

Marcus Vinicius de Souza Seixas

**MATERIAIS POLIMÉRICOS PARA CONTATO COM ETANOL EM
CONDIÇÕES AGRESSIVAS**

SÃO PAULO

2013

Marcus Vinicius de Souza Seixas

**MATERIAIS POLIMÉRICOS PARA CONTATO COM ETANOL EM
CONDIÇÕES AGRESSIVAS**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências

SÃO PAULO

2013

Marcus Vinicius de Souza Seixas

**MATERIAIS POLIMÉRICOS PARA CONTATO COM ETANOL EM
CONDIÇÕES AGRESSIVAS**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Hélio Wiebeck

SÃO PAULO

2013

Ficha Catalográfica

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 28 de novembro de 2013.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Seixas, Marcus Vinicius de Souza

Materiais poliméricos para contato com etanol em condições Agressivas / M.V.S. Seixas. -- versão corr. -- São Paulo, 2013. 126 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Etanol 2.Combustíveis 3.Polímeros (Materiais) I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

“Conhecimento não é aquilo que
você sabe, mas o que você faz com
aquilo que você sabe”

Aldous Huxley

Dedicatória

A minha família e amigos

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, Odair Seixas e à minha mãe, Luci Ramalho de Souza, pela formação que me deram e que me foi e será fundamental durante todas as fases da minha vida.

À minha irmã Nathália Carolina pelas momentos de humor e incentivo que me deu durante as etapas mais difíceis deste trabalho.

Ao professor Hélio Wiebeck, primeiramente pela oportunidade que me foi dada, pelo tempo disponibilizado e também pela orientação e persistente ajuda em diversos aspectos durante o mestrado. Ao professor Francisco Valenzuela pela orientação, ajuda e pela oportunidade que me foi dada de trabalhar em seu laboratório.

Aos meus amigos de laboratório Francisco Mandelo, Maria das Graças, Wilson, Valquíria, Djalma, Daniel, entre outros tantos companheiros de estudos, trabalhos e incentivos que me ajudaram a cumprir todas as etapas do mestrado, culminando neste trabalho.

À Capes pela bolsa de mestrado concedida durante grande parte de meus estudos no mestrado, à Solidur S/A, Radici S/A e Hausthene S/A pela atenção e apoio no fornecimento de materiais para análises.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	11
LISTA DE TABELAS.....	14
LISTA DAS SIGLAS.....	15
RESUMO.....	17
ABSTRACT.....	18
1. INTRODUÇÃO.....	19
1.2. OBJETIVO DA DISSERTAÇÃO.....	21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1. POLÍMEROS.....	22
2.1.1. Classificação dos Polímeros.....	23
2.2. DEGRADAÇÃO E INCHAMENTO DE POLÍMEROS.....	27
2.2.1. Tipos de Degradação de Polímeros.....	30
2.2.2. Inchamento de Polímeros.....	33
2.3. POLÍMEROS EM AMBIENTES AGRESSIVOS.....	33
2.3.1. Poliuretano.....	34
2.3.2. Poliamida 66.....	37
2.3.3. UHMWPE.....	40
2.3.4. Polímeros Fluorados.....	41
2.3.4.1 Clorotrifluoretileno Etileno (ECTFE).....	45
2.4. ETANOL.....	46
2.4.1. Importância do etanol para a economia brasileira.....	47
2.4.2. Corrosão e Degradação associada ao etanol.....	49
2.4.3. Alcooldutos.....	51
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS.....	55
3.1.1. Etanol.....	56

