5 e 15 min.; aos 30 e 60 minutos o neoprene mostra efeitos significativamente diferentes e maiores dos da borracha nitrílica.

Excetuando o caso com etanol onde as médias são semelhantes até 60 min., para os demais solventes a borracha SBR alim. mostra médias de inchamento estatisticamente maiores do que o SBR preto em todos os tempos.

O tolueno provoca as maiores amplitudes de variação de massa com o passar do tempo, para todas as borrachas. Com este solvente, o silicone apresenta as maiores médias nos primeiros 60 min., entretanto, após 7 dias de exposição ao solvente, as borrachas natural e SBR alim. superam consideravelmente o inchamento do silicone.

A Figura 59 apresenta apenas o gráfico dos efeitos médios de interação entre borrachas com o solvente etanol anidro, gráfico extraído e ampliado da Figura 58, onde por questões de escala não foi possível visualizar as variações médias de inchamento mássico com este solvente. Vê-se que o aumento do tempo leva a uma variação média de massa negativa das borrachas natural e SBR com etanol anidro após 7 dias. Neste mesmo tempo, as borrachas de neoprene e nitrílica

apresentaram uma variação média positiva em torno de 1% em massa. O SBR alim. mostrou pequenas variações positivas em todos os tempos.

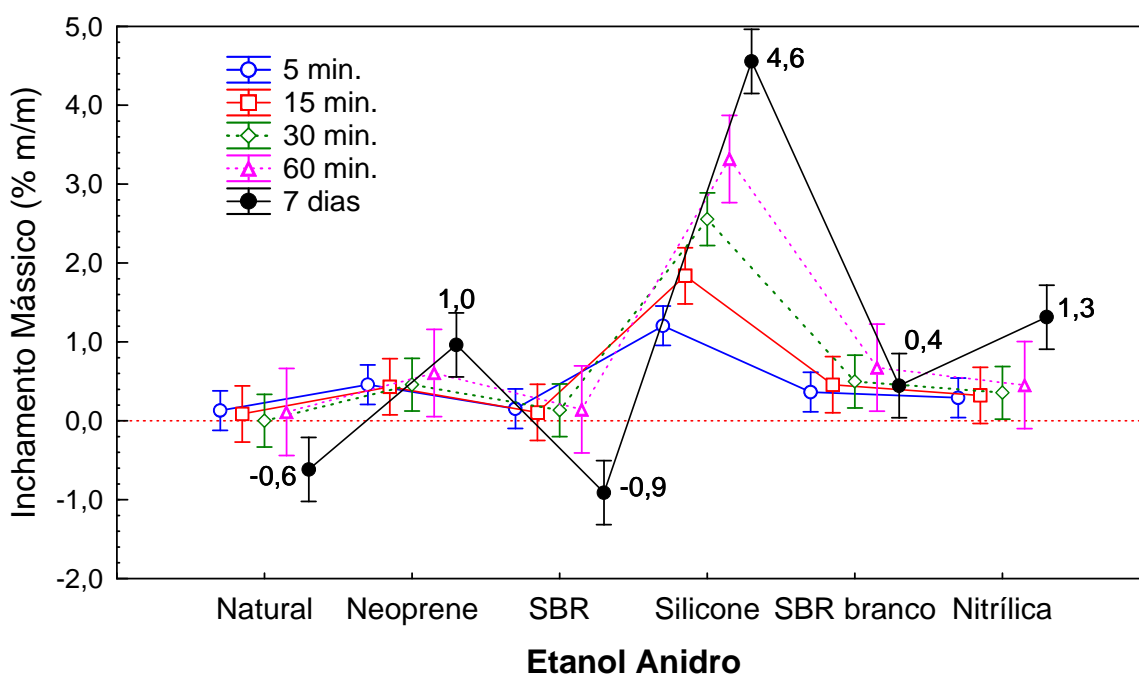


Figura 59. Gráfico da interação de efeitos entre borracha e etanol anidro para diferentes tempos. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.

O silicone, na Figura 59, mostrou variações médias positivas e mais pronunciadas entre todas as borrachas com etanol para todos os tempos, chegando ao valor positivo de 4,6% em massa após 7 dias. Para as demais borrachas, as variações foram em média muito pequenas e próximas de zero para os primeiros 60 min.

Na Figura 60 também são mostrados os efeitos de interação borracha e solventes, mas agora com uma classificação por tipo de borracha, mostrando os efeitos médios de cada tipo de solvente.

Algo interessante de se observar na Figura 60 é o feito dos solventes para a borracha de silicone, onde se vê que os efeitos médios do heptano com o tempo são maiores que os efeitos médios do tolueno, e da gasolina C, nesta ordem decrescente. Aqui se pode ver novamente, mais uma comprovação de que esta borracha possui uma maior afinidade por heptano, um alifático, do que por tolueno, um aromático, e este comportamento não foi observado em nenhuma outra borracha testada. Apenas nos primeiros 5 min., a diferença entre o inchamento médio com heptano e tolueno são muito semelhantes.

A observação do comportamento desta borracha nos indica que um tempo superior a 5 min. seria mais adequado quando da sua utilização como meio de detecção de adulteração de gasolina, neste caso, um tempo compreendido entre 15 min. e 30 min. é mais adequado devido à maior amplitude de diferença entre o inchamento com etanol e com os outros solventes.

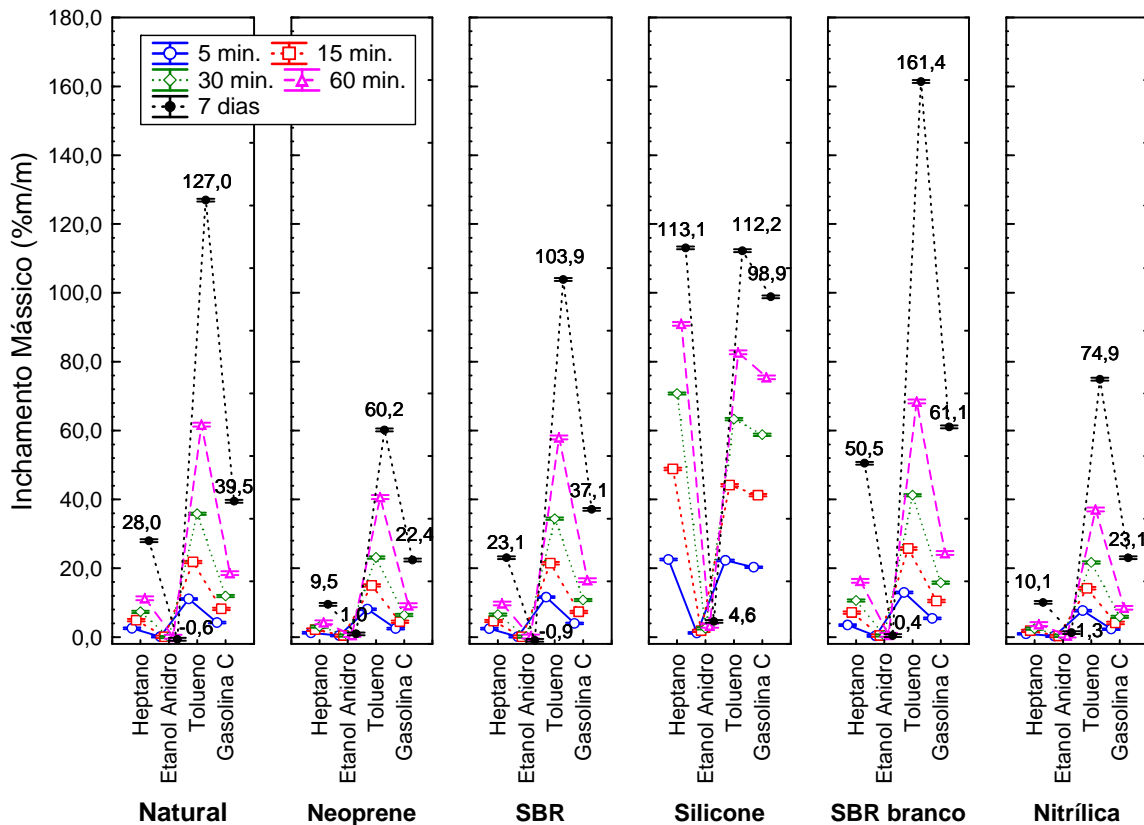


Figura 60. Gráfico da interação de efeitos entre borracha e solvente para diferentes tempos. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.

Tabela 48. Teste de Tukey para comparação múltipla de médias do inchamento mássico de diferentes borrachas e solventes para 5 min., para um nível de significância de 5%.

Borracha	Solvente	Inch. Mássico Médio (%m/m)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Silicone		1,20526			****									
SBR alim.		0,36422	****	****										
SBR	Etanol	0,15265	****											
Nitrílica	Anidro	0,29265	****	****										
Neoprene		0,45933	****	****										
Natural		0,12994	****											
Silicone		20,30776											****	
SBR alim.		5,45030							****					
SBR	Gasolina	3,96918					****	****						
Nitrílica	C	2,32776				****								
Neoprene		2,47824				****								
Natural		4,24644						****						
Silicone		22,54938												****
SBR Alim.		3,50786					****							
SBR		2,45740				****								
Nitrílica	Heptano	0,95748		****	****									
Neoprene		1,25485			****									
Natural		2,56025				****								
Silicone		22,28421												****
SBR Alim.		12,98777										****		
SBR		11,62684									****			
Nitrílica	Tolueno	7,70462							****					
Neoprene		8,11212							****					
Natural		11,06483									****			

Conforme a Figura 58, observou-se que as menores afinidades por heptano até 30 min. são apresentados pelas borrachas nitrílica e neoprene, seguida pelo SBR e natural, SBR alim. e silicone, sendo que a afinidade por heptano pode ser representada pela ordem:

Afinidade por heptano em 30 min.:

Nitrílica = neoprene <SBR = natural <SBR alim. < silicone

Em relação à afinidade por gasolina C a mesma ordem de afinidades e agrupamentos observados para o heptano se mantém:

Afinidade por gas. C em 30 min.

Nitrílica = neoprene <SBR = natural <SBR alim. < silicone

Em relação à afinidade por tolueno a mesma ordem se mantém, porem em 30 min. todos os solventes apresentam médias distintas como mostrado abaixo:

Afinidade por tolueno em 30 min.

Nitrílica < neoprene < SBR < natural < SBR alim. < silicone

Com exceção do silicone, verificou-se que as demais borrachas possuem a seguinte ordem crescente de afinidade pelos solventes:

Etanol anidro < heptano < gasolina C < tolueno

Para o silicone, observou que a ordem crescente de afinidade pelos solventes era:

Etanol anidro <<<< gasolina C < = tolueno < =heptano

Logo, pode-se constatar que as borrachas natural, SBR, nitrílica, neoprene e SBR alim. mostram ambas capacidade de detectar a adição de solventes aromáticos a gasolina C. Já o silicone mostra uma boa capacidade de detectar a adição em excesso de etanol ao combustível. Verificou-se também que existem algumas borrachas que possuem um comportamento de inchamento muito semelhante, não havendo diferenças significativas no inchamento entre os elementos de cada grupo para tempos curtos. Estes grupos são: neoprene e nitrílica, SBR e natural. Logo, a escolha por um dos elementos de cada grupo deve levar em conta primeiro a disponibilidade do material e o custo de aquisição.

4. Análise do Efeito da Extração:

A Figura 61 mostra um gráfico dos valores médios de inchamento para borrachas submetidas ou não a processos prévios de extração em acetona, para diferentes tempos, usando médias não ponderadas para o cálculo dos intervalos de confiança.

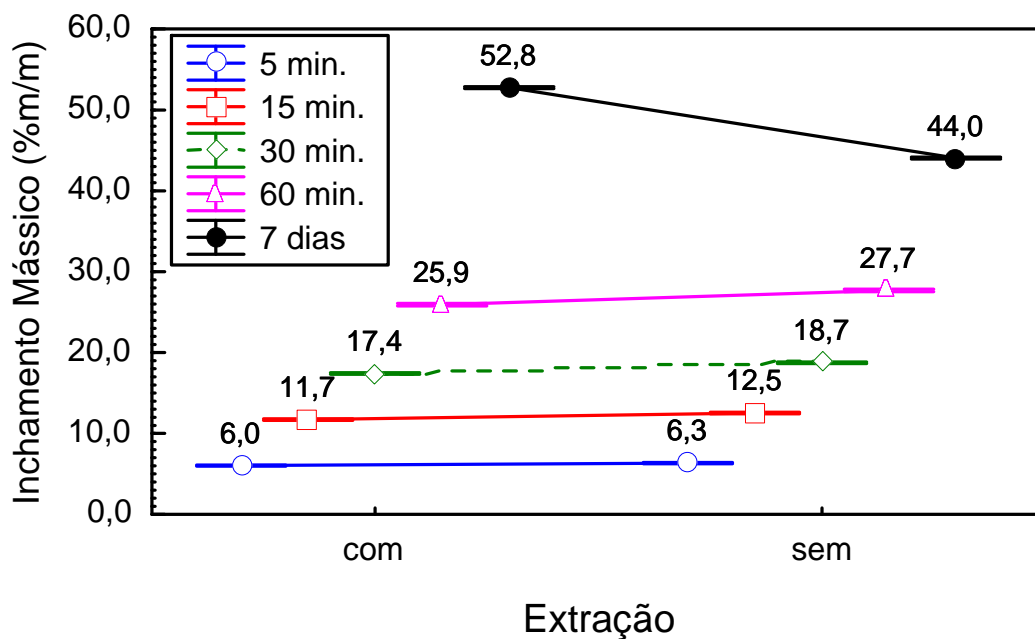


Figura 61. Gráfico do efeito dos níveis da variável extração para diferentes tempos. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.

Em geral, na Figura 61 há apenas uma pequena diferença entre os valores médios de inchamento apresentados entre borrachas extraídas e não extraídas, principalmente nos primeiros 5 min. onde esta diferença é bem pequena. Apesar de serem pequenas, estas diferenças são todas estatisticamente significativas a um nível de significância de 5%, como pode ser observado na Tabela 53 que mostra o teste de Tukey para os dados da Figura 61.

Nota-se que a pequena diferença observada entre estas duas condições, na média, mostra uma tendência de se obter valores um pouco maiores de inchamentos mássicos sem a aplicação da extração. Este comportamento é observado até os primeiros 60 minutos, com um aumento gradual das médias com o avanço do tempo.

Tabela 53. Teste de Tukey para comparação múltipla de médias do inchamento mássico com e sem extração prévia em acetona para diferentes tempos, e um nível de significância de 5%.

Tempo	Extração	Inch. Mássico Médio (%m/m)	1	2
<i>5 min.</i>	com	6,0308	****	
	sem	6,3401		****
<i>15 min.</i>	com	11,7264	****	
	sem	12,5245		****
<i>30 min.</i>	com	17,4201	****	
	sem	18,7457		****
<i>60 min.</i>	com	25,9274	****	
	sem	27,6853		****
<i>7 dias</i>	sem	44,0460	****	
	com	52,7566		****

No tempo de 7 dias, na condição a partir da qual se acredita que não deve haver mais alterações significativas de massa devido à absorção de solvente, nota-se uma inversão do comportamento observado na primeira hora de inchamento. Neste tempo, o processo com extração supera consideravelmente o incremento de massa apresentado pelas borrachas sem extração. Logo, pode-se concluir que inicialmente, o inchamento ocorre em média mais rápido com borrachas sem extração prévia em acetona.

Uma possível explicação para estes comportamentos está no fato de que as borrachas após passarem pelo processo de extração em acetona tornam-se rígidas e diminuem de tamanho. Isto reduz o volume de vazios na rede polimérica, e por conseqüência da redução do tamanho têm-se uma diminuição no tamanho dos poros do elastômero e isto torna a difusão do solvente para dentro do polímero mais difícil. Em contrapartida, pela diminuição de substâncias preenchendo os volumes vazios da rede polimérica, tem-se uma maior capacidade de absorção do polímero, mas esta capacidade apenas se expressa após períodos de tempo mais longos do que 60 minutos.

Vale lembrar que a Figura 61 mostra valores médios obtidos para todas as borrachas e para todos os solventes. Casos particulares podem apresentar comportamentos variados. Desta forma, o comportamento de cada tipo de borracha frente à extração deve ser analisado antes de se chegar a conclusões mais específicas.

Tratar-se-á em seguida de verificar a relação entre os valores de inchamento mássico de cada borracha para cada solvente nas duas situações: com e sem extração.

O objetivo final destas análises é decidir pela realização ou não da extração para cada borracha, de acordo com o comportamento dela nos diferentes solventes.

Esta decisão está apoiada na busca pelo aumento da afinidade de uma borracha por um tipo específico de solvente e também pelo aumento da precisão do método proposto nesta tese: a detecção, identificação e quantificação de solventes adulterantes em gasolina.

Para isso, é preciso verificar em qual situação, com ou sem extração, tem-se um aumento do inchamento com um determinado solvente, e qual situação fornece maior precisão ao método.

5. Análise do Efeito da Interação Borracha e Extração:

A Figura 62 mostra um gráfico de efeitos médios de interação entre borrachas e extração, com diferentes tempos usando médias não ponderadas para o cálculo dos intervalos de confiança. Nesta figura serão analisados os efeitos médios do processo de extração por tipo de borracha.

O comportamento geral sobre a influência da extração sobre o inchamento médio observado na Figura 61 é agora analisado de forma um pouco mais particular através de médias para cada tipo de borracha. Na Figura 61 observou-se que, em geral, o inchamento médio é maior para peças de borrachas que não sofreram extração.

Ao se analisar a Figura 62 verifica-se que este comportamento é observado, de uma forma geral, para as borrachas natural, neoprene, SBR, SBR alim. e nitrílica. Estas borrachas apresentam comportamentos qualitativos médios semelhantes em relação à variável extração. Inicialmente, a diferença entre os níveis com e sem extração é numericamente mínima.

Com o aumento do tempo, os valores de inchamento médios observados aumentam e a diferença entre os níveis da variável extração se acentua na direção de se obter um maior inchamento mássico médio para borrachas que não sofreram extração. Em seguida, após 7 dias, o comportamento se modifica e as borrachas com extração fornecem em média maiores valores de ganho de massa.

A Tabela 54 apresenta o teste de Tukey para os dados apresentados na Figura 62.

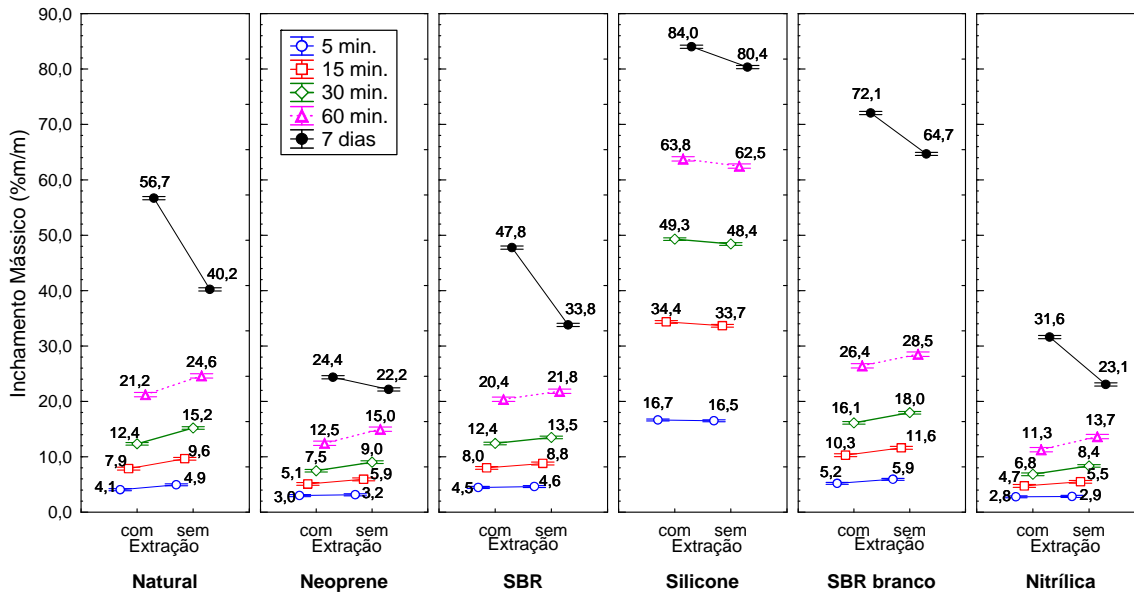


Figura 62. Gráfico da interação de efeitos entre borracha e extração para diferentes tempos. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.

Análise para o Silicone

A borracha de silicone mostra um comportamento oposto ao observado para as demais borrachas, na média que, na Figura 62, os maiores valores médios de inchamento são observados para peças que passaram pelo processo de extração e este comportamento é comprovado pelo teste de Tukey da Tabela 54.

Nos primeiros 5 min., entretanto, não houve diferenças estatisticamente significantes entre os valores médios de incremento de massa obtidos com ou sem a extração. A partir dos 15 min. até o 7º dia, para a borracha de silicone, o inchamento médio deste polímero é maior quando se aplica o processo extrativo em acetona, como se pode observar na Figura 62 e constatar na Tabela 54.

Nota-se também, que embora a extração produza médias maiores, a diferença entre elas nos primeiros 60 minutos é pequena, apenas cerca de 1% em média maior.

Deve-se salientar que este é um comportamento médio que não reflete situações particulares com um solvente em específico. Verifica-se aqui, novamente, que as médias obtidas com silicone não coincidem com nenhuma outra média na Tabela 54 e que esta borracha mostra os maiores inchamentos médios observados.

Analisando agora a Figura 63, onde são apresentadas as médias dos efeitos de interação entre solventes e processo de extração sobre o inchamento da borracha de silicone, verifica-se que para o todos os quatro solventes, o processo com extração prévia em acetona fornece médias de inchamento com silicone ligeiramente maiores do que quando não se utiliza este processo. Entretanto, a variação observada é muito pequena para o heptano, tolueno e gasolina C até os primeiros 60 min.

Uma diferença um pouco maior de inchamento é observada para o silicone, com o solvente etanol anidro, com extração quando comparada ao caso sem este processo, mas mesmo assim, as médias obtidas não diferem muito umas das outras, a não ser no 7º dia.

Desta forma, conclui-se que a realização de um processo prévio de extração em acetona não se justifica para a borracha de silicone, pois o ganho que se obtém com o aumento do inchamento com os quatro solventes é muito pequeno, principalmente com o etanol, não compensando assim o tempo e nem o solvente acetona gastos para a realização do processo de extração.

Além disso, pelo comportamento do silicone observado em relação ao inchamento com etanol ser extremo ao apresentado pelos solventes heptano, gasolina C e tolueno, o uso desta borracha como um

meio de detecção de excesso de etanol na gasolina será estudado no próximo capítulo a fim de verificar a sua utilidade e precisão.

Também se conclui que, devido ao inchamento com heptano, tolueno e gasolina C serem quantitativamente muito próximos, a borracha de silicone será capaz de detectar apenas adições em excesso de etanol anidro a gasolina C, mas não vai poder indicar uma diluição da gasolina devido à adição de qualquer outro solvente, alifático ou aromático.

Análise para as borrachas neoprene e nitrílica

Ao se analisar a Figura 62 verifica-se que as diferenças significativas entre médias através do teste de Tukey na Tabela 54, verifica-se que nos primeiros 5 min. as médias das borrachas neoprene e nitrílica são estatisticamente semelhantes, e não há diferenças entre os casos com e sem extração para ambas. Para todos os tempos, as borrachas de neoprene e nitrílica fornecem as menores médias de inchamento entre todas as outras borrachas.

A partir dos 15 min. começam a ocorrer algumas diferenciações de comportamento em relação à extração na Figura 62. Aos 15 min. há diferenças estatisticamente significativas entre os processos com e sem extração das borrachas nitrílica e neoprene, sendo que as médias sem extração são um pouco maiores do que os respectivos casos com a extração. Mesmo com evidências estatísticas da diferença entre as médias, vê-se que a diferença numérica média observada entre estas duas borrachas é muito pequena.

A partir dos 30 min., as médias dos efeitos da extração são diferentes entre si para as duas borrachas, e as médias dos efeitos das duas também não se confundem mais, sendo a média do neoprene sem extração maior que a média da nitrílica sem extração, e a média do neoprene com extração maior que da nitrílica com extração, nesta ordem. A borracha nitrílica com extração forneceu as menores médias de inchamento para os primeiros 60 minutos.

Na análise do teste de Tukey das Tabelas 55 a 59, verifica-se que não há diferenças significativas entre os processos com e sem extração com o etanol até o tempo de 60 min., tanto para o neoprene quanto para a nitrílica, dados os largos intervalos de confiança em relação à escala, como observado nas Figura 64-A e Figura 65-A. Verifica-se também que estas duas borrachas têm uma baixa afinidade pelo etanol, em comparação ao efeito produzido pelo tolueno sobre o inchamento. A afinidade por heptano também é baixa para ambas.

As Figuras 64 a 65 mostram que os inchamentos das borrachas neoprene e nitrílica com heptano e com gasolina *C* são pequenos, e que a diferença entre as médias para estes dois solventes é numericamente muito próxima. Esta proximidade indica que estas duas borrachas não são indicadas para a detecção da diluição da gasolina *C* com alifáticos ou oxigenados, apenas mostram boa capacidade na detecção de aromáticos.

Para ambas as borrachas, não há diferenças estatisticamente significativas entre os inchamentos com e sem extração, para os solventes heptano e gasolina *C* até o tempo de 60 minutos. Entretanto, com o tolueno, as médias são comprovadamente diferentes em ambos os casos com as duas borrachas, sendo que os inchamentos são maiores sem a aplicação da extração com o tolueno.

Um maior distanciamento das médias para heptano e tolueno provocado pelo acréscimo no inchamento devido a não extração melhora a precisão deste método na detecção de solventes aromáticos na gasolina, pois a amplitude de variação disponível é maior.

Desta forma, para as borrachas nitrílica e neoprene, segundo as análises anteriores, recomenda-se a não utilização da extração em acetona devido ao inchamento com tolueno ser maior neste caso.

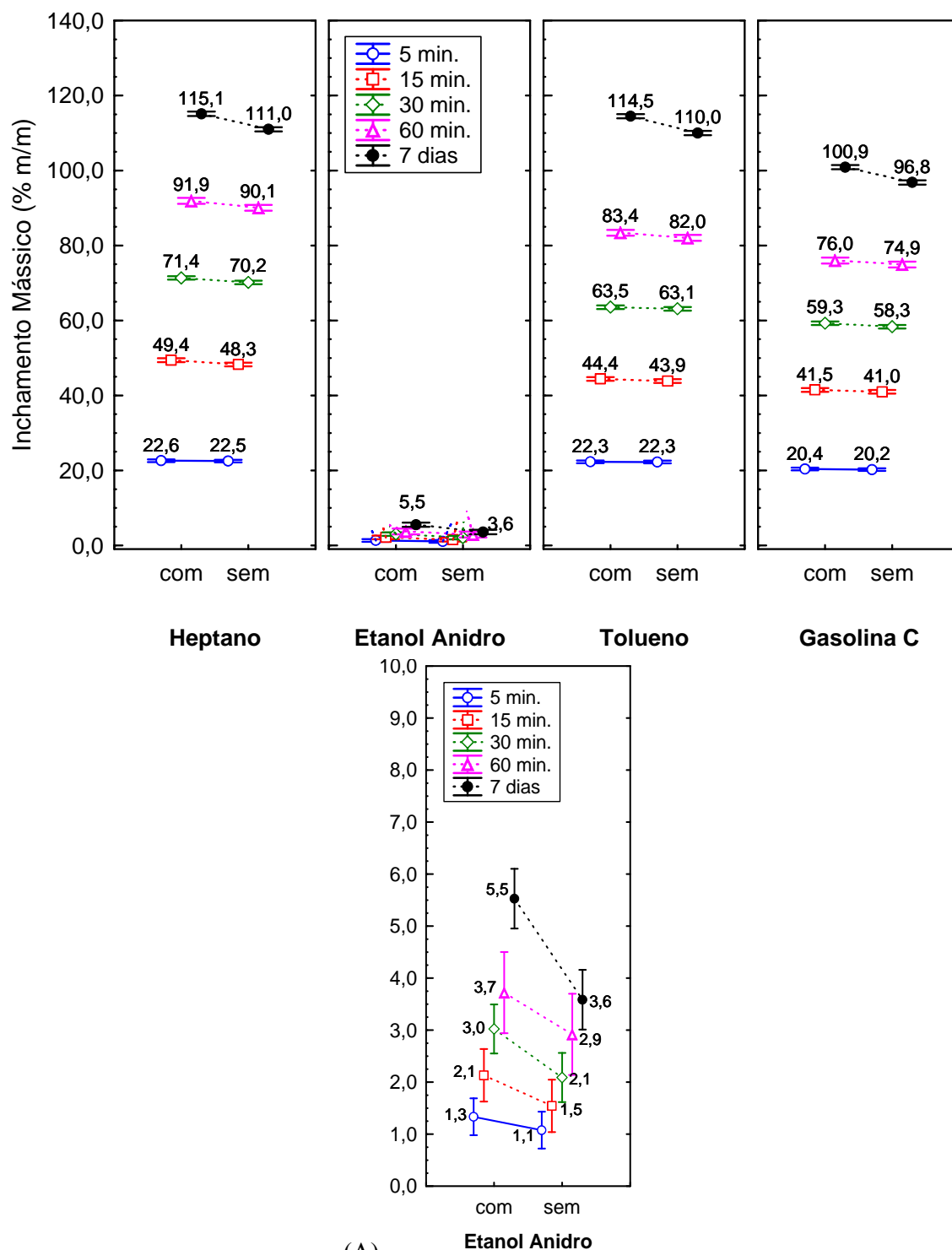


Figura 63. Gráfico da interação de efeitos entre solvente e processo de extração para a borracha de silicone para diferentes tempos. À direita, gráfico para o etanol (A) em escala menor. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.

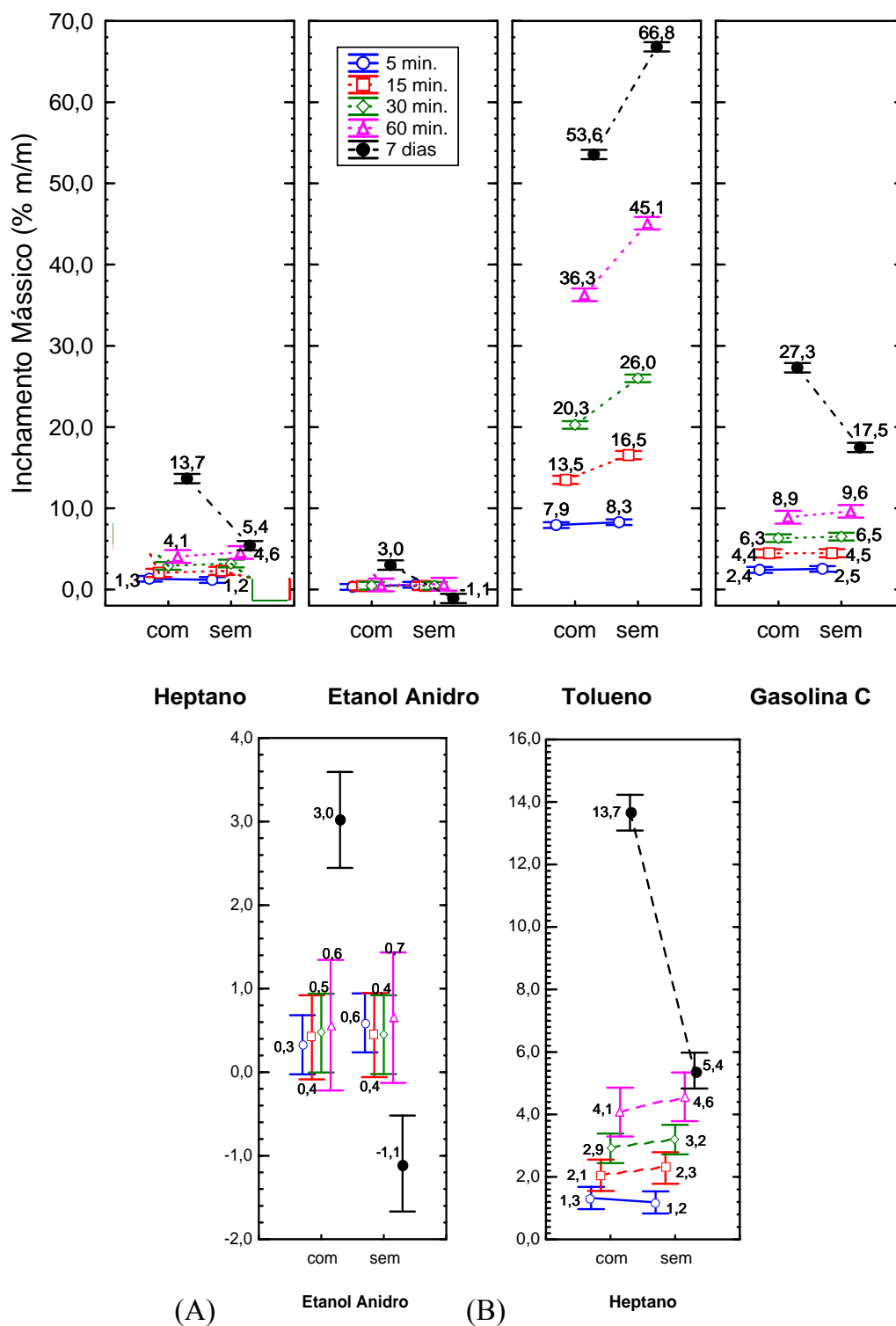


Figura 64. Gráfico da interação de efeitos entre solvente e processo de extração para a borracha de neoprene para diferentes tempos. À direita, gráficos para o etanol (A) e heptano (B) em escalas menores. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.

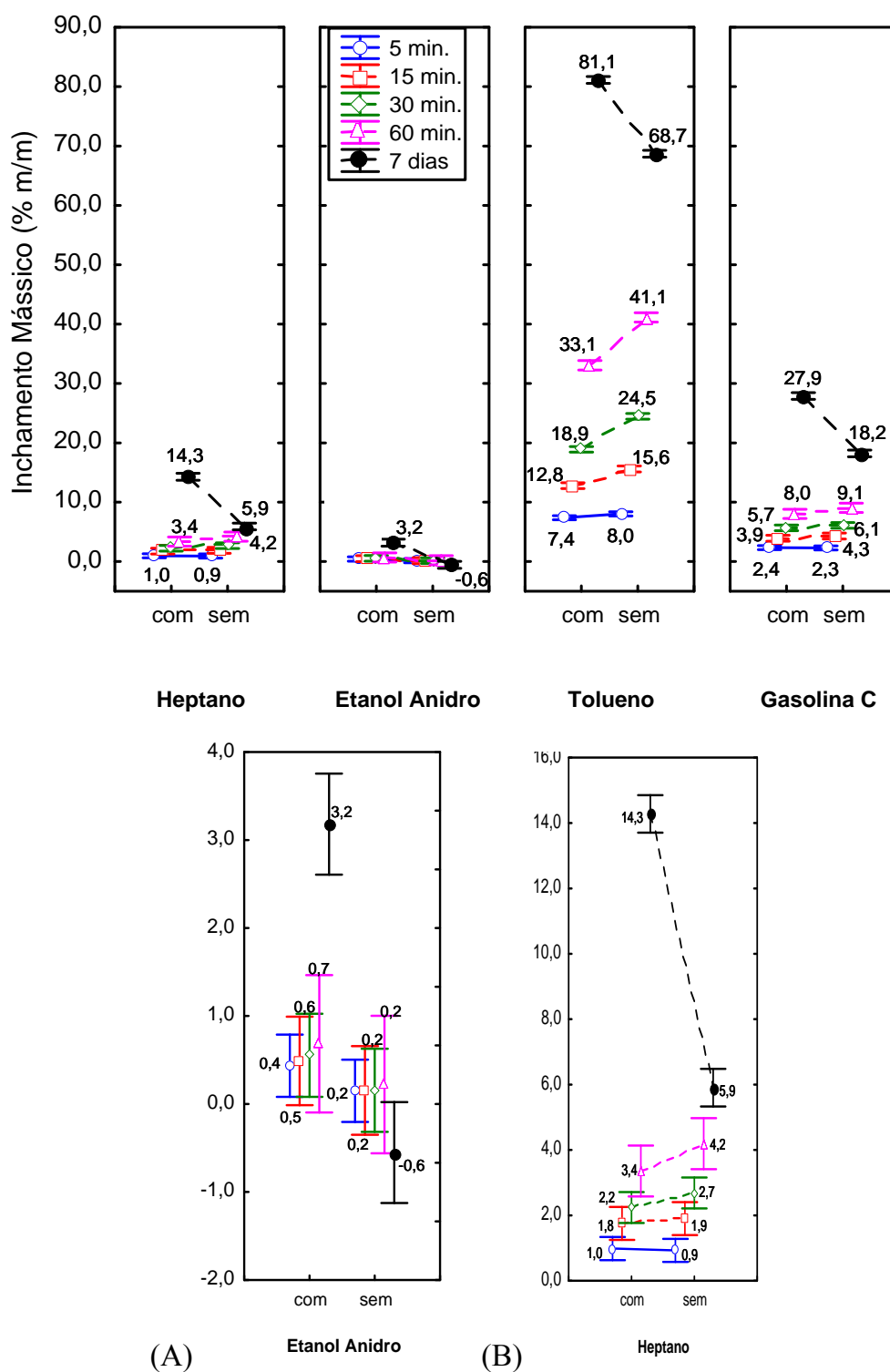


Figura 65. Gráfico da interação de efeitos entre solvente e processo de extração para a borracha de nitrílica para diferentes tempos. À direita, gráficos para o etanol (A) e heptano (B) em escalas menores. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.

A Figura 66 mostra um gráfico que compara a diferença observada entre o inchamento mássico para o tolueno e para o heptano em diferentes tempos, para as borrachas nitrílica e neoprene nas condições com e sem extração.

Nas análises anteriores verificou-se que o comportamento destas duas borrachas é muito semelhante quanto ao inchamento, apresentando ambas os menores valores de variação de massa. Também se verificou para estas duas borrachas que não há diferenças significativas no inchamento com etanol, seja ou não aplicando a extração, até o tempo de 60 min.

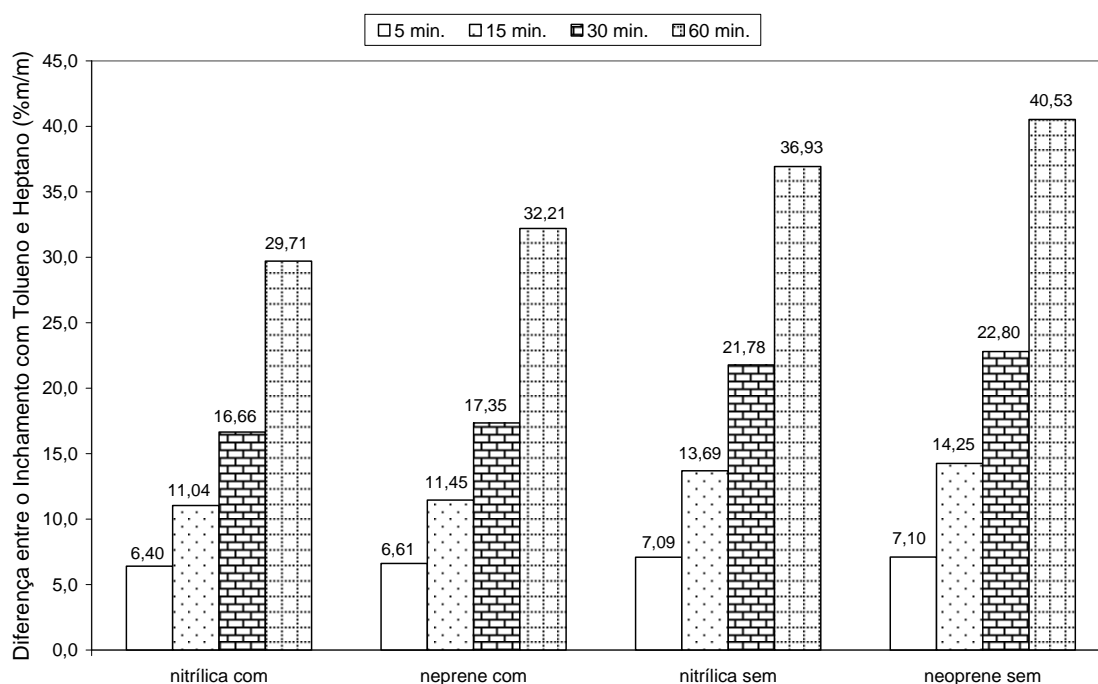


Figura 66. Comparativo entre o inchamento mássico médio das borrachas neoprene e nitrílica, com e sem extração, até o tempo de 60 min. calculado como a diferença entre o inchamento mássico observado para o tolueno e para o heptano.

Apesar de semelhantes em muitos aspectos, estas duas borrachas diferem levemente no valor do inchamento observado com heptano e tolueno quando se leva em conta o processo de extração em acetona. Desta forma, realizou-se um comparativo mais detalhado entre estas duas borrachas com o intuito de identificar qual dentre estas duas seria a mais adequada para a detecção de substâncias aromáticas em gasolina.

Como ambas as borrachas mostram alta afinidade por tolueno e baixa afinidade por heptano, esta definição será aqui dada pela borracha que possuir a maior amplitude de variação de inchamento entre os

solventes heptano e tolueno, pois isso possibilita uma maior região onde se podem medir as diferenças provocadas pela adição de uma substância aromática ao combustível.

Como pode ser observado na Figura 66, os processos sem extração forneceram as maiores diferenças, embora as diferenças entre as amplitudes sejam numericamente pequenas. A borracha neoprene sem extração mostrou uma amplitude um pouco maior de diferença entre o inchamento provocado pelo tolueno e pelo heptano em todos os tempos até 60 minutos.

Embora a borracha nitrílica em comparação com o neoprene possua os menores inchamentos com o solvente heptano, a nitrílica também possui os menores inchamentos com o tolueno, de forma que entre estas duas borrachas, o neoprene sem a aplicação de extração prévia em acetona mostrou-se ligeiramente mais adequado para a detecção de aromáticos em intervalos inferiores a uma hora.

Também não se deve aplicar extração às borrachas nitrílica e neoprene quando se deseja utilizá-las na identificação e quantificação de substâncias aromáticas em misturas, tais como na gasolina, em tempos de análise inferiores a uma hora, pois o processo de extração reduz a capacidade de absorção de solventes por estas borrachas e também diminui a variação de massa observada entre os inchamentos com heptano e tolueno, diminuindo assim, a precisão do método.

Análise para a Borracha Natural

Na análise da Figura 62 para borracha natural vê-se que os processos com e sem extração fornecem médias diferentes umas das outras e de acordo com o teste de Tukey da Tabela 54, estas médias são estatisticamente diferentes umas das outras a um nível de significância de 5%, sendo que os maiores valores médios de inchamento são obtidos sem a aplicação da extração em acetona até o tempo de 60 min.

Na Figura 67 é mostrado o efeito da extração por tipo de solvente para a borracha natural. Verifica-se que o efeito do solvente etanol anidro sobre a borracha natural é muito pequeno em comparação com o do tolueno, em ambas as situações de extração.

Na análise do teste de Tukey das Tabelas 55 a 59, verifica-se que não há diferenças significativas entre os processos com e sem extração para o etanol até o tempo de 60 min., dados os largos intervalos de confiança em relação à escala, como observado na Figura 67 A, embora os valores médios difiram levemente em número e comportamento.

Nos primeiros 5 min., não há diferenças estatísticas significativas entre os processos com e sem extração para os solventes heptano e gasolina *C*, além do etanol. Apenas com o tolueno verifica-se logo no início uma diferença significativa entre estes processos, sendo maior o inchamento sem o processo de extração.

Para a borracha natural, ao se analisar as diferenças significativas entre as médias com e sem extração para os quatro solventes, verifica-se que até o tempo de 60 min., não há diferenças significativas entre os inchamentos médios com ou sem extração para a gasolina *C* e para o etanol anidro, sendo praticamente indiferente a aplicação ou não deste processo.

Já para o heptano e tolueno, verificou-se que as médias são diferentes, produzindo maiores valores de inchamento sem a aplicação da extração a partir dos 15 até 60 minutos. Logo, vê-se que de uma forma geral a não aplicação da extração aumenta o inchamento da borracha natural com heptano e com tolueno

Como a gasolina *C* é indiferente a extração, a não aplicação de extração faz com que a curva de inchamento do heptano seja mais próxima da curva da gasolina *C* do que quando se aplica a extração. Isto estreita a região de variação compreendida entre estes dois solventes, e diminui a possibilidade de aplicação desta borracha para a detecção da diluição da gasolina *C* com alifáticos ou oxigenados, embora também aumente a precisão na detecção de aromáticos. Desta forma, com o intuito de verificar a existência de solventes adulterantes do tipo aromáticos na gasolina *C*, deve-se optar pela não extração da borracha natural.

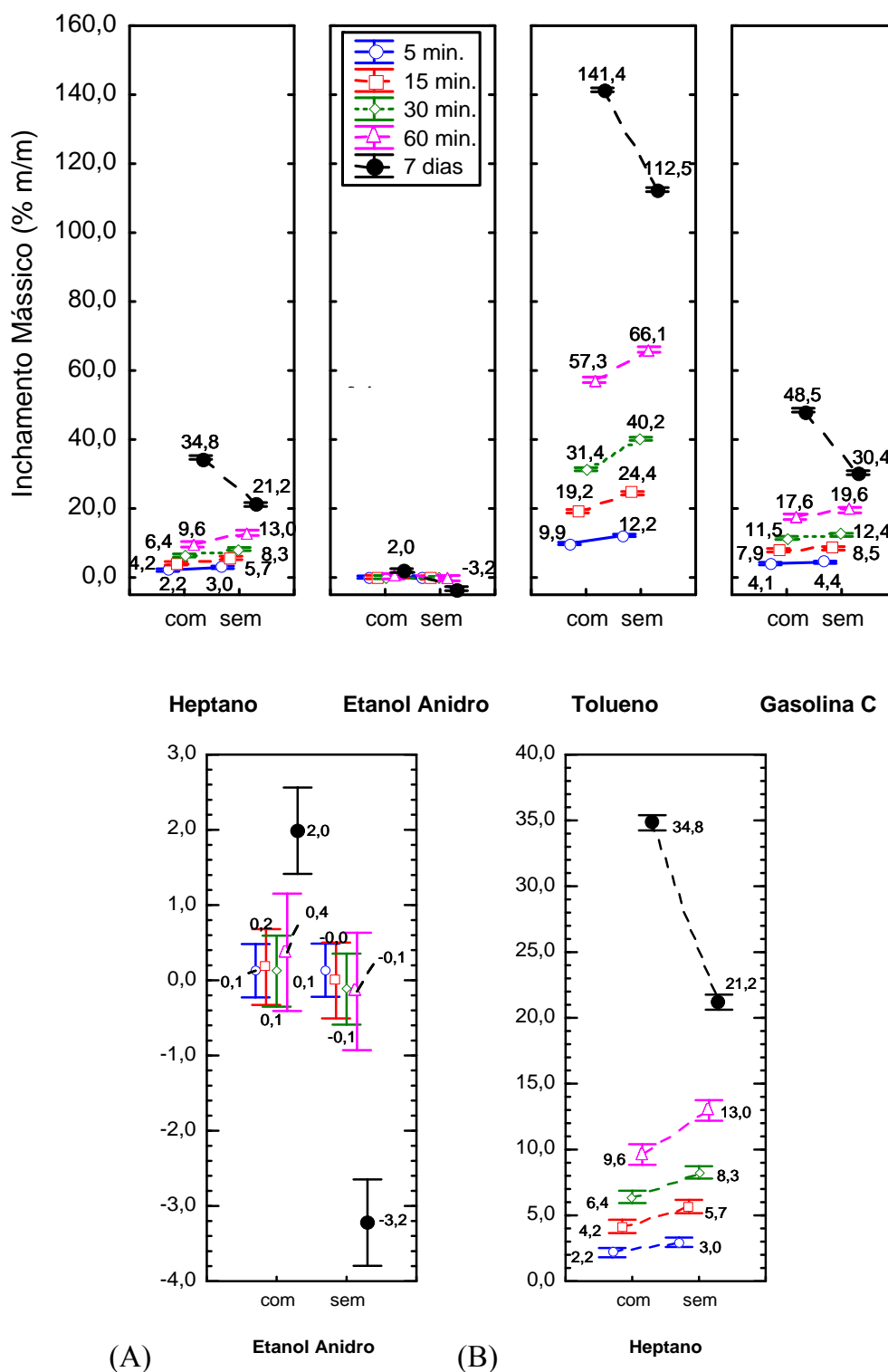


Figura 67. Gráfico da interação de efeitos entre solvente e processo de extração para a borracha natural para diferentes tempos. À direita, gráficos para o etanol (A) e heptano (B) em escalas menores. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.