3.1.2. PU.....	56
3.1.3. PA 6.6.....	57
3.1.4. UHMWPE.....	59
3.1.5. ECTFE.....	60
3.2 MÉTODOS EMPREGADOS.....	60
3.2.1. Variáveis experimentais.....	61
3.2.1.1. Etanol – Agente Químico.....	61
3.2.1.2. Temperatura.....	62
3.2.1.3. Planejamento.....	63
3.2.2. Análise do aspecto visual dos corpos de prova.....	64
3.2.3. Análise do grau de inchamento.....	64
3.2.4. Análises Microscópicas.....	65
3.2.5. Ensaio Mecânicos de Resistência à Tração.....	65
3.2.6. Análise via Métodos Espectrométricos.....	68
4. RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO.....	70
4.1. ANÁLISE DO ASPECTO VISUAL DOS CORPOS DE PROVA.....	70
4.1.1. PU Poliéter.....	71
4.1.2. PU Poliéster	71
4.1.3. UHMWPE.....	72
4.1.4. PA 6.6 Heramid.....	72
4.1.5. PA 6.6 Radilon RV 300.....	73
4.1.6. PA 6.6 Radilon HSLW.....	73
4.1.7. ECTFE.....	74
4.2. ANÁLISE DA VARIAÇÃO DE MASSA APÓS IMERSÃO EM ETANOL.....	74
4.2.1. PU Poliéter e PU Poliéster.....	75
4.2.2. UHMWPE e PA 6.6 Heramid.....	75
4.2.3. PA 6.6 Radilon RV 300 e PA 6.6 Radilon HSLW.....	76
4.2.4. Variação do grau de inchamento médio em massa após 30 dias.....	76
4.3. MICROSCOPIA ÓPTICA.....	78
4.4. ENSAIO DE TRAÇÃO	79
4.4.1. Alongamento na ruptura.....	79

4.4.2. Carga na ruptura.....	80
4.5. ANÁLISE VIA INFRAVERMELHO (IV)	81
4.4.1. PU Poliéter.....	82
4.4.2. PU Poliéster.....	82
4.4.3. UHMWPE.....	83
4.4.4. PA 6.6 HERAMID.....	84
4.4.5. PA 6.6 RV 300.....	85
4.4.6. PA 6.6 HSLW.....	85
4.4.7. ECTFE.....	87
5. CONCLUSÕES	88
5.1. Sugestões para trabalhos futuros.....	90
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
7. ANEXO.....	99
7.1. Anexo A – Variação de massa dos corpos de prova imersos em etanol.....	99
7.2. Anexo B – Microscopia óptica dos corpos de prova após 30 dias de imersão em etanol.....	101
7.3. Anexo C – Resultado do ensaio de tração fornecido pelo equipamento INSTRON 5567.....	107
7.4. Anexo D – Especificações Etanol Hidratado Carburante – ANP.....	124

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Classificação dos Polímeros.....	26
Figura 2: Reação de formação de poliuretana através da reação entre poliol (OH) e diisocianato (NCO).....	34
Figura 3: Estruturas do Nylon 6,6 e Nylon 6.....	38
Figura 4: Representação esquemática de uma reação de hidrólise da poliamida.....	39
Figura 5: Modelo de lamela cristalina do UHMWPE.....	40
Figura 6: Interação existente entre PTFE e a molécula de água.....	42
Figura 7: Estrutura básica do polímero ECTFE.....	45
Figura 8: Degradação dos materiais em contato com etanol combustível.....	50
Figura 9: Alcoolduto construído no leste do E.U.A. em 2010.....	53
Figura 10: Fotografia das amostras de PU poliéster de cor laranja e cor amarela utilizadas neste trabalho.....	56
Figura 11: Fotografia de uma amostra de PU poliéster de cor verde utilizada neste trabalho.....	57
Figura 12: Fotografia de uma amostra de Poliamida 6.6 Heramid utilizada neste trabalho.....	58
Figura 13: Fotografia de uma amostra de Poliamida 6.6 Radilon RV300 utilizada neste trabalho.....	58
Figura 14: Fotografia de uma amostra de Poliamida 6.6 Radilon HSLW utilizada neste trabalho.....	58
Figura 15: Fotografia das amostras de UHMWPE utilizadas neste trabalho	59
Figura 16: Produção do UHMWPE por meio do processo de polimerização do gás etileno.....	59
Figura 17: Fotografia de uma amostra de ECTFE utilizado neste trabalho.....	60
Figura 18: Fotografia das amostras de PU Poliéster em contato com etanol.....	61
Figura 19: Fotografia do Banho Maria ultratérmico utilizado neste trabalho	62
Figura 20: Fotografias do Banho Maria ultratérmico utilizado neste trabalho a) vista interna b) vista superior.....	62
Figura 21: Equipamento de ensaio de tração INSTRON 5567.....	66