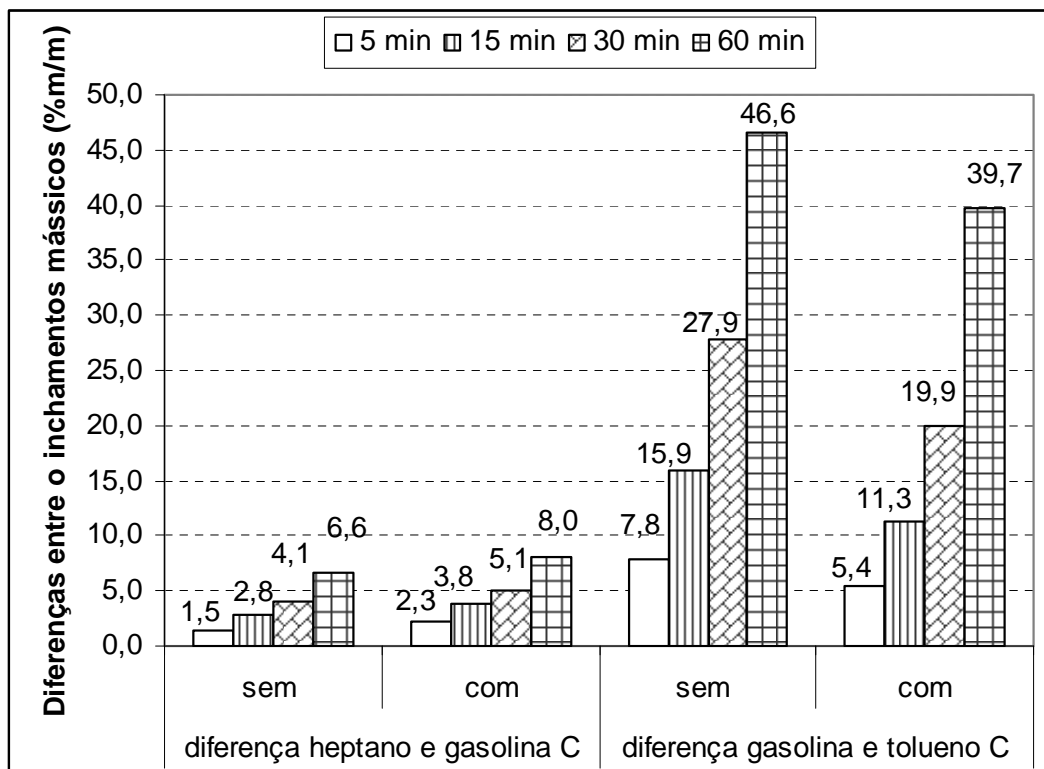


Figura 68. Comparação das diferenças de inchamento entre os solventes heptano e gasolina, e entre gasolina C e tolueno, com e sem extração, para vários tempos para a borracha natural.

Na Figura 68 observa-se que a extração faz com que a distância entre o inchamento com heptano e gasolina C aumentem, ou seja, a borracha natural incha menos com heptano quando a borracha passa pelo processo de extração antes, o que diminui a afinidade desta borracha por este solvente. Como verificado anteriormente, há diferenças significativas entre os processos com e sem extração apenas para a borracha natural com heptano e tolueno. Com gasolina C, não foram observadas variações de inchamento com e sem extração, então, as variações observadas devem-se às alterações provocadas pela extração apenas com os solventes heptano e tolueno.

Quando se compara as diferenças entre a gasolina C e tolueno, o comportamento é diferente, a maior distância entre estes dois solventes ocorre sem o processo de extração, ou seja, a extração diminui o inchamento com tolueno, assim como também diminui o inchamento com o heptano.

Há aqui duas situações, uma sem a extração que favorece inchamento do SBR alim. com tolueno e aumenta a capacidade de se detectar adições de aromáticos na gasolina; outra com extração que

aumenta a distância entre as curvas do heptano e da gasolina C e que permite a esta borracha também um aumento da sua sensibilidade para a detecção da diluição da gasolina com alifáticos e etanol em excesso.

Para esta borracha, ambas as situações com e sem extração possuem vantagens. Sem extração o inchamento com tolueno é maior. Com extração, a borracha fica mais seletiva por aromáticos, permitindo observar variações de aromáticos menores do que o valor encontrado na gasolina C.

Deve-se realizar a extração quando se deseja observar diluições da gasolina C com outros solventes não aromáticos.

Análise para a borracha SBR

A Figura 69 mostra o efeito de cada solvente sobre inchamento da borracha SBR, com e sem extração, para vários tempos.

Na análise do teste de Tukey das Tabelas 55 a 59, verifica-se que não há diferenças significativas entre os processos com e sem extração com o etanol até o tempo de 60 minutos. O mesmo também acontece com os solventes heptano e gasolina C.

Apenas para o tolueno, as diferenças entre as médias com e sem extração são significativamente diferentes a partir dos 5 minutos, sendo que o processo sem a extração produz maiores inchamentos nesta borracha.

Para o SBR, a extração em acetona aumenta a capacidade de absorção da borracha e o inchamento mássico apenas em tempos longos, maiores que 60 minutos. Para tempos curtos inferiores a uma hora, a não utilização da extração é mais recomendável. De forma que se recomenda a não utilização da extração para o SBR preto.

A Figura 70 mostra a diferenças entre as médias de inchamento com heptano e gasolina C, e entre gasolina C e tolueno, com e sem extração em acetona para a borracha SBR

Desta figura vê-se que o processo com extração diminui levemente a distância entre o inchamento com heptano e gasolina C. A pequena variação observada entre as diferenças com heptano e gasolina C deve-se ao fato de que não houve uma comprovação significativa de que o processo de extração altera o valor do inchamento mássico com heptano e com gasolina C para esta borracha.

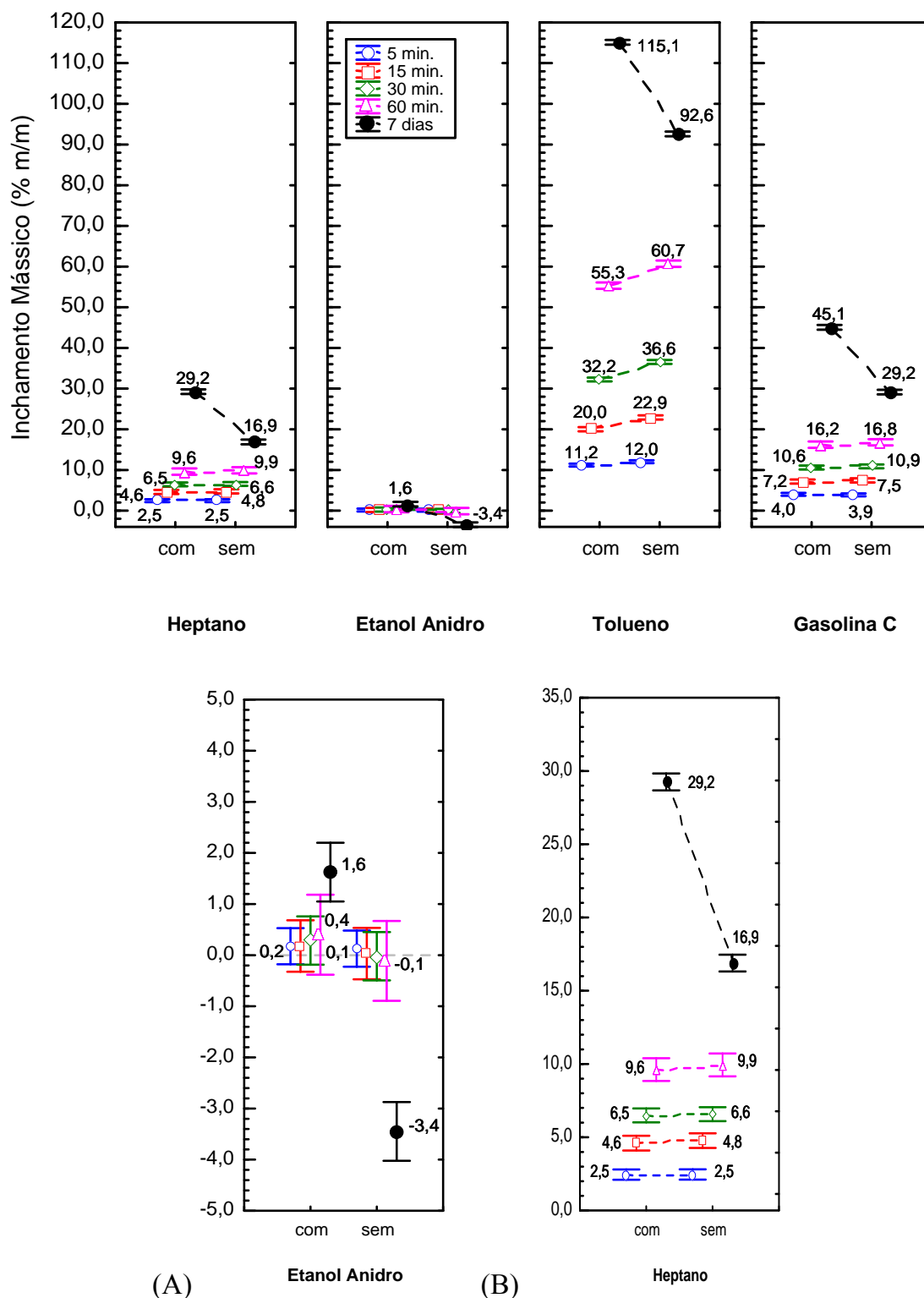


Figura 69. Gráfico da interação de efeitos entre solvente e processo de extração para a borracha SBR para diferentes tempos. À direita, gráficos para o etanol (A) e heptano (B) em escalas menores. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.

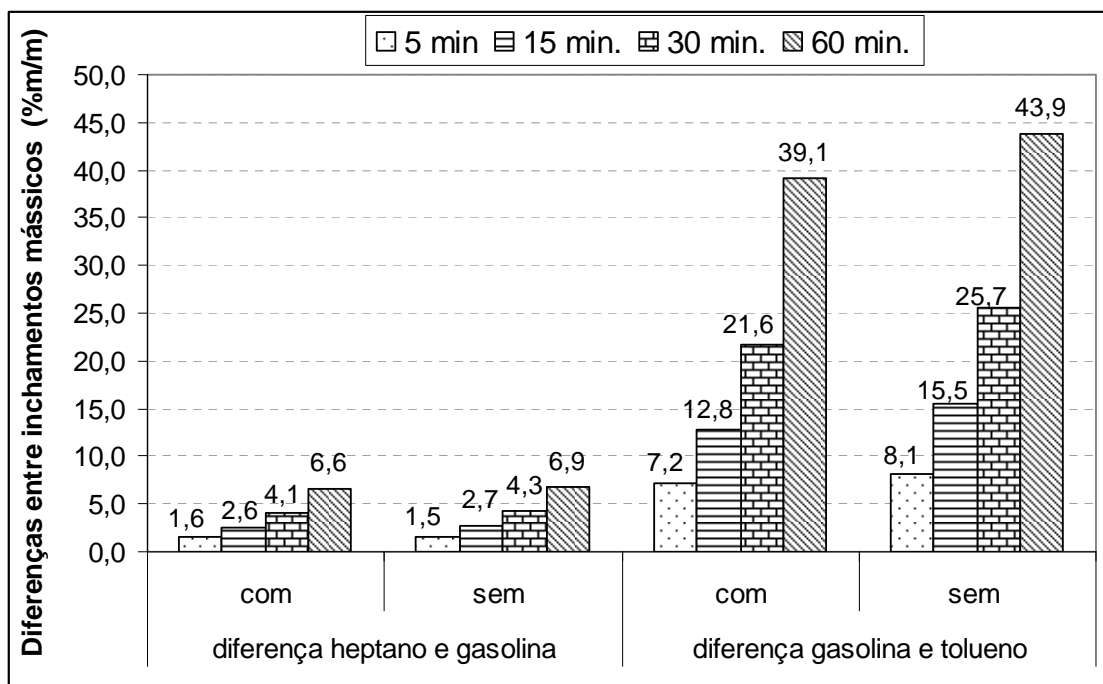


Figura 70. Comparação das diferenças de inchamento entre os solventes heptano e gasolina, e entre gasolina C e tolueno, com e sem extração, para vários tempos para o SBR.

A extração também diminui a distância entre o inchamento com gasolina C e tolueno, ou seja, os processos sem extração fornecem inchamentos maiores com tolueno e aumentam a precisão do método.

Pode-se utilizar a borracha SBR nas duas formas, com e sem extração. Como a extração aproxima a curva do heptano para a curva da gasolina C, isto quer dizer que existe uma maior amplitude de variação, ou diferença, entre o inchamento com heptano em relação a curva para o etanol anidro. Este comportamento pode ser utilizado para a detecção também do teor de etanol na gasolina C. Já a borracha SBR sem extração, por apresentar uma maior diferença entre o inchamento com tolueno em relação à gasolina pode ser utilizado para prever a concentração de aromáticos neste combustível.

Análise para a borracha SBR Alim. ou Branca

A Figura 71 mostra o efeito de diferentes solventes sobre o inchamento da borracha SBR branca, com e sem extração, para vários tempos.

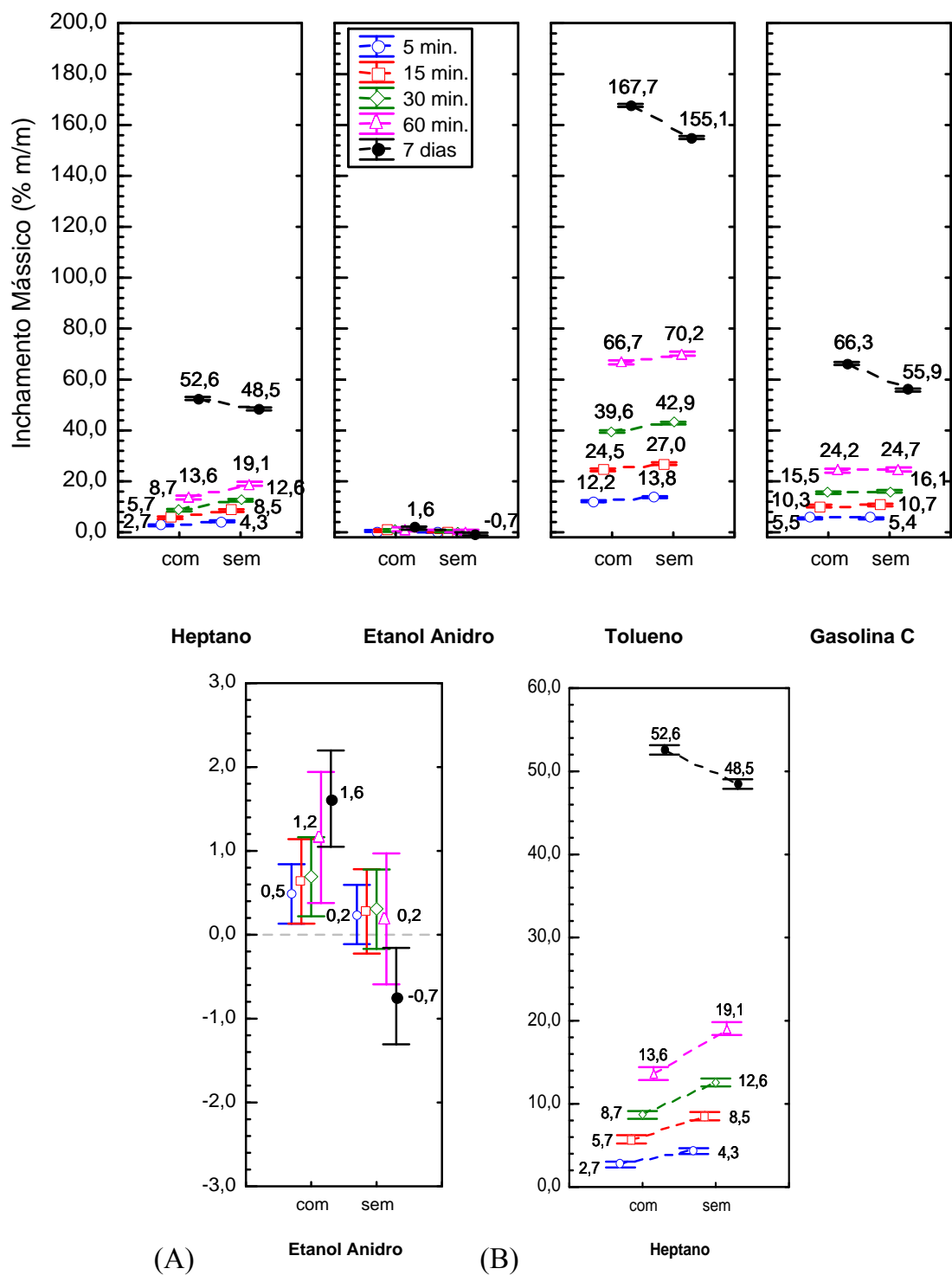


Figura 71. Gráfico da interação de efeitos entre solvente e processo de extração para a borracha SBR alim., ou alimentício, para diferentes tempos. À direita, gráficos para o etanol (A) e heptano (B) em escalas menores. Os pontos são as médias não ponderadas e seus intervalos de 95 % de confiança.

Na análise do teste de Tukey das Tabelas 55 a 59, verifica-se que não há diferenças significativas entre os processos com e sem extração com o etanol até o tempo de 60 min. Observou-se que não há diferenças significativas entre as médias com e sem extração para a gasolina C. Para o heptano e tolueno, as médias foram estatisticamente diferentes, obtendo-se os maiores valores de inchamento sem a aplicação de extração, até o tempo de 60 minutos.

Logo, recomenda-se a não utilização da extração com a borracha SBR branca com o intuito de identificar a adição de aromáticos na gasolina C.

Na Figura 72 observa-se que a extração faz com que a distância entre o inchamento com heptano e gasolina C aumentem, ou seja, a borracha SBR branca incha menos com heptano quando a borracha passa pelo processo de extração.

Como verificado anteriormente, há diferenças significativas entre os processos com e sem extração apenas para o SBR branca quando imerso em heptano e tolueno. Com gasolina C, não foram observadas variações de inchamento com e sem extração, então, as variações observadas na Figura 72 devem-se as alterações provocadas pela extração apenas com os solventes heptano e tolueno.

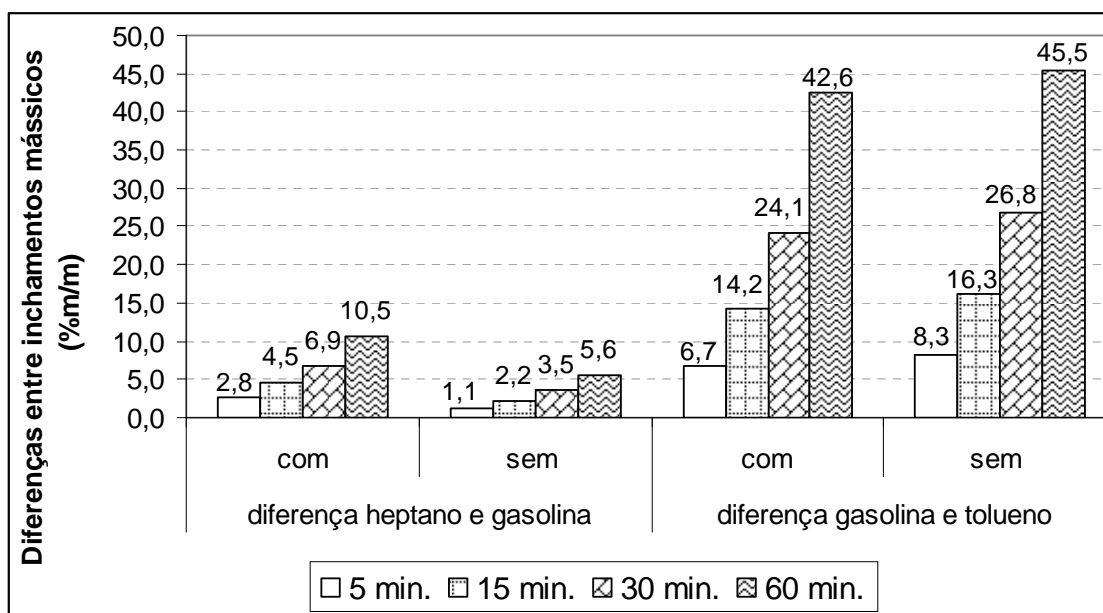


Figura 72. Comparação das diferenças de inchamento entre os solventes heptano e gasolina, e entre gasolina C e tolueno, com e sem extração, para vários tempos para o SBR alim.

Quando se compara as diferenças entre a gasolina *C* e tolueno, o comportamento é diferente, a maior distância entre estes dois solventes ocorre sem o processo de extração, ou seja, a extração diminui o inchamento com tolueno, assim como também diminui o inchamento com o heptano.

Há aqui duas situações, uma sem a extração que favorece inchamento do SBR alim. com tolueno e aumenta a capacidade de se detectar adições de aromáticos na gasolina; outra com extração que aumenta a distância entre as curvas do heptano e da gasolina *C* e que permite a esta borracha também um aumento da sua sensibilidade para a detecção da diluição da gasolina com alifáticos e etanol em excesso.

Para esta borracha, ambas as situações com e sem extração possuem vantagens. Sem extração o inchamento com tolueno é maior. Com extração, a borracha fica mais seletiva por aromáticos, permitindo observar variações de aromáticos menores do que o valor encontrado na gasolina *C*. Deve-se realizar a extração quando se deseja observar diluições do da gasolina *C* com outros solventes não aromáticos.

Tabela 56. Teste de Tukey para comparação múltipla de médias para o inchamento mássico em 15 min. As colunas mostram os grupos homogêneos para um nível de significância de 5%.