Figura 22: Fotografia de corpos de prova de resina polimérica produzidos de acordo com a norma ASTM D638 - tipo IV.....	67
Figura 23: Esquema da geometria dos corpos de prova de PU poliéter, PU poliéster e UHMWPE usados para ensaio de tração.....	67
Figura 24: Fotografia de corpos de prova de resina polimérica produzidos de acordo com a norma ASTM D638 - tipo I.....	67
Figura 25: Esquema da geometria dos corpos de prova de PA 66 HERAMID, RV 300 e HSLW usados para ensaio de tração.....	68
Figura 26: Equipamento de análise de infravermelho com acessório de refletância atenuada total (ATR-FTIR).....	69
Figura 27: Corpo de prova de PU Poliéter não imerso em etanol (I) e corpo de prova do mesmo material após imersão em etanol P.A. a temperatura ambiente (II).....	71
Figura 28: Corpos de prova de PU Poliéster não imerso em etanol (I), após imersão em etanol à temperatura ambiente (II) e após imersão em etanol à 60°C (III) a) álcool P.A. b) álcool combustível.....	71
Figura 29: Corpos de prova de UHMWPE não imerso em etanol (I), após imersão em etanol à temperatura ambiente (II) e após imersão em etanol à 60°C (III) a) etanol P.A. b) etanol combustível.....	72
Figura 30: Corpos de prova de PA 6.6 Heramid não imerso em etanol (I), após imersão em etanol à temperatura ambiente (II) e após imersão em etanol à 60°C (III) a) etanol P.A. b) etanol combustível.....	72
Figura 31: Corpos de prova de PA 6.6 Radilon RV 300 não imerso em etanol (I), após imersão em etanol à temperatura ambiente (II) e após imersão em etanol à 60°C (III) a) etanol P.A. b) etanol combustível.....	73
Figura 32: Corpos de prova de PA 6.6 Radilon HSLW não imerso em etanol (I), após Imersão em etanol à temperatura ambiente (II) e após imersão em etanol à 60°C (III) a) etanol P.A. b) etanol combustível.....	73
Figura 33: Placas de ECTFE não imerso etanol (I), após imersão em etanol combustível à temperatura ambiente (II) e após imersão em etanol combustível à 60°C (III) respectivamente.....	74
Figura 34: Grau de Inchamento médio dos corpos de prova de PU poliéter (I) e PU poliéster (II) em função do tempo de imersão.....	75

Figura 35: Grau de Inchamento médio dos corpos de prova de UHMWPE (I) e PA 6.6 Heramid (II) em função do tempo de imersão	75
Figura 36: Grau de Inchamento médio dos corpos de prova de PA 6.6 Radilon RV 300 (I) e PA 6.6 Radilon HSLW (II) em função do tempo de imersão.....	76
Figura 37: Representação da variação do grau de inchamento em massa médio para os diferentes materiais poliméricos testados após 30 dias de ensaio para os quatro diferentes grupos de ensaio.....	76
Figura 38: Alongamento na ruptura (%) médio em escala logarítmica para os diversos materiais.....	79
Figura 39: Carga de ruptura média em Newtons para os diversos materiais.....	80
Figura 40: Espectro de infravermelho dos corpos de prova de PU poliéster	82
Figura 41: Espectro de infravermelho dos corpos de prova de PU poliéster	82
Figura 42: Espectro de infravermelho dos corpos de prova de UHMWPE.....	83
Figura 43: Espectro de infravermelho dos corpos de prova de PA 6.6 Heramid.....	84
Figura 44: Espectro de infravermelho dos corpos de prova de PA 6.6 Radilon RV 300....	85
Figura 45: Espectro de infravermelho dos corpos de prova de PA 6.6 Radilon HSLW.....	85
Figura 46: Espectro de infravermelho dos corpos de prova de ECTFE.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos polímeros.....	23
Tabela 2: Tipos e agentes de degradação.....	28
Tabela 3: Energias de ligação para algumas das ligações químicas mais frequentes em polímeros comerciais.....	31
Tabela 4: Relação Quantidade de materiais analisados e variáveis experimentais para cada um dos polímeros em teste.....	63

LISTA DAS SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABNT NBR	Norma Brasileira aprovada pela ABNT
AEAC	Álcool Etílico Anidrido Combustível
AEHC	Álcool Etílico Hidratado Combustível
ANP	Associação Nacional de Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materials - Sociedade americana para prova de materiais
ATR	Refletância total atenuada
CFC	Clorofluorocarbonetos
DIN	Deutsche Institut für Normung – Organismo da Alemanha que define as Normas Técnicas.
DSC	Differential scanning calorimetry – Calorimetria exploratória diferencial
DTGS	Deuterated triglycine sulfate – sulfato de triglicina deuterado
ECTFE	Clorotrifluoretileno Etileno
EEHC	Etanol etílico hidratado carburante
EU	União Européia
EUA	Estado Unidos da América
FEP	Poli (etileno propileno fluorado)
FTIR	Fourier transform infrared - Infravermelho por transformada de Fourier
GNV	Gás Natural Veicular
HDPE	High Density Polyethylene – Polietileno de alta densidade
INPM	Instituto Nacional de Pesos e Medidas
IV	Infravermelho
P.A.	Pureza analítica
PA 6	Poliamida 6

PA 6.6	Poliamida 6.6
PE	Polietileno
PET	Poli tereftalato de etileno
PETpc	Poli(tereftalato de etileno) pós consumo
PFA	Perfluoroalcoxietileno
PP	Polipropileno
PROÁLCOOL	Programa Nacional do Álcool
PTFE	Politetrafluoretileno
PU	Poliuretano
PVC	Poli cloreto de vinila
RIM	Reaction injection molding - Moldagem por injeção e reação
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Termogravimetria
T_m	Temperatura de fusão cristalina
UHMWPE	Polietileno de ultra-alto peso molecular
UV-Vis	Ultravioleta visível
VOC	Compostos Orgânicos Voláteis

RESUMO

Existem diversos polímeros que apresentam bom desempenho em aplicações em ambientes agressivos, em particular ambientes corrosivos, mesmo em contato com agentes químicos considerados extremamente fortes, como ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico, hidróxido de sódio concentrado, solventes como o clorofórmio, benzeno e etanol.

Neste trabalho foi estudado o comportamento de materiais poliméricos após envelhecimento causado por imersão em etanol. A proposta do trabalho busca analisar o comportamento das propriedades dos polímeros selecionados quando colocados em contato com etanol através do estudo da variação das propriedades físicas e químicas dos materiais.

Foram analisados 6 diferentes tipos de materiais: PU Poliéster, PU Poliéter, UHMW PE, PA 6.6 Heramid, PA 6.6 Radilon RV 300, PA 6.6 Radilon HSLW. Os materiais ficaram imersos em etanol durante um período de 30 dias.

Inicialmente foram gerados dois diferentes ensaios utilizando álcool etílico absoluto PA 99 INPM como agente de degradação, um ensaio a 60°C e um a temperatura ambiente.

A metodologia utilizada para acompanhar e avaliar as mudanças físicas e químicas dos materiais após imersão em etanol foi: observação do aspecto visual, microscopia ótica, inchamento, espectro de infravermelho e propriedades mecânicas como carga de ruptura, deformação na ruptura e tensão de ruptura, antes e depois do envelhecimento.

Posteriormente, os ensaios e a metodologia de análise foram repetidos fazendo-se a troca do álcool etílico pelo álcool combustível nas mesmas temperaturas de trabalho, gerando portanto mais dois ensaios diferentes, totalizando 4 diferentes ensaios. Os resultados obtidos mostram que o polímero UHMWPE apresentou menor variação de suas propriedades sobretudo no envelhecimento à temperatura ambiente.

ABSTRACT

There are many different polymers that perform well in applications in harsh environments, particularly corrosive environments even in contact with chemical agents considered extremely strong as sulfuric acid, nitric acid, concentrated sodium hydroxide, solvents such as chloroform, benzene and ethanol.

In the present work, perform based on the study of behaviour of the polymeric materials after aging aggravated by immersion in ethanol. The purpose of this study is to analyze the behavior of the properties of polymers selected when placed in contact with ethanol through the study of the variation of physical and chemical properties of materials.

Six different materials were analyzed: PU Polyester, PU polyether, UHMWPE, PA 6.6 Heramid, PA 6.6 RV Radilon 300, PA 6.6 Radilon HSLW. The materials were immersed in ethanol for a period of 30 days. Initially, two different assays were generated using absolute ethyl alcohol INPM 99 PA as an agent for degradation testing at 60°C and room temperature.