<i>Borracha</i>	<i>Extração</i>	<i>Solvente</i>	<i>Média</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
<i>Natural</i>	sem	Etan Anid	-0,0034	****																			
<i>SBR</i>	sem	Etan Anid	0,0309	****																			
<i>Nitrílica</i>	sem	Etan Anid	0,1544	*****																			
<i>Natural</i>	com	Etan Anid	0,1765	*****																			
<i>SBR</i>	com	Etan Anid	0,1811	*****																			
<i>SBR alim</i>	sem	Etan Anid	0,2789	*****																			
<i>Neoprene</i>	com	Etan Anid	0,4175	*****																			
<i>Neoprene</i>	sem	Etan Anid	0,4435	*****																			
<i>Nitrílica</i>	com	Etan Anid	0,4898	*****																			
<i>SBR alim</i>	com	Etan Anid	0,6369	*****																			
<i>Silicone</i>	sem	Etan Anid	1,5444		*****																		
<i>Nitrílica</i>	com	Heptano	1,7521			*****																	
<i>Nitrílica</i>	sem	Heptano	1,9015				*****																
<i>Neoprene</i>	com	Heptano	2,0539					*****															
<i>Silicone</i>	com	Etan Anid	2,1319						****														
<i>Neoprene</i>	sem	Heptano	2,2874							****													
<i>Nitrílica</i>	com	Gas. C	3,9384								****												
<i>Natural</i>	com	Heptano	4,1583									****											
<i>Nitrílica</i>	sem	Gas. C	4,3002										*****										
<i>Neoprene</i>	com	Gas. C	4,4470											*****									
<i>Neoprene</i>	sem	Gas. C	4,4785												*****								
<i>SBR</i>	com	Heptano	4,5979													*****							
<i>SBR</i>	sem	Heptano	4,7701														*****						
<i>Natural</i>	sem	Heptano	5,6714															****					
<i>SBR alim</i>	com	Heptano	5,7363																*****				

Borra- cha	Extra- ção	Solven- te	Média	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28								
<i>SBR</i>	com	Gas. C	45,0810													***																							
<i>SBR alim.</i>	sem	Heptano	48,4687														***																						
<i>Natural</i>	com	Gas. C	48,5246														***																						
<i>SBR alim.</i>	com	Heptano	52,5734															***																					
<i>Neoprene</i>	com	Tolueno	53,5526															***																					
<i>SBR alim.</i>	sem	Gas. C	55,8719																***																				
<i>SBR alim.</i>	com	Gas. C	66,3270																	***																			
<i>Neoprene</i>	sem	Tolueno	66,8137																	***																			
<i>Nitrílica</i>	sem	Tolueno	68,7009																		***																		
<i>Nitrílica</i>	com	Tolueno	81,1256																			***																	
<i>SBR</i>	sem	Tolueno	92,6160																				***																
<i>Silicone</i>	sem	Gas. C	96,8379																					***															
<i>Silicone</i>	com	Gas. C	100,8995																						***														
<i>Silicone</i>	sem	Tolueno	110,0040																							***													
<i>Silicone</i>	sem	Heptano	111,0089																								***												
<i>Natural</i>	sem	Tolueno	112,4988																									***											
<i>Silicone</i>	com	Tolueno	114,4957																										***										
<i>SBR</i>	com	Tolueno	115,1322																										***										
<i>Silicone</i>	com	Heptano	115,1408																										***										
<i>Natural</i>	com	Tolueno	141,4291																											***									
<i>SBR alim.</i>	sem	Tolueno	155,0723																												***								
<i>SBR alim.</i>	com	Tolueno	167,7082																													***							

Análise da melhor borracha para detectar aromáticos

Diante de todas estas informações, resta decidir qual das borrachas nitrílica, neoprene, natural, SBR e SBR alim. é a mais indicada para o uso na detecção de aromáticos em gasolina, já que todas estas borrachas possuem capacidade para tal.

As Figuras 73 e 74 mostram as diferença entre o inchamento com tolueno e com gasolina C, sem extração e com extração, respectivamente, para as borrachas natural, nitrílica, neoprene, SBR e SBR alimentícia ou branca.

Sem o processo de extração, as borrachas natural, SBR e SBR branca mostram capacidades semelhantes na medida em que apresentam patamares de variação semelhantes entre os inchamentos mássicos com tolueno e gasolina C. Já com o processo de extração, a borracha SBR branca mostra maior potencial para a detecção de aromáticos.

Diante destes resultados, a decisão final pela escolha da melhor borracha deve ser feita com base nos custos de aquisição do elastômero.

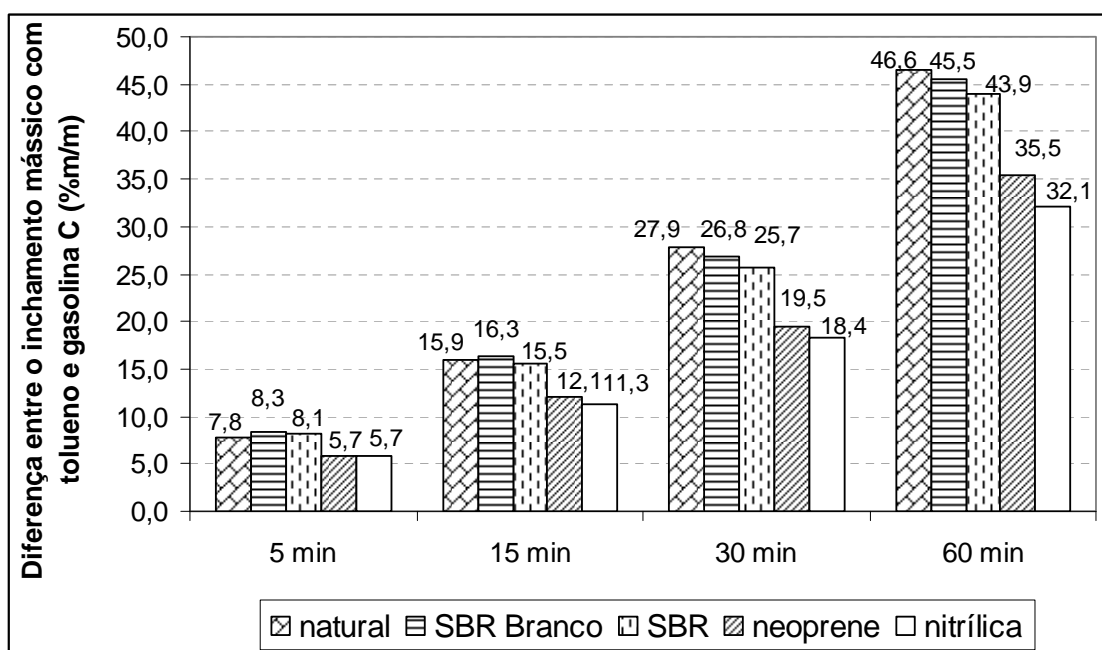


Figura 73. Diferença entre o inchamento com tolueno e com gasolina C, sem extração, para as borrachas natural, nitrílica, neoprene, SBR e SBR branco.

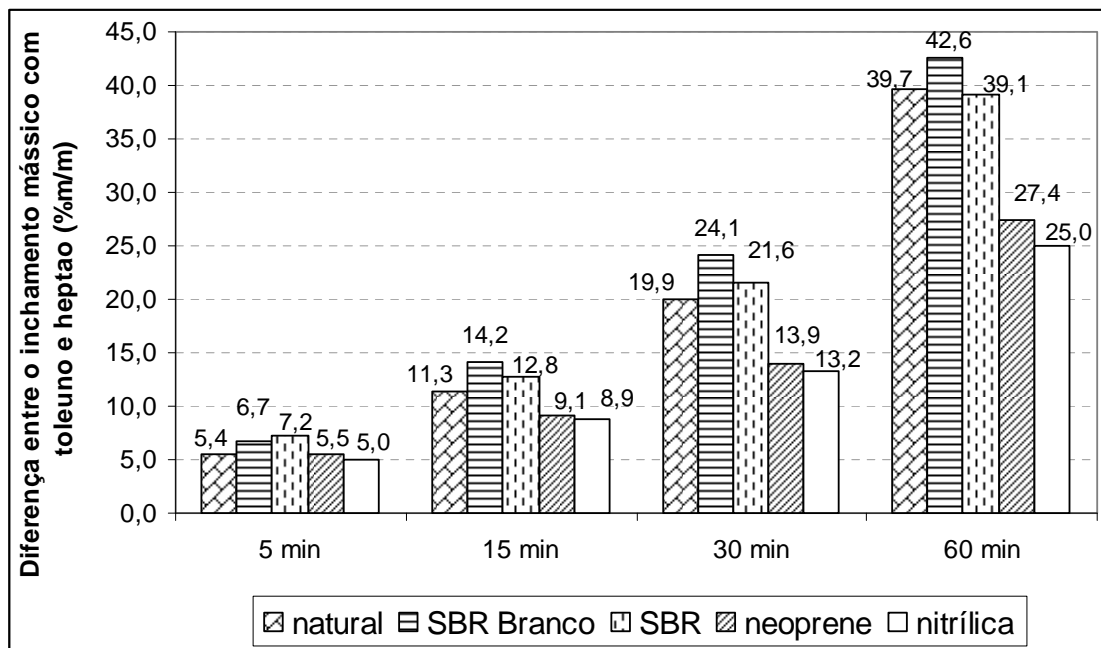


Figura 74. Diferença entre o inchamento com tolueno e com gasolina C, com extração, para as borrachas natural, nitrílica, neoprene, SBR e SBR branco.

Conclusões sobre esta Seção

Em suma, as análises apresentadas nesta seção mostraram que as borrachas natural, SBR, SBR alim., neoprene e nitrílica possuem uma maior interação com tolueno e uma menor afinidade por heptano, e quase nenhuma interação com etanol anidro, deferindo entre si apenas pela magnitude destas interações. Este tipo de comportamento demonstra que estas borrachas são mais indicadas para a detecção de substâncias aromáticas em misturas como na gasolina. Outros fatores de ordem prática, não levantados aqui, como o preço das borrachas, a disponibilidade no mercado e a precisão do equipamento utilizado para medir as variações de massa irão determinar qual destes elastômeros será utilizado para este fim.

Já para o silicone, observou-se que esta borracha tem altas afinidades por heptano, tolueno e gasolina C, nesta ordem de magnitudes, e baixíssima interação com etanol anidro dados os altíssimos valores de inchamento mássico com os três primeiros solventes em comparação com o etanol. Isto evidencia uma alta capacidade deste elastômero como meio de detecção do teor de etanol na gasolina. Em relação ao processo de extração para o silicone, observou-se que há um ligeiro aumento do inchamento quando se aplica a extração prévia em acetona, entretanto, o valor numérico este ganho é

muito pequeno, de forma que não compensa gastar solvente e tempo numa etapa adicional de preparo da borracha.

Em geral, não há diferenças significativas entre o inchamento observado para borrachas com ou sem extração nos primeiros 5 minutos. Em tempos curtos de exposição das borrachas a solventes, não há necessidade de realizar um processo de extração com o intuito de aumentar a afinidade ou de se alterar o inchamento. O efeito da extração sobre a variação de massa em algumas borrachas verifica-se efetivamente em tempos superiores ou iguais a 15 min.

Os resultados obtidos com silicone em relação ao inchamento com etanol ser extremo ao apresentado pelos solventes heptano, gasolina C e tolueno, demonstram que esta borracha apresenta grande capacidade para o seu uso como um meio de detecção de excesso de etanol na gasolina.

Verificou-se que se pode utilizar a borracha SBR de duas formas, com e sem extração. Como a extração aproxima a curva do heptano para a curva da gasolina C, isto quer dizer que existe uma maior amplitude de variação, ou diferença, entre o inchamento com heptano em relação à curva para o etanol anidro. Este comportamento pode ser utilizado para a detecção também do teor de etanol na gasolina C. Já a borracha SBR sem extração, por apresentar uma maior diferença entre o inchamento com tolueno em relação à gasolina pode ser utilizado para prever a concentração de aromáticos neste combustível. Desta forma, pode-se construir o sensor, a princípio, com três peças de borracha: SBR com extração, SBR sem extração e silicone. O cruzamento das informações obtidas com estes três elastômeros inchados em contato com a amostra de combustível irá fornecer o resultado sobre a qualidade da gasolina, se esta adulterado ou não, por qual solvente e qual a concentração do adulterante.

4.4 PERFIL DE INCHAMENTO DA BORRACHA DE SILICONE EM FUNÇÃO DO TEOR DE ETANOL NA GASOLINA

A partir do que foi observado sobre o comportamento de inchamento do silicone na Seção 4.3 deste capítulo de resultados, *será feita agora uma análise da sensibilidade desta borracha em prever o teor de etanol anidro adicionado na gasolina.*

Objetivo: A adulteração da gasolina tipo C com excesso de etanol anidro é um dos casos mais comuns relatados pela mídia, *e espera-se com as análises que se seguem abaixo definir uma equação com bom ajuste estatístico para a previsão do inchamento em função do teor de etanol na gasolina à 25°C, utilizando-se uma amostra de borracha silicone extraída do mesmo lençol utilizado nos estudos anteriores.*

Foram feitas curvas de inchamento do silicone com teores de etanol de 0 (gasolina A pura) até 100% de álcool e até o tempo de 60 minutos. Os resultados experimentais foram feitos em triplicata, de onde se obteve a média e o intervalo de 95% confiança.

Como observado anteriormente, a extração em acetona do silicone não se revelou significativa, de modo que para a elaboração destes resultados, os corpos de prova desta borracha não sofreram nenhum processo prévio de extração ou tratamento.

4.4.1 Perfis de Inchamento do Silicone

As Figuras 75 a 76 mostram os resultados de inchamento mássico e volumétrico, respectivamente, em função do teor de etanol até 60 minutos, de onde se verifica que o ganho de massa do silicone aumenta com o teor de etanol. A curva para 25% de etanol representa a composição da gasolina Tipo C que é vendida atualmente nos postos de combustíveis. Também são plotadas as curvas do heptano e do tolueno puros para comparação.

A Figura 77 mostra a variação da massa específica desta borracha para as várias porcentagens de etanol na gasolina A, que mostra uma diminuição desta propriedade com o acréscimo de álcool no combustível.

A adulteração da gasolina C com etanol envolve a adição de quantidade superior a 25% em volume. Como se pode observar nas Figuras 75 a 76, é possível diferenciar claramente os diversos graus de inchamento do silicone de acordo com o teor de etanol, principalmente para teores superiores a 25%, mesmo em pequenos intervalos de tempo, o que demonstra a boa sensibilidade da metodologia proposta.

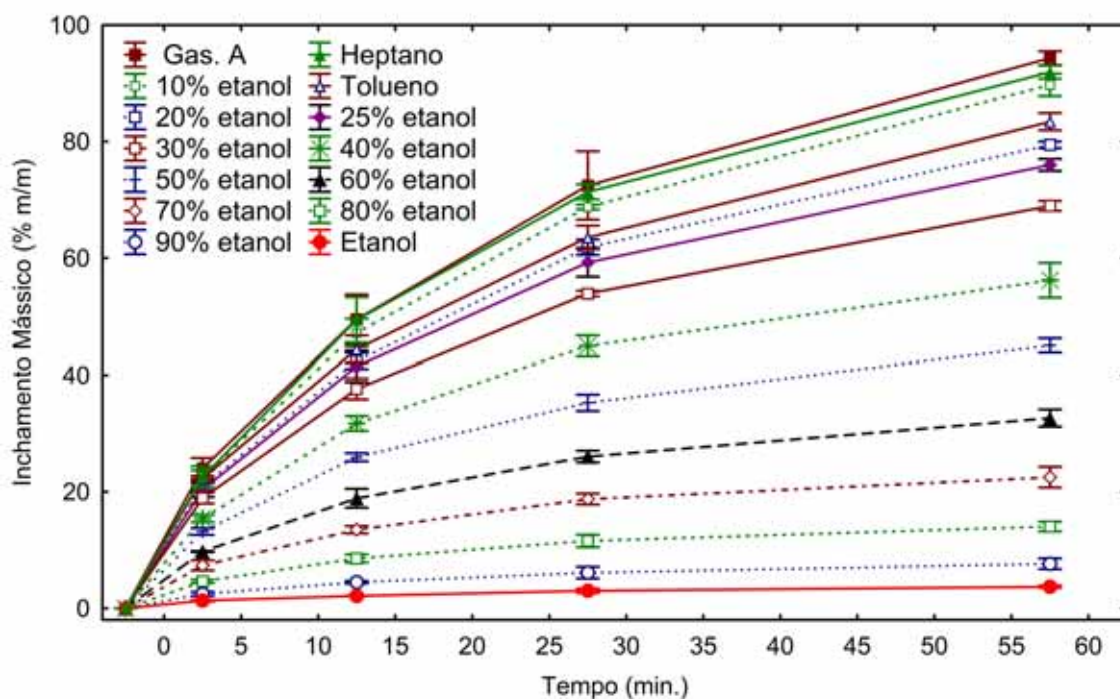


Figura 75. Inchamento mássico do silicone em função do teor de etanol na gasolina tipo *A*.

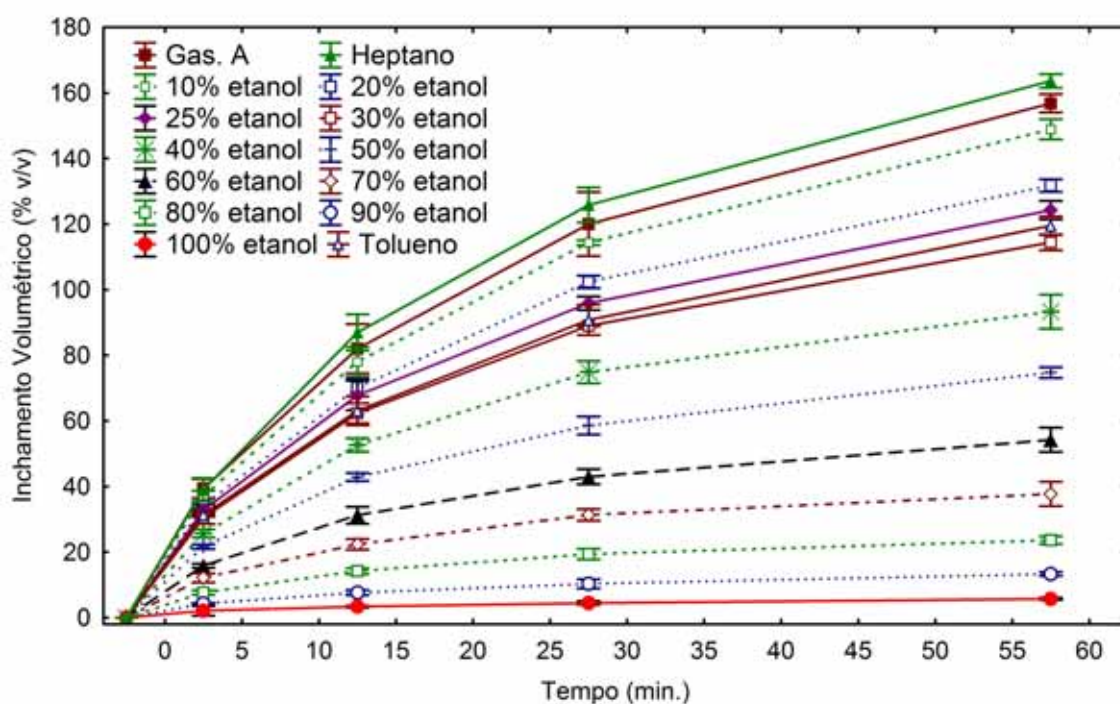


Figura 76. Inchamento volumétrico do silicone em função do teor de etanol na gasolina tipo *A*.

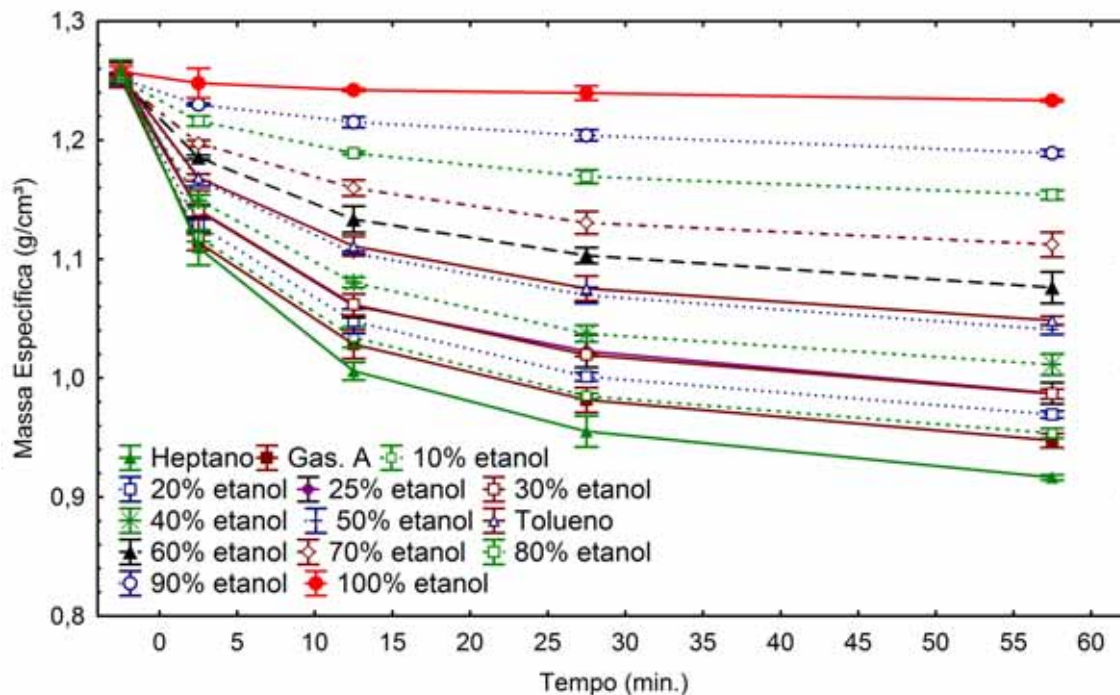


Figura 77. Massa específica do silicone em função do teor de etanol na gasolina Tipo A.

4.4.2 Equações Ajustadas para o Inchamento do Silicone na Gasolina com Etanol

A partir dos dados experimentais foi realizado um ajuste segundo um modelo polinomial do inchamento mássico do silicone em função do teor de etanol anidro na mistura com gasolina A, de 0 a 100% de etanol. Várias tentativas usando diversos modelos foram feitas até se obter um modelo com um bom ajuste dos dados experimentais com $R^2 = 0,9930$. A Eq. (4.5) apresenta a equação com o melhor ajuste encontrado e os coeficientes obtidos para este modelo são fornecidos na Tabela 60.

$$\text{Inch. Máss. (\% m/m)} = a_1 + a_2 t + a_3 t \cdot E + a_4 t^2 + a_5 t^2 \cdot E + a_6 t \cdot E^2 \quad (4.5)$$

onde t é o tempo em minutos de exposição ao solvente e E é o teor de etanol na mistura com gasolina multiplicado por 100 (ex: 10% * 100 = 10).

Tabela 60. Coeficientes estimados para a equação ajustada para o inchamento mássico do silicone em função do teor de etanol na gasolina.