The methodology used to monitor and evaluate the physical and chemical changes of materials after immersion in ethanol was, watching the visuals, optical microscopy, swelling, infrared spectrum and mechanical properties such as tensile strength, elongation at break and tensile strength before and after aging.

Subsequently, testing and analysis methodology were repeated by making the exchange of ethanol to ethanol fuel in the same working temperature, thus generating two different trials, totaling 4 different tests. The results show that the UHMWPE polymer had low variation in their properties particularly in aging at room temperature.

INTRODUÇÃO

A evolução e as necessidades da vida moderna levam o homem a buscar novas fontes para a pesquisa e, até pouco tempo atrás, era importante descobrir materiais cada vez mais duráveis para a utilização diária. Dentre esses estavam os polímeros, com grande variedade de aplicações, devido às suas propriedades, versatilidade e preço. Possuem aplicações em uma variada gama de situações, desde as bastante simples, como em embalagens e calçados, até as altamente sofisticadas como as indústrias química e naval.

Os polímeros são compostos químicos orgânicos que têm, como base, elementos químicos como o carbono e o hidrogênio, entre outros não metálicos, tem elevada massa molecular, densidade relativamente baixa e são resultados de reações químicas de polimerização. Os polímeros podem ser divididos sob o aspecto das características mecânicas em termoplásticos, termofixos e elastômeros.

Peças de polímeros em contato permanente com água, álcool, ácidos ou algum outro tipo de produto químico podem ter a sua vida útil reduzida. A exposição do material polimérico à esses produtos pode provocar uma deterioração irreversível das propriedades químicas e/ou físicas deste material, a essa deterioração de propriedades físicas e/ou químicas dos polímeros sobre ação de agentes externos dá-se o nome de degradação.

A degradação pode provocar alterações na estrutura dos polímeros, introduzindo modificações macromoleculares e alterando as propriedades dos mesmos. A degradação pode ocorrer à qualquer temperatura sendo mais acentuada a altas temperaturas, geralmente, quanto mais alta a temperatura, mais rápido ocorre o processo de degradação do material.

Os polímeros, em comparação com os materiais metálicos, são bastante estáveis em meios líquidos tais como água, soluções inorgânicas ácidas ou básicas, assim como em atmosferas agressivas. Por outro lado, muitos polímeros são atacados e até dissolvidos por alguns solventes orgânicos. O ataque químico de um solvente, como o etanol, aos plásticos faz-se por inchamento, dissolução e, sobretudo, quebra de ligação química (por hidrólise, oxidação, etc.) ou por combinação de quaisquer destes efeitos.

Atualmente, o grande foco das pesquisas sobre polímeros está em suas características mecânicas e térmicas, que de fato são os grandes limitantes para a aplicação de polímeros como alternativa a metais e cerâmicas. Apesar disto, muitos dos polímeros desenvolvidos apresentam características boas ou excelentes de resistência química, seja a um ou mais reagentes químicos. É muito comum um plástico ser extremamente resistente a um agente químico e pouco resistente a outros agentes químicos, portanto, a comparação entre os materiais deve ser feita para cada reagente químico em específico.

De forma geral, soluções de sais inorgânicos, soluções alcalinas e ácidos fracos não afetam significativamente os plásticos e os elastômeros. A maioria dos solventes orgânicos, pelo contrário, consegue fazer um ataque químico, especialmente a quente, de forma mais ou menos intensa. Este ataque será tanto maior quanto maior for a semelhança entre a estrutura do solvente e a do polímero. Assim, por exemplo, os polietilenos são facilmente atacados por óleos constituídos por hidrocarbonetos alifáticos de cadeia longa.

Uma peça de polímero em contato com álcool, sobretudo álcool combustível, por longos períodos é um material bastante suscetível à degradação seja por ataque químico, por inchamento ou outro tipo de mecanismo. Com o passar do tempo, as modificações que acontecem na cadeia macromolecular do polímero alteram irreversivelmente o desempenho do material, em especial as propriedades mecânicas. Em consequência, são necessários estudos relacionados à análise de comportamento de materiais poliméricos em contato permanente com etanol.

Na situação atual brasileira, a utilização do etanol como combustível e como matéria-prima na indústria química é de grande interesse considerando os aspectos técnicos econômicos e sociais, o que justifica o estudo de todas as características dos materiais na presença deste agente.

1.2. Objetivo da Dissertação

A proposta de trabalho busca analisar o comportamento das propriedades dos polímeros selecionados, UHMWPE, poliamida e poliuretano quando colocados em contato com etanol por meio do estudo da variação das propriedades físicas e químicas dos materiais. O estudo também busca identificar polímeros que tenha um bom desempenho em contato com etanol mantendo suas propriedades físicas e químicas mesmo em condições agressivas.

Buscando essa solução para a Engenharia, torna-se adequado a realização de um estudo comparativo e mais específico de alguns materiais poliméricos em contato com etanol em condições agressivas. As informações obtidas desse estudo buscam facilitar futuras pesquisas de materiais poliméricos que possam ser utilizados no revestimento interno de tanques e reservatórios que armazenam álcool, tubulações envolvidas no transporte do álcool e até no novo projeto dos alcooldutos no Brasil.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão da literatura sobre a linha de pesquisa “Material polimérico para revestimento em alcooldutos em condições agressivas” foi realizada com consulta a artigos em revistas científicas, livros didáticos, dissertações, teses, projetos e navegações pela internet, que abordam esse tema. A pesquisa concentrou-se em publicações direcionadas ao estudo dos materiais poliméricos desde polímeros de uso geral até a classe dos polímeros de alto desempenho e engloba os trabalhos publicados na linha de degradação de polímeros concentrando-se na degradação química de polímeros. Também foi foco da pesquisa o estudo dos polímeros utilizados em revestimento de tanques, tubulações e dutos em geral, e os principais problemas a serem solucionados nesta área de pesquisa.

1.3. Polímeros

Os materiais poliméricos não são novos, eles têm sido usados desde a antiguidade. Contudo, nessa época, somente eram usados materiais poliméricos naturais. A síntese artificial de materiais poliméricos é um processo que requer tecnologia sofisticada, pois envolve reações de química orgânica, ciência que só começou a ser dominada a partir da segunda metade do século XIX. Nessa época, começaram a surgir polímeros modificados a partir de materiais naturais e somente no início do século XX os processos de polimerização começaram a ser viabilizados, permitindo a síntese plena de polímeros a partir de seus meros. Tais processos vêm sendo aperfeiçoados desde então, colaborando para a obtenção de plásticos, borrachas e resinas cada vez mais sofisticadas e baratas, graças a uma engenharia molecular cada vez mais complexa (WIEBECK E HARADA, 2005)

Com o desenvolvimento da indústria dos polímeros, muitos produtos que antigamente eram produzidos com materiais como por exemplo, o vidro, cerâmica e aço, hoje são substituídos por diversos tipos de plásticos que, devido à sua versatilidade, menor peso, maior facilidade de manuseamento, menor custo de produção, entre outros aspectos, cumprem de forma mais eficaz os requisitos pretendidos para os produtos. Atualmente, existem mais de mil tipos de polímeros diferentes que se utilizam para os

mais variados fins, como para a produção de fibras e novos materiais para a indústria têxtil, para a construção de materiais de construção civil com melhores desempenhos e menores custos que os materiais tradicionais, para a indústria dos transportes, da qual se destaca a indústria automobilística, na indústria farmacêutica, para a produção de embalagens, eletrodomésticos, etc.

2.1.1. Classificação dos Polímeros

Polímeros são macromoléculas constituídas por monómeros que se repetem inúmeras vezes. Os polímeros podem ser agrupados segundo várias classificações (Tab. 1), nomeadamente: quanto à natureza da sua cadeia, quanto à ocorrência, à sua morfologia, às características tecnológicas, entre outras.

Tabela 1: Classificação dos polímeros.