Coeficientes		Erro Padrão	p	-95% Interv. de conf.	+95% Interv. de conf.	R^2
a_1	2,538112	0,417724	0,0000	1,713654	3,362570	0,9930
a_2	3,618523	0,060726	0,0000	3,498668	3,738377	
a_3	-0,040538	0,001265	0,0000	-0,043035	-0,038042	
a_4	-0,033536	0,001023	0,0000	-0,035554	-0,031518	
a_5	0,000355	0,000017	0,0000	0,000323	0,000388	
a_6	0,000026	0,000000	0,0000	0,000026	0,000026	

A representação gráfica da Eq. (4.5) é apresentada nas Figuras 78 e 79 e a relação entre os valores observados e preditos desta equação é fornecida na Figura 80.

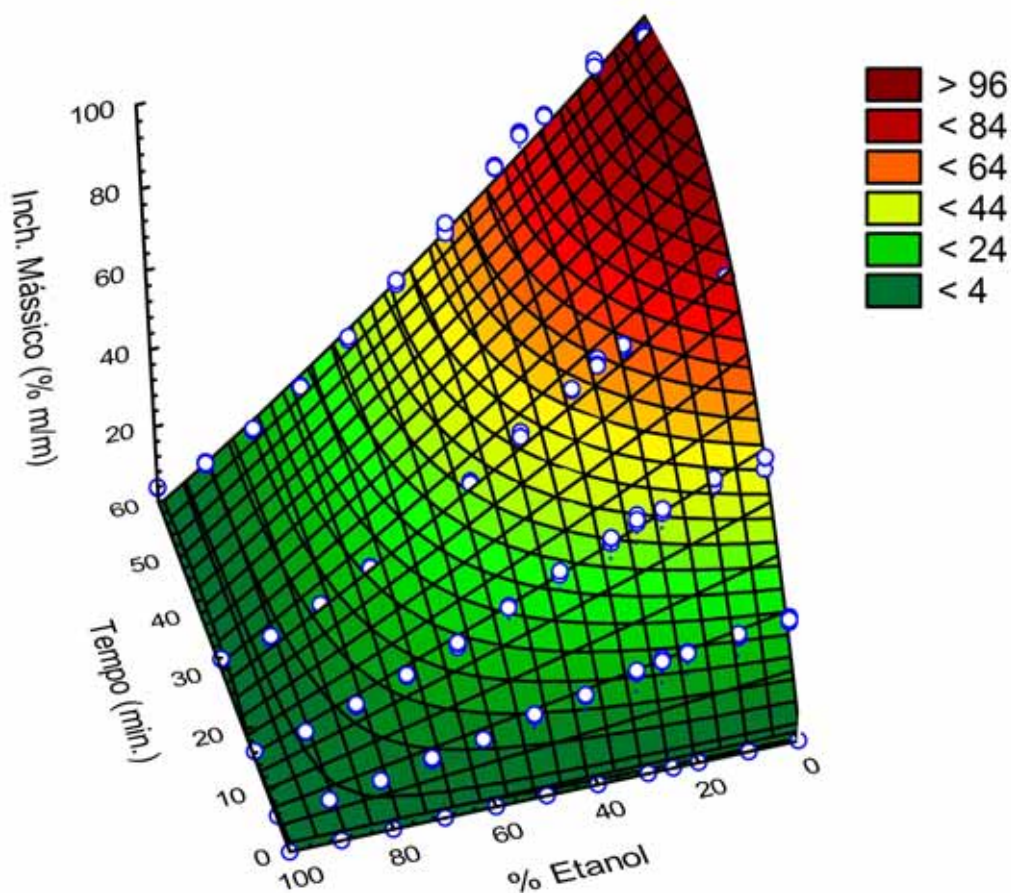


Figura 78. Gráfico de superfície para o inchamento mássico em função do tempo e do teor de etanol na mistura com gasolina A para o silicone.

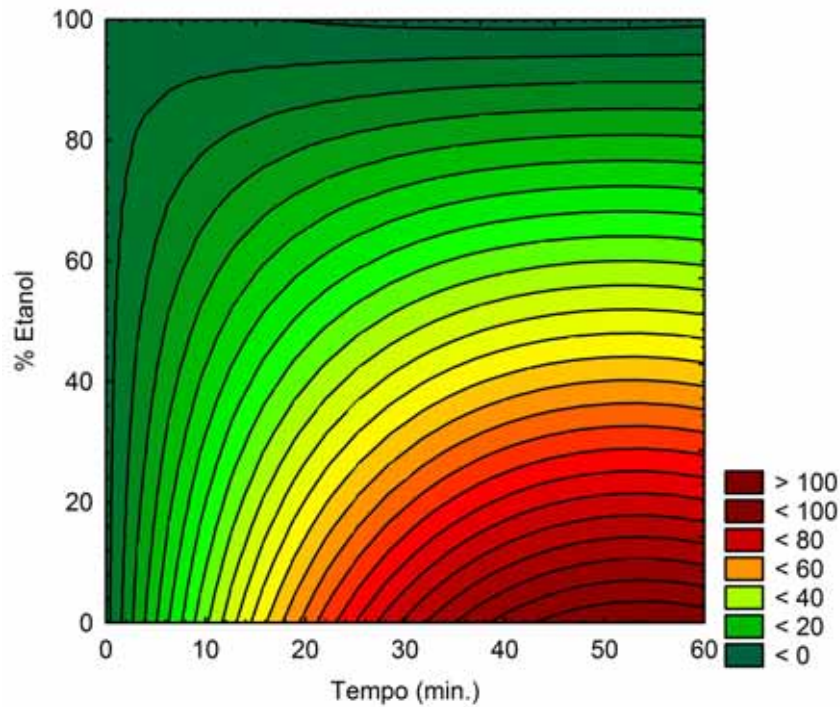


Figura 79. Vista superior do gráfico de superfície para o inchamento mássico em função do tempo e do teor de etanol na mistura com gasolina *A* para o silicone.

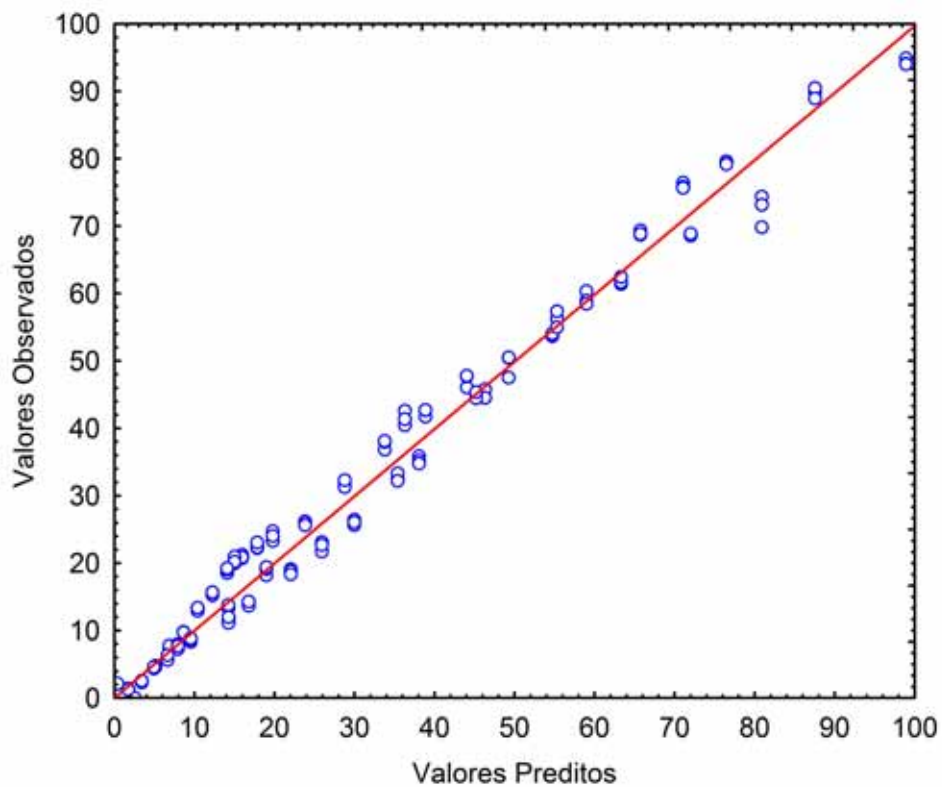


Figura 80. Valores observados \times preditos para o inchamento mássico em função do tempo e do teor de etanol na mistura com gasolina *A* para o silicone, segundo a Eq. (4.5).

Para o inchamento volumétrico obteve-se a Eq.(4.6) com um ajuste R^2 de 0,9936, sendo os coeficientes encontrados apresentados na Tabela 61.

$$\text{Inch. Vol. (\% m/m)} = a_1 + a_2t + a_3t \cdot E + a_4t^2 + a_5t^2 \cdot E + a_6t \cdot E^2 \quad (4.6)$$

onde t é o tempo em minutos de exposição ao solvente e E é o teor de etanol na mistura com gasolina multiplicado por 100 (ex: 10% *100 = 10).

Tabela 61. Coeficientes estimados para a equação ajustada para o inchamento volumétrico do silicone em função do teor de etanol na gasolina Tipo A.

Coeficientes		Erro Padrão	<i>p</i>	-95% Interv. de conf.	+95% Interv. de conf.	R^2
<i>a1</i>	4,102075	0,664999	0,000000	2,789572	5,414577	0,9936
<i>a2</i>	5,976588	0,096673	0,000000	5,785785	6,167391	
<i>a3</i>	-0,066976	0,002014	0,000000	-0,070950	-0,063001	
<i>a4</i>	-0,055211	0,001628	0,000000	-0,058424	-0,051998	
<i>a5</i>	0,000585	0,000026	0,000000	0,000533	0,000637	
<i>a6</i>	0,000045	0,000014	0,001929	0,000017	0,000072	

A representação gráfica da Eq. (4.6) é apresentada nas Figuras 81 e 82 e a relação entre os valores observados e preditos para esta equação é mostrada na Figura 83.

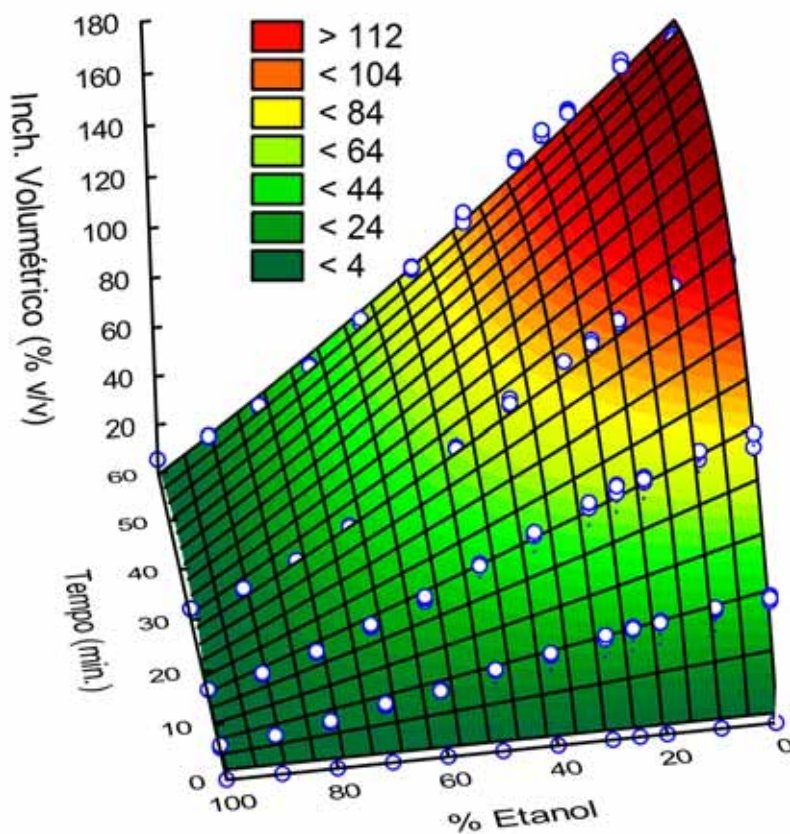


Figura 81. Gráfico de superfície para o inchamento volumétrico em função do tempo e do teor de etanol na mistura com gasolina *A* para o silicone.

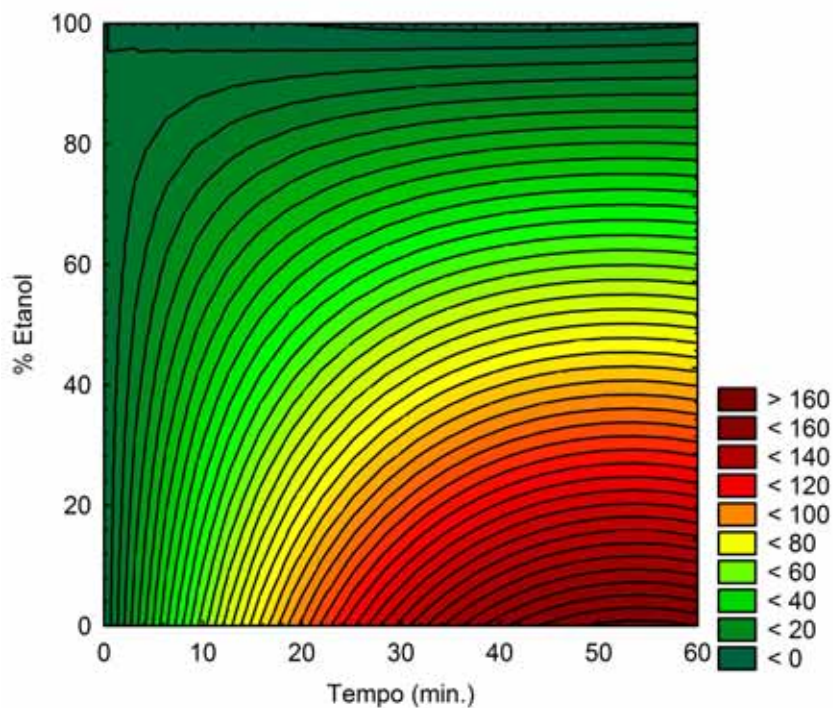


Figura 82. Vista superior do gráfico de superfície para o inchamento volumétrico em função do tempo e do teor de etanol na mistura com gasolina *A* para o silicone.

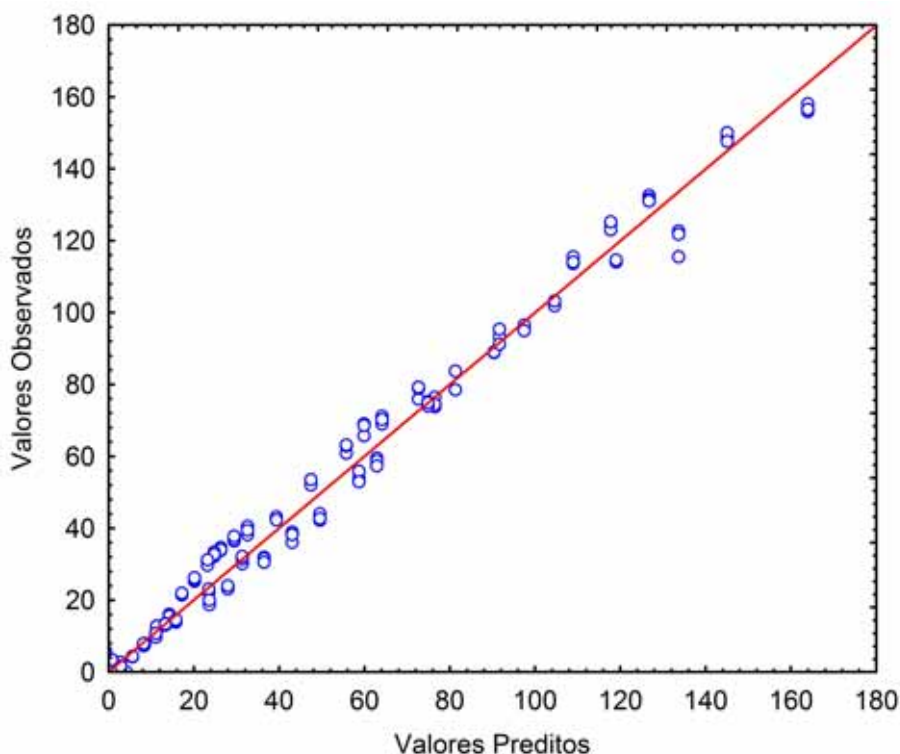


Figura 83. Valores observados x preditos para o inchamento volumétrico em função do tempo e do teor de etanol na mistura com gasolina A para o silicone, segundo a Eq.(4.6).

Através dos altos coeficientes de correlação linear obtidos, amparados pelos bons gráficos relacionando os valores observados experimentalmente e os valores preditos pelos modelos, *verificou-se uma boa capacidade de predição do teor de etanol anidro na gasolina através das medidas de inchamento, revelando também que a metodologia proposta apresenta sensibilidade suficiente para a verificação da adulteração da gasolina com excesso de etanol.*

4.5 PERFIL DE INCHAMENTO DA BORRACHA SBR EM FUNÇÃO DO TEOR DE ETANOL NA GASOLINA

Objetivo: será feita aqui uma análise do efeito que diferentes teores de etanol na gasolina provocam sobre o inchamento do SBR à 25°C, utilizando-se uma amostra de borracha SBR extraída do mesmo lençol utilizado nos estudos anteriores. Anteriormente, já foi apresentado o efeito da adição de diferentes misturas de heptano e tolueno a gasolina, agora resta observar as alterações provocadas pelo etanol.

As peças de SBR sofreram um processo prévio de extração em acetona durante 7 dias com troca diária da acetona e posterior secagem durante duas semanas.

4.5.1 Perfis de Inchamento do SBR

Foram feitas curvas de inchamento do SBR com teores de etanol de 0 (gasolina *A* pura) até 100% de álcool e até o tempo de 60 minutos. Os resultados experimentais foram feitos em triplicata, de onde se obteve a média e o intervalo de 95% confiança.

Para teores de etanol maiores que 50%, as curvas de inchamento com este solvente não se confundem com o efeito provocado pela adição de heptano, sendo portanto, eficiente na detecção de teores de etanol maiores que 50%.

Para misturas contendo menos que 50% de etanol, o efeito sobre o inchamento da borracha se assemelha ao provocado pela diluição da gasolina com um solvente alifático, no caso, heptano. Para o silicone observou-se uma boa eficiência de detecção a partir dos 30% de etanol, sem que houvesse confusão entre os efeitos provocados pelo etanol e pelo heptano.

Para fins da construção de um sensor para a análise da qualidade da gasolina, deve-se usar, por exemplo, estas duas borrachas e fazer uma comparação cruzada do inchamento destas duas borrachas sujeitas à mesma amostra de gasolina.

Para o SBR, se o inchamento for superior ao que é esperado para a gasolina *C*, há indicação da adulteração por solventes aromáticos.

Se o inchamento do SBR for inferior ao que é esperado para a gasolina *C* conforme, podem ocorrer duas situações: adição de um solvente alifático ou de um oxigenado.

Desta forma, se a variação observada na borracha SBR estiver entre o esperado para a gasolina *C* conforme e o comportamento do alifático puro, pode estar ocorrendo uma adição de algum alifático ou mesmo de um oxigenado como etanol em teores menores que 50%.

A comparação do inchamento do silicone com esta amostra de combustível vai poder definir que tipo de adulteração esta ocorrendo: se a variação observada para o silicone for inferior ao que é esperado para a gasolina com cerca de 25 a 30% de etanol, com certeza esta amostra esta adulterada pela adição em excesso de etanol.

A comparação com uma escala de inchamento em função do teor de solventes para ambas as borrachas irá informar a estimativa da concentração do solvente adicionado na gasolina adulterada.

O inchamento mássico da borracha SBR em função do teor de etanol na mistura com gasolina tipo *A* é apresentada na Figura 84, o inchamento volumétrico na Figura 85 e as alterações provocadas na massa específica na Figura 86.

Observou-se que os inchamentos mássicos e volumétricos diminuem com o acréscimo de etanol na mistura com gasolina *A* e que a massa específica mostra efeito contrário ao apresentado pelos inchamentos.

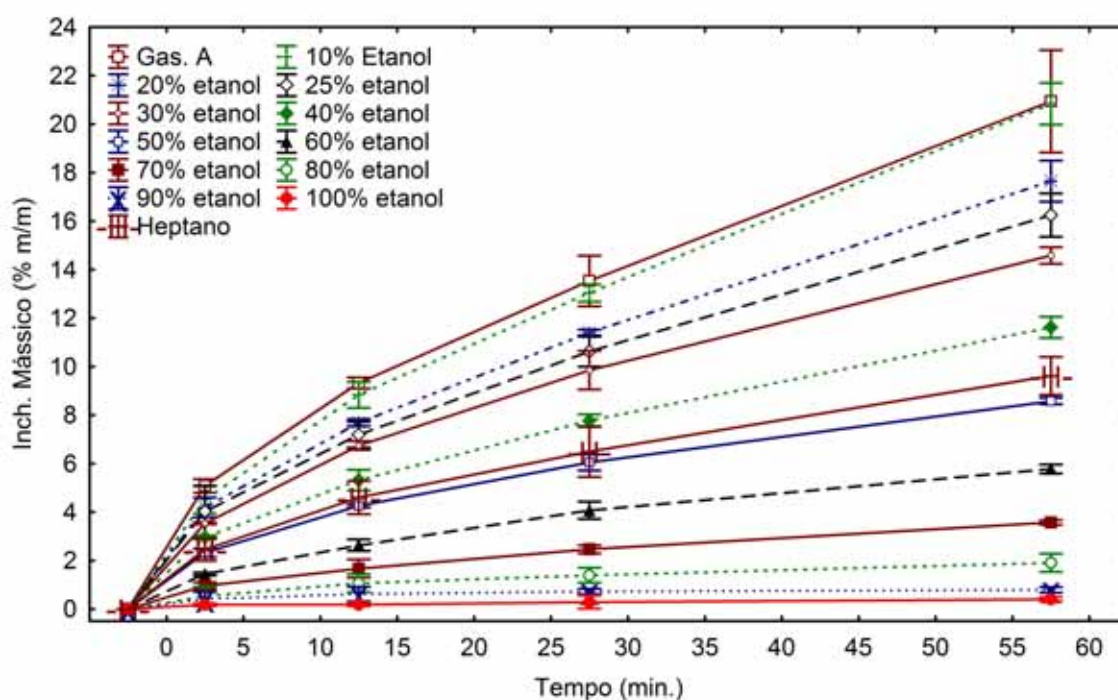


Figura 84. Inchamento mássico da borracha SBR em função do teor de etanol na gasolina tipo *A*.

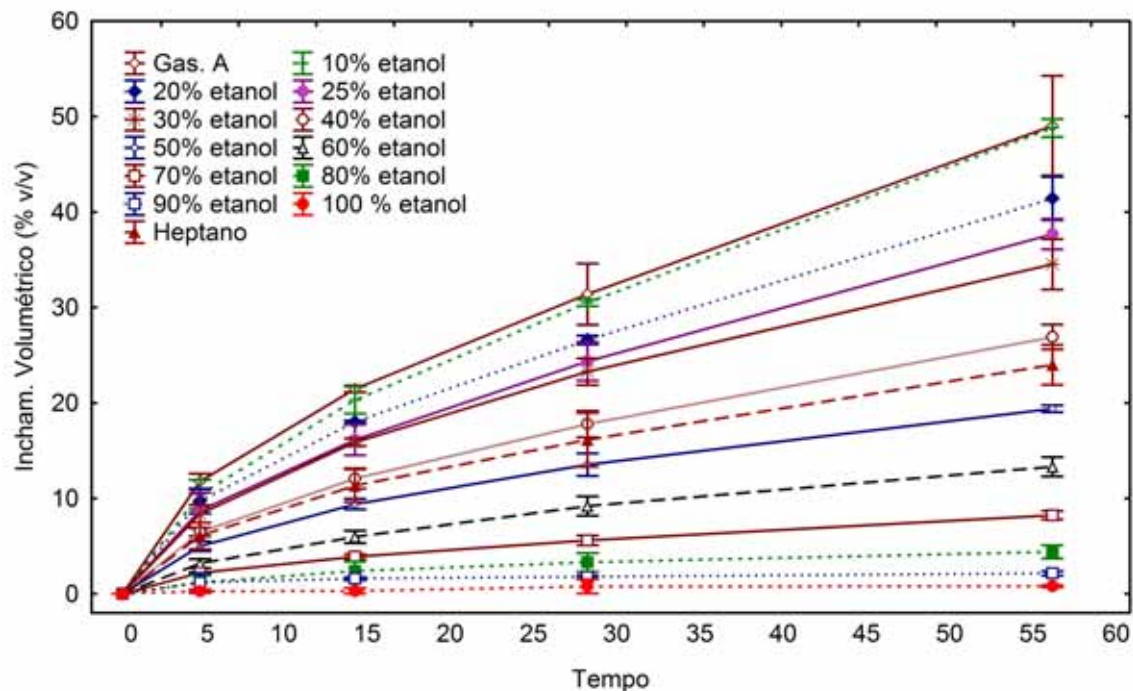


Figura 85. Inchamento volumétrico da borracha SBR em função do teor de etanol na mistura com gasolina *A*.

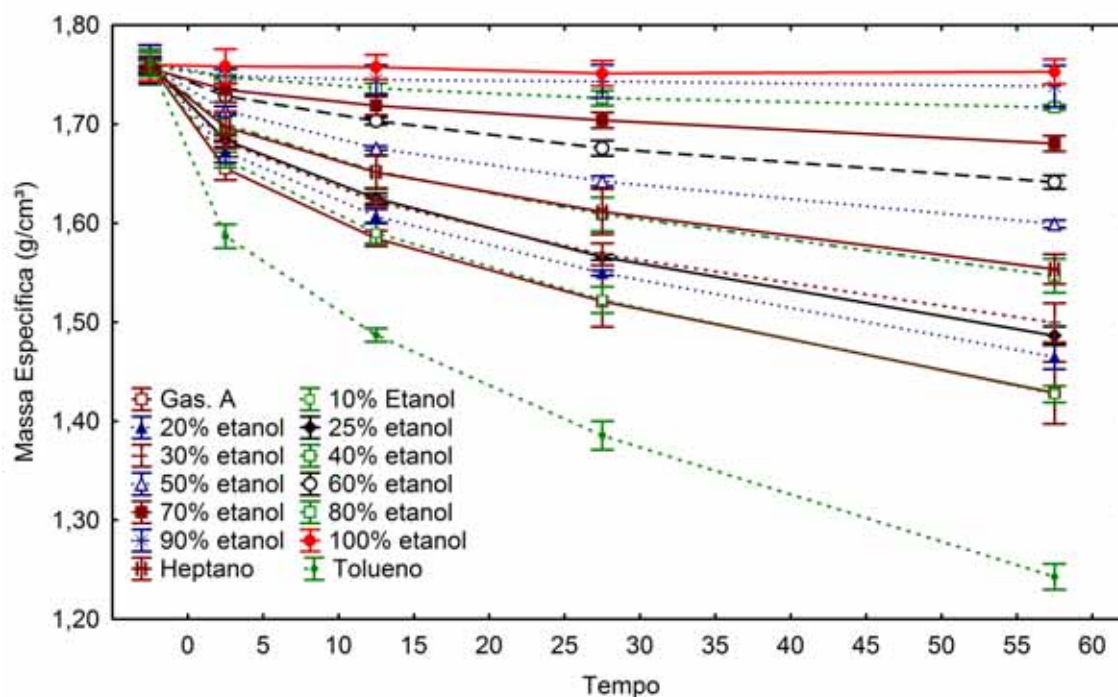


Figura 86. Massa específica da borracha SBR em função do teor de etanol na gasolina Tipo *A*.

4.5.2 Equação Ajustada para o Inchamento Volumétrico do SBR na Gasolina com Etanol

A partir dos dados experimentais foi buscada uma equação com bom ajuste aos dados experimentais, segundo um modelo polinomial do inchamento do SBR em função do teor de etanol anidro na mistura com gasolina *A*, de 0 a 100% de etanol.

A Eq. (4.7) apresenta a equação com o melhor ajuste encontrado para o inchamento volumétrico e os coeficientes encontrados para este modelo na temperatura de 25°C são fornecidos na Tabela 62.

$$\begin{aligned} \text{Inch. Vol.}(\% \text{ v/v}) = & a_1 + a_2t + a_3E + a_4t \cdot E + a_5t^2 + a_6t^3 + a_7E^3 + \dots \\ & \dots + a_8t^2 \cdot E + a_9t \cdot E^2 \end{aligned} \quad (4.7)$$

onde *t* é o tempo em minutos de inchamento e *E* é o teor de etanol na mistura com gasolina *A* multiplicado por 100.

As Figuras 87 e 88 mostram os gráficos de superfície para o inchamento volumétrico do SBR em função do tempo e do teor de etanol na mistura com gasolina *A*, enquanto a Figura 89 mostra a relação entre os valores observados e preditos segundo a Eq. (4.7), respaldado pelo alto valor do coeficiente de correlação linear R^2 igual a 0,9931.

Tabela 62. Coeficientes estimados para a equação ajustada para o inchamento volumétrico do SBR em função do teor de etanol na gasolina *A*.

Coeficientes	Erro Padrão	<i>p</i>	-95% Interv. de conf.	+95% Interv. de conf.	R^2	
<i>a1</i>	2,355505	0,467428	0,000	1,432834	3,278176	0,9931
<i>a2</i>	1,746281	0,064616	0,000	1,618733	1,873829	
<i>a3</i>	-0,059155	0,013496	0,000	-0,085796	-0,032515	
<i>a4</i>	-0,016648	0,000901	0,000	-0,018425	-0,014870	
<i>a5</i>	-0,028771	0,002757	0,000	-0,034212	-0,023330	
<i>a6</i>	0,000230	0,000031	0,000	0,000169	0,000291	
<i>a7</i>	0,000003	0,000000	0,000	0,000003	0,000003	
<i>a8</i>	0,000090	0,000010	0,000	0,000070	0,000110	
<i>a9</i>	0,000025	0,000000	0,000	0,000025	0,000025	

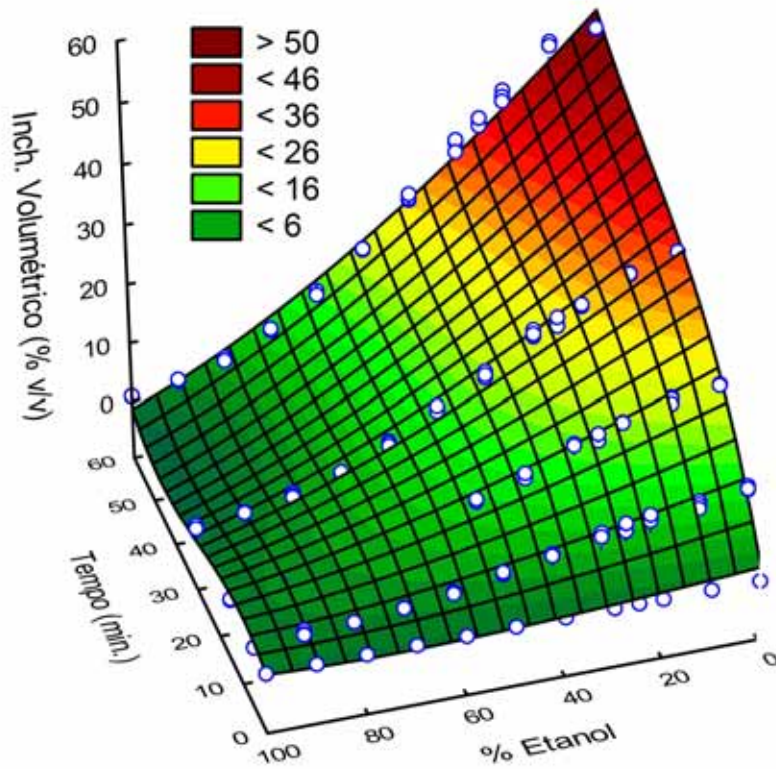


Figura 87. Gráfico de superfície para o inchamento volumétrico do SBR em função do tempo e do teor de etanol na mistura com gasolina *A*.

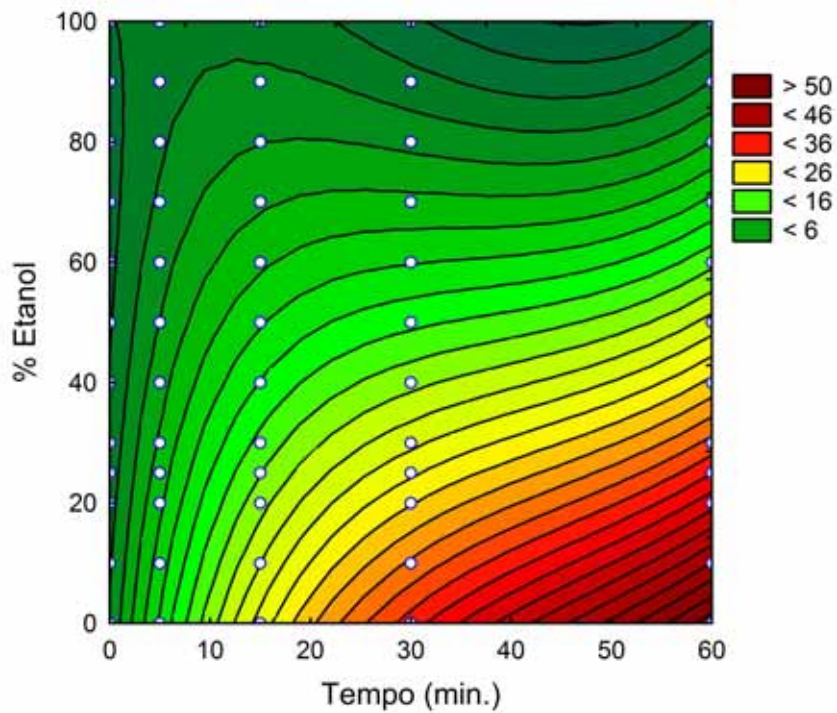


Figura 88. Vista superior do gráfico de superfície para o inchamento volumétrico do SBR em função do tempo e do teor de etanol na mistura com gasolina *A*.

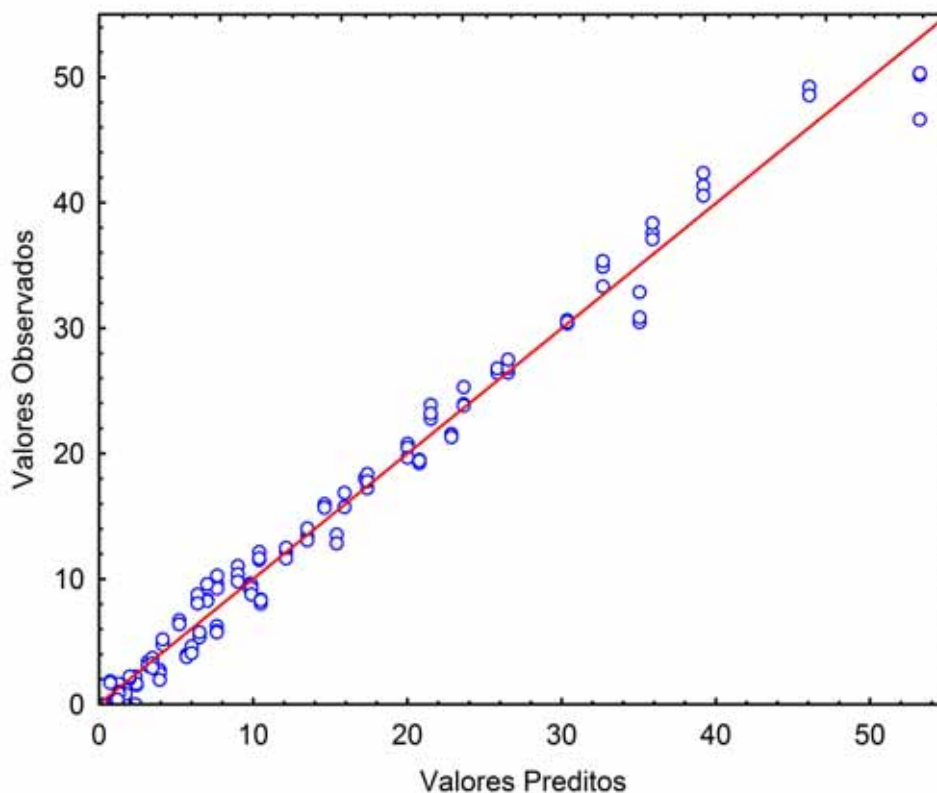


Figura 89. Valores observados x preditos para o inchamento volumétrico em função do tempo e do teor de etanol na mistura com gasolina A para o SBR, segundo a Eq. (4.7).

Verificou-se que é possível prever o inchamento da borracha SBR em função do tempo de inchamento e do teor de etanol na mistura com gasolina A , mostrando um bom ajuste aos dados experimentais.

4.6 PERFIL DE INCHAMENTO DA BORRACHA SBR COM SOLVENTES COMERCIAIS

Por fim, verificou-se o efeito de 3 solventes comerciais sobre as curvas de inchamento da borracha SBR. Os solventes comerciais utilizados são: aguarrás, thinner e querosene da marca Anjo Química, solventes de tinta adquiridos numa loja local.

Objetivo: *desejava-se saber como o inchamento da borracha SBR se comportava quando em contato com solventes alifáticos reais, passíveis de serem usados na adulteração da gasolina, ao invés dos solventes de laboratório com grau PA heptano e tolueno na temperatura de 25°C, utilizando-se uma amostra de borracha SBR extraída do mesmo lençol utilizado nos estudos anteriores*

A escolha por um solvente de grau P.A. ao invés de solventes reais foi devido à possibilidade de um maior controle das características e composição do solvente, o que era necessário na fase inicial de desenvolvimento de uma nova metodologia de análise da qualidade da gasolina.

Solventes comerciais são uma mistura de substâncias com faixa de destilação próxima, e isto não permite que se tenha o controle das propriedades e composição que era necessário no estudo do fenômeno de inchamento com gasolina.

Após a comprovação da real sensibilidade das borrachas em detectar diferentes tipos de solventes grau P.A. e a variação de suas concentrações numa mistura com gasolina, pode-se agora verificar o efeito de solventes comerciais.

Ao de utilizar o heptano grau P.A. nos ensaios de inchamento anteriores, foi considerado que este representava a classe de solventes alifáticos.

Ao se analisar a Figura 90 verifica-se que as curvas de inchamento volumétrico do heptano são muito semelhantes ao efeito produzido pelo aguarrás, thinner e querosene, o que comprova a boa escolha do heptano como representante da classe dos alifáticos. Desta forma, pode-se estender o que foi observado sobre o inchamento das borrachas com heptano como uma boa representação do que acontece com os demais solventes alifáticos.

O efeito produzido pelas gasolina *A*, pura, e gasolina *C* contendo 25% de etanol mostraram resultados de inchamento superiores aos casos com solventes puros aguarrás, thinner e querosene.

Obviamente, uma análise mais detalhada com vários outros solventes deve ser feita a fim de se construir um banco de dados contendo o inchamento de diferentes borrachas com diferentes solventes comerciais e suas variadas misturas com a gasolina.

Entretanto, deve-se salientar que os resultados obtidos com etanol não precisam de nenhuma adaptação, pois representam fielmente o álcool anidro adicionado na gasolina e as adulterações usando porcentagens em excesso ao que é permitido pela legislação.

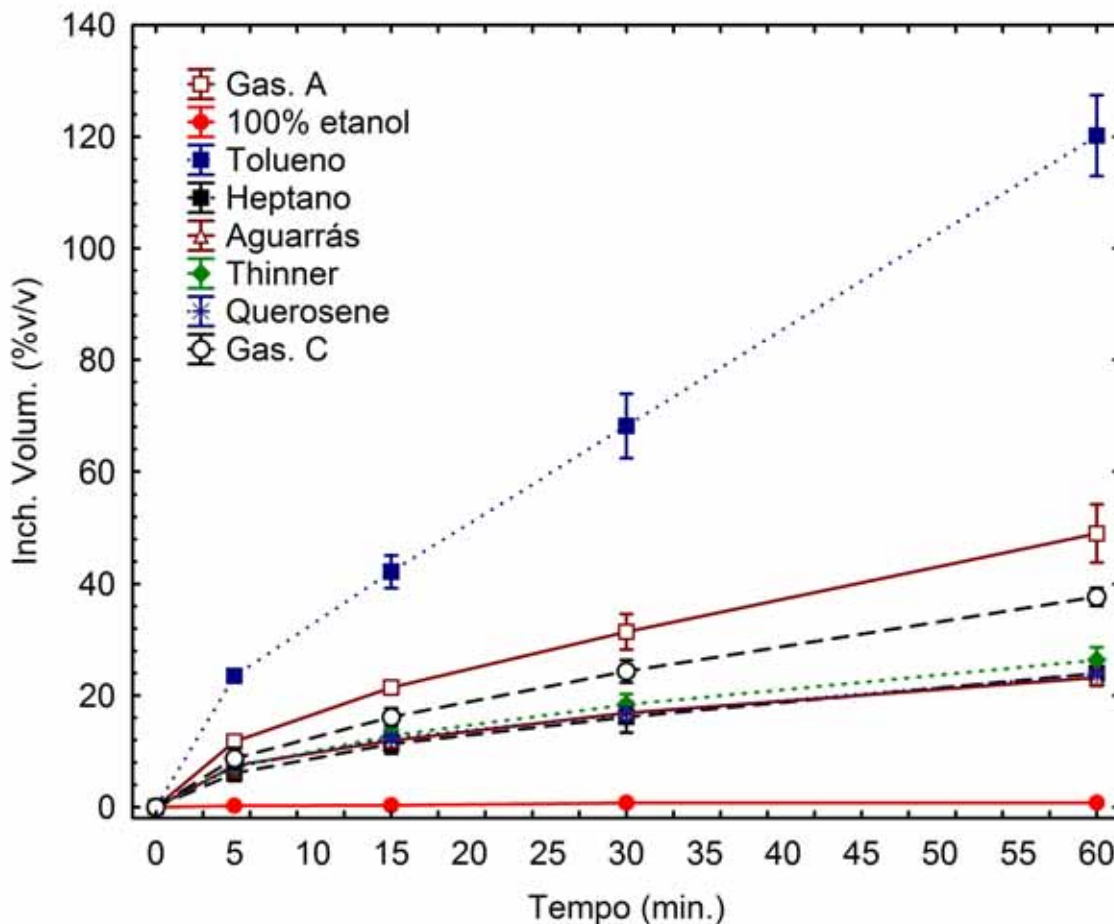


Figura 90. Inchamento volumétrico da borracha SBR com solventes comerciais.

4.7 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS COM BASE NOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE

Nos ensaios de inchamento realizados neste trabalho, observa-se que cada tipo de solvente afeta de modo diferenciado o grau de inchamento das borrachas. Este comportamento pode ser explicado com base na teoria dos parâmetros de solubilidade de Hansen.

Segundo Nielsen e Hansen (NIELSEN et al., 2005), os solventes que melhor dissolvem um polímero são também aqueles que mais incham os respectivos elastômeros vulcanizados e, quanto maior a diferença entre os parâmetros de solubilidade de Hansen, entre polímero e solvente, menor o grau de inchamento observado neste elastômero. Ou seja, quanto menor a distância D dos parâmetros de solubilidade entre um solvente e de um soluto, maior a afinidade entre eles, e portanto, mais efetivo o inchamento.

Voltando-se à Seção 2.5.5, vê-se que o solvente heptano é apolar e possui apenas o parâmetro de solubilidade de dispersão de London ($\delta_D=15,3 \text{ (MPa)}^{1/2}$), enquanto que o tolueno é fracamente polar ($\delta_D=18,0; \delta_P=1,4$ e $\delta_H=2,0 \text{ (MPa)}^{1/2}$). Já o etanol é fortemente polar, dados os valores de seus parâmetros de solubilidade ($\delta_D=15,8; \delta_P=8,8$ e $\delta_H=19,4 \text{ (MPa)}^{1/2}$).

Para todas as borrachas testadas, o menor inchamento foi observado com o solvente etanol puro. Com base nas informações sobre os parâmetros de solubilidade, pode-se concluir que a energia associada às interações intermoleculares do etanol é superior à energia existente entre as moléculas dos polímeros testados. Isto faz com que não ocorram interações entre polímero e solvente, o que se traduz pelo baixo grau de inchamento das borrachas com etanol.

Para as borrachas natural, neoprene, nitrílica, SBR e SBR alim., ***dentre os solventes testados*** neste trabalho, o tolueno (fracamente polar) provocou o maior grau de inchamento observado, sendo superior ao causado pelo heptano (apolar). Isto demonstra que o tolueno possui a menor distância D dos parâmetros de solubilidade entre borracha e solventes, indicando que estas borrachas possuem também um certo grau de polaridade em suas moléculas.

No caso do silicone, o inchamento provocado pelo heptano (apolar) supera o efeito do tolueno, o que indica que este elastômero é essencialmente apolar e que tem uma maior afinidade com solventes apolares tais como hidrocarbonetos alifáticos, que possuem forças de atração intermoleculares fracas.

Dependendo do radical associado à cadeia principal do silicone, o polímero pode adquirir uma certa polaridade, a qual afeta as características de inchamento da borracha. As borrachas de silicone com grupos metilo apresentam boa resistência em acetona e em diésteres mas um grande inchamento (até 200%) em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Substituindo-se o grupo metilo pelo radical polar trifluorpropilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$) observa-se um inchamento reduzido nos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (menor que 25%), mas ocorre um aumento do inchamento em acetona e em diésteres (MORTON, 1989). ***Este comportamento é extremamente importante neste trabalho, pois se trocarmos o radical ligado à cadeia principal do siloxano, pode-se alterar o grau de inchamento da borracha com um mesmo solvente, e assim, combinando-se diferentes siloxanos, pode-se inferir sobre o teor de substâncias polares como o etanol na gasolina. Sugere-se que este aspecto seja abordado em trabalhos futuros.***

A diferença no grau máximo de inchamento entre as diferentes borrachas com um mesmo solvente deve-se ao fato de que cada borracha possui diferentes valores nos parâmetros de solubilidade, além de variações no número de reticulações. Se outros solventes fossem testados, obter-se-iam graus de inchamento até mesmo superiores ao provocado pelo tolueno.

Nos resultados de inchamento com tolueno obtidos neste trabalho, observou-se a seguinte ordem crescente no grau e inchamento após 7 dias consecutivos de exposição a este solvente: inchamento com neoprene < nitrílica << SBR < silicone < natural << SBR aliment. Estes resultados podem, em parte, ser explicados pelos resultados obtidos na Tabela 12.

A borracha SBR aliment. apresentou a menor densidade de reticulações e o menor valor do parâmetro de solubilidade dentre todas as borrachas, indicando que esta deve ser a borracha que mais sofrerá inchamento em contato com o tolueno nas condições de equilíbrio de inchamento e tal efeito realmente foi constatado na prática

As borrachas nitrílica e neoprene obtiveram os menores valores de χ , entretanto, também apresentaram os maiores números de reticulações, o que afeta negativamente o grau de inchamento com este solvente. Este efeito também foi observado nos resultados deste trabalho, pois estas foram as borrachas que sofreram os menores graus de inchamento.

Para o silicone, os resultados experimentais não condizem com o que é mostrado na Tabela 12, pois segundo estes dados o silicone apresentou alto grau de reticulações e um alto valor de χ indicando que o inchamento neste solvente seria baixo com tolueno, o que de fato não ocorreu na prática. Isto demonstra que o parâmetro de solubilidade utilizado não é adequado para representar a amostra de silicone utilizado neste trabalho.

Sabe-se que quanto maior o valor de um dos parâmetros de solubilidade, maior a energia associada às interações intermoleculares representadas por aquele parâmetro, sendo assim, maior será a quantidade de energia necessária para separar suas moléculas.

Com base nos parâmetros de solubilidade de alguns solventes apresentados na

Tabela 4, foi construído um diagrama de solubilidade de Hansen apresentado na Figura 91. Observa-se que alguns solventes estão localizados sobre o eixo do parâmetro δ_D , o que indica que são solventes apolares como o heptano, hexano e decano. Outros solventes ocupam posições mais elevadas neste gráfico devido à existência de forças intermoleculares decorrentes de pontes de hidrogênio, tais como acontece com os alcoóis e principalmente com a água.

Chama-se a atenção na Figura 91 para a diferença existente entre metanol e etanol; embora sejam dois alcoóis de baixo peso molecular, possuem parâmetros de solubilidade diferentes quanto aos termos polares, ou seja, as ligações intermoleculares presentes nas moléculas de metanol são mais fortes do que as do etanol. *Esta diferença de energia pode ser muito útil nos experimentos de inchamento voltados à detecção de alcoóis numa mistura de hidrocarbonetos tais como na gasolina.*

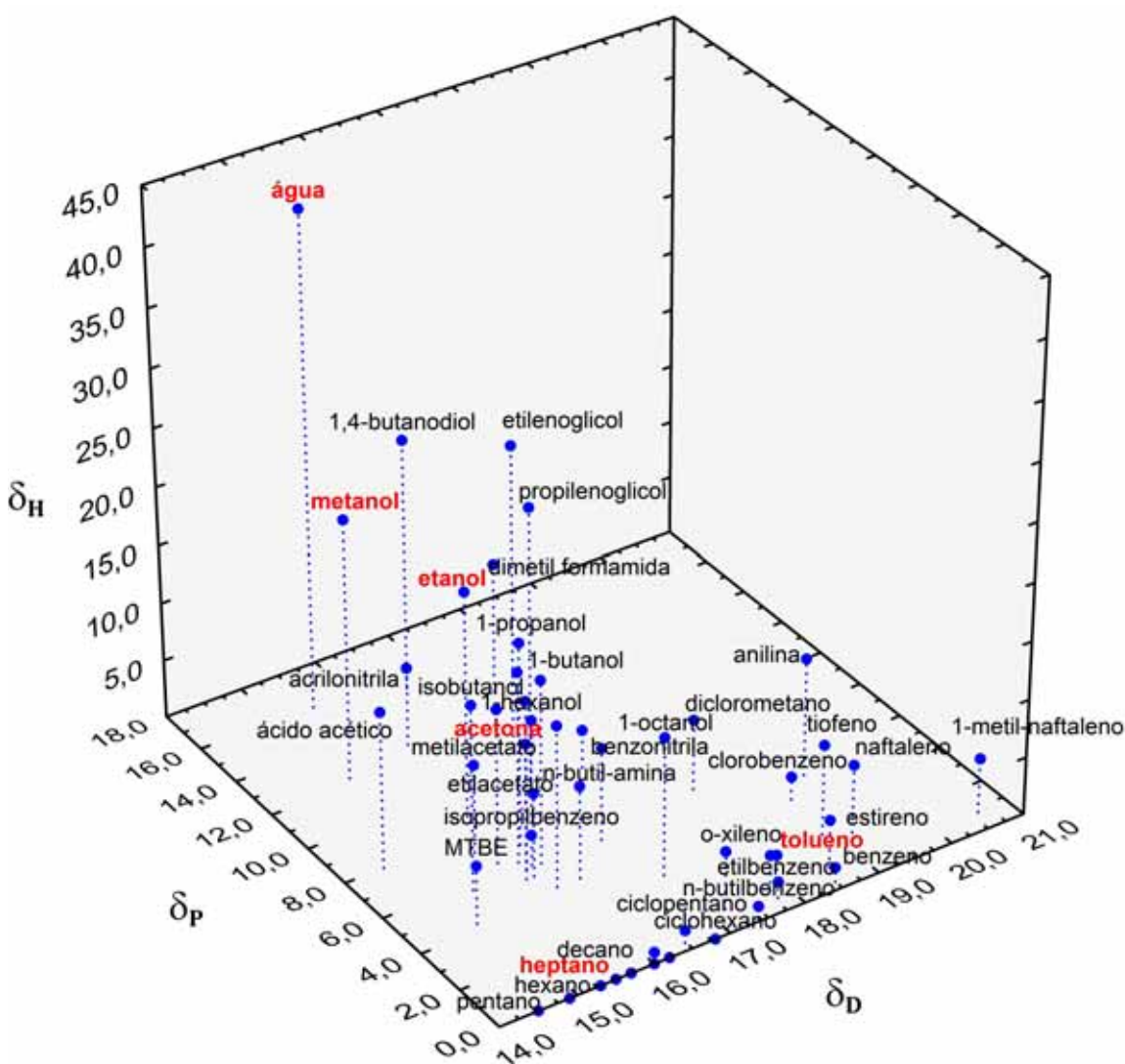


Figura 91. Diagrama de solubilidade dos parâmetros de Hansen em $(\text{MPa})^{1/2}$ para alguns solventes a 25°C .

Para as seis borrachas testadas, o inchamento observado com etanol puro foi praticamente zero, ou seja, não houve interação entre o polímero e etanol. Quando da mistura de gasolina *A* com várias frações de etanol, observou-se que o inchamento das borrachas diminuía com o acréscimo de etanol. Com base nos parâmetros de solubilidade superiores do metanol em comparação aos do etanol, pode-se esperar uma interação ainda menor entre borrachas e metanol devido ao aumento da distância *D* de solubilidade. Ou seja, o inchamento provocado nos elastômeros por misturas de metanol com gasolina deve ser inferior ao provocado pelas respectivas misturas de etanol com gasolina. Esta possível diferença sobre o inchamento entre alcoóis pode ser utilizada para diferenciar as adulterações da gasolina com excesso de etanol anidro das que são feitas pela adição de metanol ao combustível.

Tal efeito necessita de comprovação experimental, entretanto, a avaliação dos parâmetros de solubilidade mostra evidências de que o inchamento de elastômeros em misturas da gasolina com um álcool deve ser diferente, em magnitude, dependendo do álcool que for utilizado.

Com base nos dados dos parâmetros de solubilidade de Hansen dos solventes da

Tabela 4 e das borrachas natural e nitrílica da Tabela 3, foi feita uma relação entre a distância D dos parâmetros de solubilidade. Esta análise foi feita apenas para estas duas borrachas pois, dos seis parâmetros de solubilidade totais das borrachas mostrados na Tabela 12, apenas para as borrachas natural e nitrílica eram conhecidos os parâmetros parciais de Hansen. A análise da distância D é apresentada na Figura 92, onde os dados foram postos em ordem crescente da distância D para a borracha nitrílica.

Na Figura 92 quanto maior a distância D , menor a afinidade da borracha pelo respectivo solvente, e portanto menor o grau de inchamento do elastômero. Observa-se que as menores distâncias para a borracha nitrílica são obtidas utilizando-se solventes aromáticos e clorados, sendo o menor valor para o *o*-xileno. Quando se utiliza solventes fortemente polares como alcoóis e água, a distância aumenta consideravelmente e a afinidade entre eles diminui.

Para a borracha natural, verifica-se a mesma tendência geral observada para a borracha nitrílica, entretanto com valores ligeiramente maiores para a borracha natural. Além disso, para alguns solventes, a distância D da borracha natural é menor do que a da borracha nitrílica. Para a borracha natural, as menores distâncias D foram obtidas com os solventes clorobenzeno, diclorometano e benzonitrila.

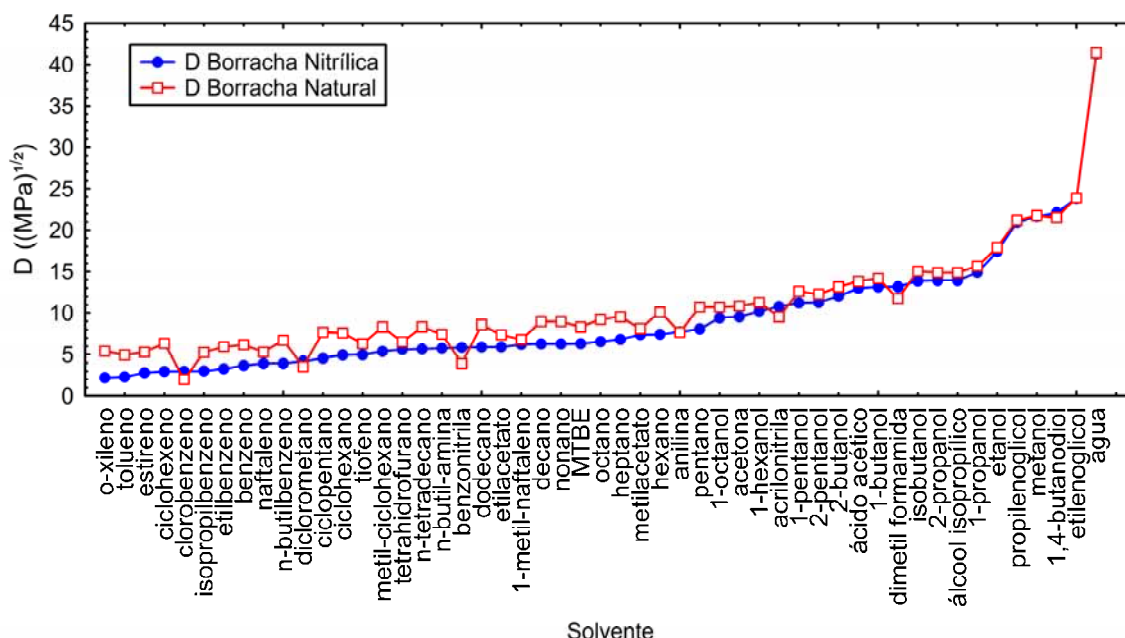


Figura 92. Distância D entre os parâmetros de solubilidade de Hansen de solventes e de duas borrachas: nitrílica e natural.

A Figura 92 exemplifica bem as diferentes afinidades químicas de uma borracha por vários solventes, em função dos valores dos

parâmetros de solubilidade de Hansen. Quanto maior a “semelhança” dos três parâmetros de Hansen entre soluto e solvente, maior será o poder de solvência deste solvente, resultando em altos valores de inchamento do polímero.

O mesmo tipo de gráfico pode ser feito para uma borracha e misturas de dois ou mais tipos de solventes, como o que acontece nas misturas de gasolina com etanol anidro. A qualidade de um solvente para um dado polímero pode ser alterada por mudanças na temperatura ou pela adição de outro solvente à mistura de solventes, ou pela alteração da fração volumétrica entre os solventes (TERAOKA, 2002).

Assim sendo, conhecendo-se os parâmetros de solubilidade das borrachas, da gasolina e dos solventes adulterantes do combustível, pode-se correlacionar a distância D com o grau de inchamento máximo obtido e com a concentração de um solvente na mistura.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigadas as propriedades de borrachas vulcanizadas sob a ação de solventes adulterantes de gasolina tipo C. Esta pesquisa visou obter dados experimentais e análise de modelos para o estudo do fenômeno de inchamento de borrachas vulcanizadas quando em contato com solventes e assim obter uma nova metodologia de análise da qualidade de combustíveis, principalmente da gasolina.

O inchamento das borrachas mostrou experimentalmente depender e ser uma função do tempo de exposição ao solvente e da composição do solvente, tanto em termos de que tipo de compostos estão presentes quanto da concentração destes.

Observou-se que a condição com troca diária da acetona no processo de extração das borrachas resulta em uma maior perda de massa do corpo de prova devido à extração de uma maior quantidade de material da borracha. Na condição sem troca, alcança-se um equilíbrio de extração em uma condição com menores perdas de massa, pois que a crescente concentração de material na acetona impede a completa difusão deste para fora das peças de borracha. Já na condição com troca diária, todos os dias um novo equilíbrio de extração é estabelecido entre a borracha e a acetona. Logo, concluiu-se que a condição com troca diária de acetona produz uma extração mais efetiva dos materiais dispersos na matriz polimérica e que poderiam afetar os resultados de inchamento. Em geral, observou-se que 7 dias é um tempo razoável para se estabelecer como padrão para a extração de todas as borrachas. Em relação à etapa de secagem das borrachas após a extração em acetona, duas semanas é o tempo admitido como suficiente para a evaporação da acetona de todas as borrachas.

Estabelecer uma relação entre o inchamento de uma borracha com solventes puros não é difícil, entretanto, fazer o mesmo quando ocorre uma mistura destes solventes em várias proporções com a gasolina é uma tarefa complicada que depende da sensibilidade do método.

Para verificar a sensibilidade do método proposto neste trabalho e a aplicabilidade para tempos curtos de análise foi realizado um planejamento experimental de mistura contendo quatorze curvas de inchamento. Os componentes do planejamento são a % v/v de gasolina C, heptano e tolueno e a borracha utilizada foi a SBR (estireno-

butadieno) que tem alta afinidade por compostos aromáticos. As respostas analisadas foram o inchamento mássico e volumétrico para os tempos de 5 e 15 minutos de exposição da borracha SBR às diferentes misturas de solventes preconizadas no planejamento experimental. A análise da variância, respaldada pelos altos valores obtidos de R^2 -ajustado (maiores que 0,98 e 0,97 para os inchamentos mássico e volumétrico, respectivamente) revelou que o método é eficiente e que existe uma alteração bastante significativa dos inchamentos mássico e volumétrico devido às alterações do teor de tolueno na mistura. Os maiores valores foram obtidos com tolueno puro (12,13% em 5 min. e 25,38% em 15 min. para inchamento mássico; 24,70% em 5 min. e 52,24% em 15 min. para inchamento volumétrico). Os menores valores de inchamento foram obtidos com heptano puro (2,45% em 5 min. e 4,93% em 15 min. para inchamento mássico; 5,81% em 5 min. e 11,84% em 15 min. para inchamento volumétrico).

Pôde-se também comprovar que a disparidade entre os inchamentos com tolueno e heptano aumentam com o tempo. Isto demonstra na pesquisa realizada que os resultados tornam-se mais acurados quanto maior for o tempo de exposição da borracha aos solventes.

Foi verificado nas pesquisas realizadas que a magnitude dos valores de inchamento são maiores em termos volumétricos do que em mássicos, o que indica que a precisão dos dados obtidos com base em medidas de volume é mais adequada ao estudo realizado. Entretanto, verificou-se que a borracha SBR, nas condições experimentais estabelecidas, é adequada como meio de quantificação apenas de compostos aromáticos, e não de alifáticos, pois o efeito da adição de heptano sobre gasolina *C* não foi tão intenso quanto o provocado pelas adições de tolueno.

Após verificar a sensibilidade do método para a predição da qualidade da gasolina *C* em tempos curtos de análise e com várias concentrações e misturas de solventes, levantou-se a dúvida sobre o comportamento de diferentes borrachas quando em contato com os mesmo solventes. Foram testadas as diferentes afinidades de 6 tipos de borrachas (neoprene, nitrílica, natural, SBR, SBR alim. e silicone) por quatro solventes: gasolina *C*, heptano, tolueno e etanol. Os três últimos solventes representam as três categorias de solventes que podem ser usados na adulteração da gasolina *C* no Brasil: alifáticos, aromáticos e oxigenados, respectivamente. Também foi feito um estudo da influência do processo de extração em acetona sobre os perfis de inchamento destas borrachas, dependendo do tipo de solvente.

O perfil de inchamento para a borracha de silicone mostra um comportamento singular em comparação às demais borrachas, pois apenas para o caso com silicone o aumento de massa provocado pela exposição ao heptano foi superior ao tolueno. Para as cinco demais borrachas, o tolueno sempre provocou os maiores inchamentos observados. Esta “preferência” do silicone por heptano aliada ao seu alto valor de incremento de massa observado (cerca de 90 %m/m em 60 min.) demonstra que esta borracha tem uma grande afinidade por compostos alifáticos, tal como o heptano.

Para o silicone, o processo de extração em acetona afetou apenas levemente o inchamento desta borracha. Os valores de variação de massa sem extração foram um pouco inferiores aos seus respectivos casos com extração, sendo que esta diferença numérica é praticamente nula nos primeiros minutos. Concluiu-se que a realização de um processo prévio de extração em acetona não se justifica para a borracha de silicone, pois o ganho que se obtém com o aumento do inchamento com os quatro solventes testados foi muito pequeno, principalmente com o etanol, não compensando assim o tempo e nem o solvente acetona gastos para a realização do processo de extração.

Também se observou que, devido ao inchamento com heptano, tolueno e gasolina *C* serem quantitativamente muito próximos, a borracha de silicone será capaz de detectar apenas adições em excesso de etanol anidro a gasolina *C*, mas não vai poder indicar com grande sensibilidade uma diluição da gasolina devido à adição de qualquer outro solvente, alifático ou aromático. Além disso, os resultados obtidos com silicone em relação ao inchamento com etanol mostraram-se extremos ao apresentado pelos solventes heptano, gasolina *C* e tolueno, o que demonstrou que esta borracha apresenta grande capacidade para o seu uso como um meio de detecção de excesso de etanol na gasolina.

Verificou-se que se pode utilizar a borracha SBR de duas formas, com e sem extração. Como a extração aproxima a curva de inchamento do heptano para a curva da gasolina *C*, isto quer dizer que existe uma maior amplitude de variação, ou diferença, entre o inchamento com heptano em relação à curva para o etanol anidro. Este comportamento pode ser utilizado para a detecção também do teor de etanol na gasolina *C*. Já a borracha SBR sem extração, por apresentar uma maior diferença entre o inchamento com tolueno em relação à gasolina, pode-se utilizá-la para prever a concentração de aromáticos neste combustível.

Com a observação destes perfis de inchamento em várias situações de extração e composição de solventes, verificou-se que se pode construir um sensor de análise da qualidade da gasolina, a

princípio com três peças de borracha: SBR com extração, SBR sem extração e silicone. O cruzamento das informações obtidas com estes três elastômeros inchados em contato com a amostra de combustível irá fornecer o resultado sobre a qualidade da gasolina, se esta adulterada ou não, por qual solvente e qual a concentração do adulterante.

A partir dos dados experimentais de inchamento mássico da borracha de silicone em função do teor de etanol anidro na mistura com gasolina *A*, de 0 a 100% de etanol, foi obtida uma equação segundo um modelo polinomial do inchamento do silicone. Várias tentativas usando diversos modelos foram feitas até se obter um modelo com um bom ajuste dos dados experimentais, obtendo-se um R^2 igual a 0,9930. Através dos altos coeficientes de correlação linear obtidos, amparados pelos bons gráficos relacionando os valores observados experimentalmente e os valores preditos pelos modelos, verificou-se uma boa capacidade de predição do teor de etanol anidro na gasolina através das medidas de inchamento, revelando também que a metodologia proposta apresenta sensibilidade suficiente para a verificação da adulteração da gasolina com excesso de etanol.

Também se verificou que é possível prever o inchamento da borracha SBR em função do tempo de inchamento e do teor de etanol na mistura com gasolina *A*, mostrando um bom ajuste aos dados experimentais. A partir dos dados experimentais foi buscada uma equação com bom ajuste aos dados experimentais, para o inchamento volumétrico, segundo um modelo polinomial do inchamento do SBR em função do teor de etanol anidro na mistura com gasolina *A*, de 0 a 100% de etanol, obtendo-se um coeficiente de correlação R^2 de 0,9931.

Após se comprovar a real sensibilidade das borrachas em detectar diferentes tipos de solventes e também a variação de suas concentrações numa mistura com gasolina, verificou-se o efeito de 3 solventes comerciais sobre as curvas de inchamento da borracha SBR. As curvas de inchamento volumétrico do heptano foram muito semelhantes ao efeito produzido pelo aguarrás, thinner e querosene, o que comprova a boa escolha do heptano como representante da classe dos alifáticos. Desta forma, pode-se estender o que foi observado sobre o inchamento das borrachas com heptano como uma boa representação do que acontece com os demais solventes alifáticos.

O efeito produzido pelas gasolina *A*, pura, e gasolina *C* contendo 25% de etanol mostraram resultados de inchamento superiores aos casos com solventes puros aguarrás, thinner e querosene.

Também foi feita uma análise comparativa entre os parâmetros de solubilidade de Hansen e o grau de inchamento das borrachas.

Com base nos parâmetros de solubilidade superiores do metanol em comparação aos do etanol, pode-se esperar uma interação ainda menor entre borrachas e metanol devido ao aumento da distância D de solubilidade, obtendo-se graus de inchamento menores para misturas de metanol com gasolina, quando comparadas às respectivas misturas deste combustível com etanol. Tal efeito necessita de comprovação experimental, entretanto, a avaliação dos parâmetros de solubilidade mostra evidências de que o grau de inchamento de elastômeros em misturas de gasolina com um álcool deve ser diferente dependendo do álcool que for utilizado.

Uma análise mais detalhada com vários outros solventes deve ser feita a fim de se construir um banco de dados contendo o inchamento de diferentes borrachas com diferentes solventes comerciais e suas variadas misturas com a gasolina. Entretanto, os resultados obtidos com etanol para as borrachas de silicone e SBR não precisam de nenhuma adaptação, pois representam fielmente o álcool anidro adicionado na gasolina e as adulterações usando porcentagens em excesso ao que é permitido pela legislação.

Por fim, o objetivo principal traçado para este trabalho de doutorado foi alcançado com grande êxito, pois se definiu uma nova metodologia de análise da qualidade de combustíveis utilizando como princípio um fenômeno muito simples da Natureza: a absorção de um solvente por uma borracha. Conseguiu-se comprovar matematicamente com altos valores do coeficiente de correlação a estreita relação entre o inchamento e o tipo e concentração de um solvente numa mistura com gasolina.

Além do inchamento e variações de densidade, qualquer outra alteração mecânica, ótica, elétrica, de natureza física ou química pode ser utilizada na análise da qualidade, pois a absorção do solvente pelo polímero afeta uma série de outras propriedades da borracha.

Embora aplicado neste trabalho para o caso da gasolina, esta metodologia pode ser aplicada em qualquer outra situação em que se deseje estimar a quantidade de uma substância em um fluido qualquer de composição desconhecida.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros são:

1. Coletar amostras de gasolina tipo *A* de diferentes refinarias do país e verificar a amplitude de variação do inchamento com diferentes borrachas. Com isso será possível estabelecer uma medida da precisão do método devido à composição variada da gasolina, dependendo de sua origem;
2. Verificar o efeito da temperatura sobre os perfis de inchamento, fazendo variações de 10°C a 45°C para verificar o efeito de diferentes valores de temperatura ambiente;
3. Verificar o efeito de outros solventes comerciais disponíveis no mercado a fim de se estabelecer um banco de dados de inchamento em função das várias possibilidades de adulteração;
4. Comparar o inchamento em diferentes borrachas provocado por misturas de gasolina Tipo *A* com etanol e também com metanol a fim de saber se é possível diferenciar estes dois tipos de adulteração;
5. Testar o efeito da mudança do tipo de radical ligado à cadeia principal do polímero de silicone sobre o grau de inchamento da borracha. Verificar se a utilização de um radical polar como o fenil ou o trifluorpropilo pode melhorar a capacidade de predição do teor de etanol e de metanol na gasolina por este elastômero. Verificar se a utilização conjunta de diferentes siloxanos melhora a capacidade preditiva da qualidade do combustível;
6. Testar a precisão dos modelos de inchamento encontrados sobre amostras de gasolina adulteradas intencionalmente com diversos solventes e várias concentrações, incluindo o etanol anidro;
7. Estudar a possibilidade do uso de outras alterações, que não o inchamento, provocadas na borracha pelo contato com solventes, sejam elas alterações de natureza mecânica, ótica, elétrica, físicas ou químicas;
8. Modelar e simular o fenômeno de inchamento das borrachas;

9. Construir o protótipo de um equipamento portátil que use o fenômeno de inchamento de peças de borracha como método de identificação/quantificação de possíveis anomalias e/ou adulterações da gasolina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIAENSENS, P., et al. Determination of the Local Cross-Link Density in Polyisobutylene-Based Elastomers by NMR Imaging. *Macromolecules*, v.36, p.706-711. 2003.

AKIBA, M. e A. S. HASHIM. Review: Vulcanization in Crosslinking in Elastomers. *Prog. Polym. Sci.*, v.22, p.475-521. 1997.

ANP. Solventes - Agência Nacional do Petróleo. Informe Conjuntura & Informação, v.Abril, nº4. 1999.

_____. Referência Eletrônica. Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em: Access Date:2008 2008

ASTM-D297. Standard Test Methods for Rubber Products—Chemical Analysis: ASTM International 2002.

ASTM-D471. Standard Test Method for Rubber Property—Effect of Liquids: ASTM International 98.

ASTM-D2000. D2000–03a:Standard Classification System for Rubber Products in Automotive Applications: ASTM International 2004.

ASTM-D6814. Standard Test Method for Determination of Percent Devulcanization of Crumb Rubber Based on Crosslink Density: ASTM International 2002.

ATKINS, P. W. Físico-Química. Sexta Edição. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., v.2. 1999.

BARBETTA, P. A., M. M. REIS e A. C. BORNIA. Estatística para cursos de engenharia e informática. 2ª Edição. São Paulo/SP: Editora Atlas S.A. 2004.

BARTON, A. F. M. Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters. CRC Press Inc. 1983.

BORDES, C., et al. Determination of poly(ϵ -caprolactone) solubility parameters: Application to solvent substitution in a microencapsulation process. *International Journal of Pharmaceutics*, v.383, p.236-243. 2010.

BOWER, D. I. *An Introduction to Polymer Physics*. United Kingdom: Cambridge University Press. 2002.

BURKE, J. *Solubility Parameters: Theory and Application*. The Oakland Museum of California August. 1984.

BURRI, J., et al. Gasoline Composition Determined by HNMR Spectroscopy. *Fuel*, v.83, p.187-193. 2004.

CHARLES E. CARRAHER, J. *Polymer Chemistry*. Sixth Edition, Revised and Expanded. New York: Marcel Dekker, Inc. 2003.

CIÊNCIA-HOJE. v.28, n.165, p.2-7. 2000.

COOPER, W. J., P. D. KRASICKY e F.J.RODRIGUEZ. Dissolution rates of poly(methyl methacrylate) films in mixed solvents. *Appl. Polym. Sci*, v.31, n.1, p.65-73. 1986.

DAN HERTZ, J., A. FARINELLA e I. DANNY HERTZ. *Polymers: A Brief Tutorial*. In: Energy Rubber Group Education Program, 2001, Proceedings of Energy Rubber Group Education Program. September 18 - 19, 2001.

DRUMMOND, R., G. L. BOYDSTON e N. A. PEPPAS. Properties of positive resists. III. The dissolution behavior of poly(methyl-methacrylate-co-maleic anhydride). *J. Appl. Polym. Sci.*, v.39, n.11/12, p.2267-2277. 1990.

ERMAN, B. e B. M. BAYSAL. Temperature Dependence of Swelling of Polystyrene Networks. *Macromolecules*, v.18, n.9, p.1696-1700. 1985.

FAVRE, E., et al. Application of Flory-Huggins Theory to Ternary Polymer-Solvents Equilibria: A Case Study. *Eur. Polym. J.*, v.32, n.3, p.303-309. 1996.

FDA-CFR(US). Code of Federal Regulations- CFR, Title 21, Volume 3. 21CFR177.2600 2010.

FLORY, P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, NY: Cornell University Press. 1953p.

FREED, K. F. e A. I. PESCI. Computation of the Cross-Link Dependence of the Effective Flory Interaction Parameter χ for Polymer Networks. *Macromolecules*, v.22, p.4048-4050. 1989.

FROLICH, P. K. U.S.A Patent 2,497,123 U.S.A. Patent 2,497,123 1950.

FURTADO, A. M., et al. Avaliação do Processo de Cura da Borracha Nitrílica (NBR) pela Resina Fenólica através do Cálculo da Constante de Cura. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.11, n.1. 2001.

HANLEY, J. Swelling effects in dynamic equi-biaxial testing of EPDM elastomers by the bubble inflation method. 2008Engineering Doctoral (Engineering Doctoral). School of Manufacturing and Design Engineering, Dublin Institute of Technology, Dublin, 2008.

HANSEN, C. M. e A. L. SMITH. Using Hansen solubility parameters to correlate solubility of C60 fullerene in organic solvents and in polymers. *Carbon*, v.42, p.1591–1597. 2004.

HAYDEN, H. W., W. G. MOFFATT e J. WULFF. The Structure and Properties of Materials. (Mechanical Behavior). New York: John Wiley & Sons, v.III. 1965.

HERTZ JR., D. L. Solubility parameter concepts - A new look. In: Meeting of Rubber Division, American Chemical Society., 1989, Mexico City. Proceedings of Meeting of Rubber Division, American Chemical Society. Mexico City. May 9-12, 1989.

HOLDEN, G. Elastomers, Thermoplastic. In: John Wiley & Sons, Inc. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. v. 6. p. 63-88. 2005.

KASHIWAGI, H., et al. Thermal Conductivity and Density of Toluene in the Temperature Range 273-373 K at Pressures up to 250 MPa. *International Journal of Thermophysics*, v.3, n.3. 1982.

MANJKOW, J., et al. Influence of processing and molecular parameters on the dissolution rate of poly-(methyl methacrylate) thin films. *J. Electrochem Soc.*, v.134, n.8, p.2003-2007. 1987.

MARJOTTA-MAISTRO, M. C. Ajustes nos Mercados de Álcool e Gasolina no Processo de Desregulamentação. 2002 Tese de Doutorado em Ciências Área de Concentração: Economia Aplicada, Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2002.

MILLER-CHOU, B. A. e J. L. KOENIG. A review of polymer dissolution. *Prog. Polym. Sci.*, v.28, p.1223–1270. 2003.

MORRIS, R. E. e P. T. WAGNER. Swelling of Nitrile Rubbers by Iso-octane-Toluene Blends. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.49, n.3, p.445-448. 1957.

MORTON, M. *Rubber Technology*. 2nd Edition. New York: Van Nostrand Reinhold. 1989.

MYERS, R. H. e D. MONTGOMERY. *Response Surface Methodology: process and product optimization using design experiments*. John Wiley & Sons Publication. (Wiley Series in Probability and Statistics). 1995.

NEUBURGER, N. A. e B. E. EICHINGER. Critical Experimental Test of the Flory-Rehner Theory of Swelling. *Macromolecules*, v.21, p.3060-3070. 1988.

NIELSEN, T. B. e C.M. HANSEN. Elastomer swelling and Hansen solubility parameters. *Polymer Testing*, n.24, p.1054–1061. 2005.

ORWOLL, R. A. e P. A. ARNOLD. Polymer–Solvent Interaction Parameter χ - Chapter 14. In: AIP Press. *Physical Properties of Polymers Handbook*. New York: J. E. Mark, 1996.

OTTENBRITE, R. M. e N. FADEEVA. *Polymer Systems for Biomedical Applications-An Overview*. In: American Chemical Society. *Polymeric Drugs and Drug Administration*. Washington, DC: R. M. Ottenbrite, 1994.

OUANO, A. C. e F. A. CAROTHERS. Dissolution dynamics of some polymers: solvent–polymer boundaries. *Polym. Engineering Sci.*, v.20, n.2, p.160-166. 1980.

PANP-41. Portaria ANP Nº 41, DE 13.3.2001- Agência Nacional do Petróleo. 2001.

PAPANU, J. S., *et al.* Dissolution of thin poly(methyl methacrylate) films in ketones, binary ketone/ alcohol mixtures, and hydroxy ketones. *J. Electrochemical Soc.*, v.136, n.10, p.3077-3083. 1989.

PERRY. Perry's Chemical Engineers' Handbook. Seventh Edition. McGraw-Hill Companies, Inc. 1999.

PETROBRAS. PETROBRAS Petróleo Brasileiro S.A. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/portal/produtos.htm>>. Acesso em: 2009.

QMCWEB. Forças Intermoleculares. *Revistas Especiais: Química*: 5 p. 2011.

RODGERS, B., *et al.* Rubber Compounding. In: John Wiley & Sons, Inc. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. v. 11. p. 612-670. 2005.

RUBBERPEDIA. Polímeros, Elastômeros e Borrachas. Portal da Indústria da Borracha. Site: <http://www.rubberpedia.com> 2010.

SCHWEITZER, P. A. Corrosion of Polymers and Elastomers. CRC Press, Taylor & Francis Group, v.2nd Edition. (*Corrosion Engineering Handbook*). 2006.

SENICHEV, V. Y. e V. V. TERESHATOV. General Principles Governing Dissolution of Materials in Solvents. In: CP-Chemtec Publishing Inc. *Handbook of Solvents*. G. Wypych, v. 5. p. 2001a.

_____. Solubility of Selected Systems and Influence of Solutes. In: CP-ChemTec Publishing. *Handbook of Solvents*. G. Wypych, v. 5. p. 2001b.

SOUZA, Â. M. D. Estudo de Emissões de Vapores Orgânicos no Carregamento de Gasolina em Caminhões-Tanque. 2004 Dissertação de Mestrado Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2004.

SOUZA, P. P. D., G. G. SILVA e L. O. F. AMARAL. Transição vítrea: Uma abordagem para o Ensino Médio. Química Nova na Escola: 21-25 p. 2004.

SPENADEL, L. e R. J. GOOD. Synthetic Rubber for Self-sealing Fuel Tanks. Industrial and Engineering Chemistry, v.51, n.8, August, p.935-936. 1959.

SPERLING, L. H. Introduction to Physical Polymer Science. 4th Edition. John Wiley & Sons, Inc. 2006.

SRF. Ato Declaratório Interpretativo Secretaria da Receita Federal nº 15, de 2 de setembro de 2003. DOU de 04/09/2003. Secretaria da Receita Federal 2003.

STROBL, G. The Physics of Polymers - Concepts for Understanding their Structures and Behavior. Third Revised and Expanded Edition. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2007a.

_____. The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior. Third Revised and Expanded Edition. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007b.

TAKESHITA, E. V. Adulteração de Gasolina por Adição de Solventes: Análise dos Parâmetros Físico-Químicos. 2006. Dissertação de Mestrado (Dissertação de Mestrado). Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, Florianópolis-SC, 2006.

TERAOKA, I. Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties. New York: John Wiley & Sons, Inc. 2002.

UEBERREITER, K. Diffusion in polymers. In: NY: Academic Press, Crank J. and Park G.S. Editors. The solution process. New York: v. 219-257. 1968.

VALENTÍN, J. L., *et al.* Uncertainties in the Determination of Cross-Link Density by Equilibrium Swelling Experiments in Natural Rubber. *Macromolecules*, v.41, p.4717-4729. 2008.

VERHEYEN, S., *et al.* Determination of partial solubility parameters of five benzodiazepines in individual solvents. *International Journal of Pharmaceutics*, v.228 p.199–207. 2001.

WEIDMANN, L. S. M. Curso em Qualidade de Combustíveis Automotivos: Cromatografia Gasosa e espectrometria de Massas na Caracterização da Gasolina. Proceedings of 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro, RJ, 2003.

WIEDEMANN, L. S. M., L. A. D'AVILAB e D. D. A. AZEVEDO. Brazilian Gasoline Quality: Study of Adulteration by Statistical Analysis and Gas Chromatography. *J. Braz. Chem. Soc.* 2005.

WOODROW, J. E. e J. N. SEIBER. Vapor-pressure measurement of complex hydrocarbon mixtures by headspace gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, v.455, p.53-65. 1988.

WYPYCH, G. Handbook of Solvents. Toronto - New York: Chem Tec Publishing. 2001.

ANEXO A

Neste anexo constam os dados experimentais de inchamento mássico do planeamento fatorial feito com 6 tipos de borrachas vulcanizadas, 4 tipos de solventes e dois tipos de processo, com e sem extração prévia em acetona, conforme apresentado e discutido no Capítulo 4.3.

A média utilizada foi a aritmética. O intervalo de confiança da média (IC) corresponde a uma probabilidade de 95%.

Tabela A1. Inchamento mássico (%m/m) da borracha natural, com e sem extração prévia em acetona.

	5 min.			15 min.			30 min.			60 min.			7º dia		
	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC
<i>Com Extração</i>															
Heptano	2,1661	0,2199	0,5462	4,1583	0,2199	0,5462	6,4010	0,0944	0,2345	9,6226	0,2745	0,6819	34,8183	0,1260	0,5091
Etanol Anidro	0,1271	0,1014	0,2520	0,1765	0,2377	0,5905	0,1214	0,0774	0,1923	0,3711	0,1810	0,4497	1,9891	0,1842	0,7987
Tolueno	9,8841	0,5949	1,4778	19,2188	0,4471	1,1108	31,4110	0,6324	1,5710	57,3411	0,8620	2,1414	141,4291	0,5796	0,5103
Gasolina C	4,0508	0,0973	0,2417	7,9114	0,1298	0,3224	11,4870	0,0836	0,2077	17,6125	0,3303	0,8205	48,5246	0,3113	0,5162
<i>Sem Extração</i>															
Heptano	2,9544	0,2864	0,7114	5,6714	0,3086	0,7665	8,2623	0,2119	0,5264	12,9717	0,3723	0,9249	21,1953	0,2302	0,5277
Etanol Anidro	0,1328	0,0886	0,2200	-0,0034	0,0719	0,1787	-0,1173	0,0471	0,1171	-0,1482	0,0563	0,1399	-3,2213	0,0510	0,4621
Tolueno	12,2456	0,4727	1,1742	24,4220	0,6428	1,5969	40,2495	0,8897	2,2101	66,1142	0,4762	1,1830	112,4988	0,8561	0,5193
Gasolina C	4,4421	0,2017	0,5010	8,4782	0,1110	0,2758	12,3820	0,1241	0,3082	19,5601	0,3405	0,8459	30,3985	0,2586	0,5216

Tabela A2. Inchamento mássico (%m/m) da borracha neoprene, com e sem extração prévia em acetona.

	5 min.			15 min.			30 min.			60 min.			7° dia		
	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC
Com Extração															
Heptano	1,3252	0,2669	0,6631	2,0539	0,0151	0,0375	2,9178	0,0242	0,0602	4,0748	0,0835	0,2074	13,6580	0,1567	0,3892
Etanol Anidro	0,3286	0,0709	0,1761	0,4175	0,0722	0,1794	0,4681	0,0101	0,0250	0,5627	0,0306	0,0761	3,0204	0,0183	0,0454
Tolueno	7,9390	0,2381	0,5914	13,5029	0,2319	0,5760	20,2629	0,4010	0,9961	36,2850	0,5288	1,3137	53,5526	0,9390	2,3326
Gasolina C	2,4152	0,4086	1,0150	4,4470	0,1816	0,4511	6,3281	0,1334	0,3315	8,9004	0,1796	0,4460	27,2983	0,4055	1,0072
Sem Extração															
Heptano	1,1845	0,0677	0,1682	2,2874	0,0657	0,1632	3,1973	0,0746	0,1854	4,5645	0,1161	0,2883	5,4042	0,1112	0,2763
Etanol Anidro	0,5900	0,6628	1,6465	0,4435	0,1171	0,2909	0,4492	0,1323	0,3287	0,6517	0,3227	0,8015	-1,0935	0,0755	0,1876
Tolueno	8,2853	0,3145	0,7812	16,5420	0,4624	1,1486	25,9964	0,3781	0,9393	45,0932	0,4705	1,1689	66,8137	0,2244	0,5574
Gasolina C	2,5413	0,0318	0,0790	4,4785	0,0372	0,0924	6,5102	0,1750	0,4347	9,6290	0,0504	0,1252	17,4935	0,2636	0,6548

Tabela A3. Inchamento mássico (%m/m) da borracha SBR, com e sem extração prévia em acetona.

	5 min.			15 min.			30 min.			60 min.			7° dia		
	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC
Com Extração															
Heptano	2,4551	0,1872	0,4651	4,5979	0,2772	0,6886	6,4939	0,4222	1,0487	9,6193	0,3151	0,7826	29,2482	0,2612	0,6489
Etanol Anidro	0,1769	0,0237	0,0589	0,1811	0,0252	0,0626	0,2868	0,1097	0,2726	0,4016	0,0362	0,0898	1,6270	0,1453	0,3609
Tolueno	11,2194	0,3274	0,8133	20,0178	0,4538	1,1272	32,2446	0,9030	2,2432	55,3230	0,9401	2,3354	115,1322	1,6758	4,1630
Gasolina C	4,0233	0,4230	1,0509	7,1903	0,2144	0,5325	10,6215	0,2496	0,6201	16,2469	0,3600	0,8942	45,0810	0,4034	1,0022
Sem Extração															
Heptano	2,4597	0,0597	0,1483	4,7701	0,0943	0,2343	6,5793	0,4392	1,0911	9,9419	0,0273	0,0678	16,8914	0,1948	0,4838
Etanol Anidro	0,1284	0,1272	0,3160	0,0309	0,0456	0,1132	-0,0195	0,1370	0,3402	-0,1102	0,0711	0,1767	-3,4468	0,0971	0,2412
Tolueno	12,0343	0,3744	0,9300	22,9260	0,3590	0,8918	36,5611	0,8998	2,2352	60,7127	1,4378	3,5717	92,6160	0,6089	1,5126
Gasolina C	3,9151	0,3436	0,8537	7,4535	0,1964	0,4879	10,8978	0,3087	0,7668	16,8198	0,3402	0,8450	29,1601	0,2234	0,5550

Tabela A4. Inchamento mássico (%m/m) da borracha silicone, com e sem extração prévia em acetona.

	5 min.			15 min.			30 min.			60 min.			7° dia		
	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC
Com Extração															
Heptano	22,5953	0,7161	1,7788	49,4074	1,5645	3,8864	71,3656	0,5289	1,3138	91,9293	0,4607	1,1444	115,141	0,660	1,640
Etanol Anidro	1,3340	0,0634	0,1575	2,1319	0,0228	0,0567	3,0228	0,1617	0,4017	3,7210	0,0874	0,2172	5,529	0,055	0,137
Tolueno	22,3140	0,1813	0,4503	44,4145	0,9342	2,3207	63,5376	0,8190	2,0346	83,4224	0,6025	1,4966	114,496	0,159	0,396
Gasolina C	20,3881	0,5144	1,2778	41,4708	1,0697	2,6572	59,2573	0,9958	2,4738	75,9973	0,4117	1,0227	100,899	0,494	1,228
Sem Extração															
Heptano	22,5034	0,5695	1,4147	48,2614	0,9150	2,2730	70,1615	0,7540	1,8730	90,0552	0,3995	0,9924	111,009	0,584	1,450
Etanol Anidro	1,0765	0,1735	0,4311	1,5444	0,0811	0,2015	2,0888	0,2198	0,5460	2,9177	0,0530	0,1316	3,586	0,077	0,191
Tolueno	22,2544	0,6462	1,6052	43,8502	0,7317	1,8177	63,1094	0,3461	0,8597	82,0373	0,2228	0,5534	110,004	0,406	1,007
Gasolina C	20,2274	0,0487	0,1211	40,9795	0,1397	0,3472	58,3390	0,5491	1,3640	74,9366	0,6855	1,7030	96,838	0,619	1,538

Tabela A5. Inchamento mássico (%m/m) da borracha SBR alimentício, com e sem extração prévia em acetona.

	5 min.			15 min.			30 min.			60 min.			7° dia		
	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC
Com Extração															
Heptano	2,7019	0,4518	1,1223	5,7363	0,6060	1,5054	8,6693	0,4861	1,2076	13,6449	1,0666	2,6495	52,5734	0,6693	1,6627
Etanol Anidro	0,4868	0,2123	0,5274	0,6369	0,1862	0,4624	0,6911	0,3294	0,8182	1,1594	0,3101	0,7704	1,6236	0,0949	0,2356
Tolueno	12,1989	0,3529	0,8766	24,5073	0,6913	1,7172	39,5852	0,4544	1,1288	66,7276	3,2348	8,0357	167,7082	1,0890	2,7053
Gasolina C	5,4536	0,1244	0,3090	10,2858	0,2656	0,6599	15,5263	0,1282	0,3185	24,1744	0,0723	0,1795	66,3270	1,0016	2,4881
Sem Extração															
Heptano	4,3138	0,0195	0,0485	8,5137	0,2435	0,6048	12,5719	0,1410	0,3503	19,0541	0,1977	0,4911	48,4687	0,3398	0,8442
Etanol Anidro	0,2416	0,0530	0,1317	0,2789	0,1019	0,2530	0,3052	0,0990	0,2460	0,1889	0,0876	0,2177	-0,7312	0,0461	0,1145
Tolueno	13,7767	0,1799	0,4468	26,9821	0,0408	0,1014	42,8743	0,1469	0,3648	70,1753	0,9729	2,4167	155,0723	0,9287	2,3071
Gasolina C	5,4470	0,0916	0,2275	10,7242	0,1485	0,3690	16,0899	0,2111	0,5245	24,6801	0,3820	0,9489	55,8719	0,2244	0,5574

Tabela A6. Inchamento mássico (%m/m) da borracha nitrílica, com e sem extração prévia em acetona.

	5 min.			15 min.			30 min.			60 min.			7° dia		
	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC	Média	Desvio Padrão	± IC
Com Extração															
Heptano	0,9842	0,1745	0,4335	1,7521	0,1736	0,4312	2,2435	0,2763	0,6863	3,3575	0,3800	0,9439	14,2796	0,0551	0,1369
Etanol Anidro	0,4347	0,1158	0,2877	0,4898	0,0788	0,1957	0,5542	0,0954	0,2370	0,6838	0,0492	0,1223	3,1806	0,1485	0,3689
Tolueno	7,3845	0,5017	1,2463	12,7888	0,4646	1,1542	18,9001	0,6583	1,6354	33,0630	1,3706	3,4048	81,1256	0,6409	1,5922
Gasolina C	2,3536	0,1151	0,2859	3,9384	0,0489	0,1214	5,6849	0,0673	0,1672	8,0168	0,1434	0,3563	27,8964	0,2922	0,7260
Sem Extração															
Heptano	0,9308	0,0572	0,1422	1,9015	0,0648	0,1609	2,6869	0,1027	0,2550	4,1944	0,0916	0,2276	5,9075	0,0836	0,2076
Etanol Anidro	0,1506	0,0809	0,2009	0,1544	0,0594	0,1475	0,1563	0,0355	0,0882	0,2222	0,0145	0,0361	-0,5521	0,1932	0,4799
Tolueno	8,0248	0,0977	0,2426	15,5963	0,6434	1,5982	24,4619	0,3202	0,7955	41,1257	0,7373	1,8316	68,7009	0,3011	0,7480
Gasolina C	2,3019	0,0295	0,0733	4,3002	0,0357	0,0886	6,1045	0,0821	0,2041	9,0587	0,0919	0,2284	18,2186	0,1919	0,4768