Critério	Classificação
Origem	Naturais Artificiais Sintéticos
Número de meros	Homopolímero Copolímero
Método de preparação	Polímeros de adição Polímeros de condensação Modificação de outro polímero
Estrutura química	Poli-hidrocarboneto Poliamida Poliéster etc
Encadeamento da cadeia polimérica	Seqüência cabeça-cauda Seqüência cabeça-cabeça, cauda-cauda
Configuração dos átomos	Seqüência <i>cis</i> Seqüência <i>trans</i>
Taticidade	Isotático Sindiotático Atático
Fusibilidade e/ou solubilidade	Termoplásticos Termorrígidos
Comportamento mecânico	Plásticos Borrachas ou Elastômeros Fibras

(MANO & MENDES, 2001; CALLISTER JR, 2002; CANEVAROLO JR, 2004)

No que diz respeito à natureza da cadeia dos polímeros, estes podem ser: de cadeia homogênea ou de cadeia heterogênea. Os de cadeia homogênea são aqueles em que o esqueleto da cadeia é apenas formado por átomos de carbono. Os de cadeia heterogênea são aqueles em que no esqueleto da cadeia possuem átomos diferentes de carbono (SALVADOR; 2000 e KROZCHWITZ; 1982).

Em relação à sua ocorrência os polímeros podem ser classificados em naturais ou sintéticos. Os naturais são aqueles que já existem normalmente na natureza como a celulose, a borracha natural e o amido. A maioria dos polímeros sintéticos são compostos orgânicos, produzidos pelo homem através de reações de polimerização como por exemplo a poliamida, o poliuretano e o polietileno.

Em relação à sua morfologia os polímeros podem ser considerados amorfos ou cristalinos. Os polímeros amorfos são aqueles que não possuem capacidade de cristalização, neles existe uma completa desordem de moléculas. Os semi-cristalinos, geralmente denominados de polímeros cristalinos e regiões amorfas. Nas regiões cristalinas as cadeias moleculares estão perfeitamente ordenadas, formando um empacotamento regular, denominado cristalito. Geralmente os polímeros nunca são totalmente cristalinos. Como exemplo de um polímero deste tipo temos o PET. (KROZCHWITZ; 1982).

Segundo suas características tecnológicas os polímeros podem ser classificados em termoplásticos e termorrígidos. Os polímeros termoplásticos são caracterizados por possuir ligações químicas fracas (Van der Waals) entre as cadeias que, assim, podem ser facilmente rompidas com a introdução de energia. Dessa forma, quando aquecidos, suas ligações são quebradas permitindo uma maior facilidade para a movimentação de cadeias poliméricas umas em relação às outras. A capacidade das cadeias de fluir com a aplicação de temperatura garante a esses materiais sua característica fundamental: a de serem recicláveis. O comportamento desses polímeros frente à ação de solventes também pode ser explicado pelas ligações existentes entre as cadeias, e é possível porque as moléculas do solvente são capazes de romper essas ligações.

Os polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas tornando-se insolúveis e infusíveis, são chamados termorrígidos. Pelo menos a última fase de produção deve ser feita simultaneamente com a modelagem do objeto desejado, pois uma vez prontos,

esses polímeros não podem ser novamente amolecidos pelo calor. Ligações químicas primárias (covalentes) são responsáveis pelas ligações cruzadas entre cadeias, as quais só são rompidas com a introdução de elevadas quantidades de energia que usualmente levam também ao rompimento das ligações que constituem as cadeias poliméricas, logo, são polímeros de reciclagem complicada.

De acordo com o comportamento mecânico os polímeros são divididos em três grupos: elastômeros, plásticos (rígidos e flexíveis), e fibras. Borracha, ou elastômero, é um material macromolecular que exhibe elasticidade em longa faixa, à temperatura ambiente. A estrutura molecular é similar à do termorrígido mas, neste caso, há menor número de ligações entre as cadeias, o que previne o deslizamento de uma cadeia polimérica sobre a outra (o que resultaria em uma deformação permanente do material) mas permite sua movimentação, o que confere flexibilidade. Pela forma análoga aos termorrígidos, também são infusíveis, mas existem as borrachas termoplásticas, que são compostos de partículas de borracha em matriz termoplástica, tendo a característica de flexibilidade com a possibilidade de moldagem e reciclagem.

O termo plástico vem do grego, e significa “adequado à moldagem”. Plásticos são materiais que contém, como componente principal, um polímero orgânico sintético e, embora sólidos à temperatura ambiente em seu estado final, em alguns estágios a de seu processamento, tornam-se fluídos e possíveis de serem moldados, por ação isolada ou conjunta de calor e pressão. Esse ingrediente polimérico é chamado de resina sintética. Plásticos rígidos são os que à temperatura ambiente suportam um alto grau de tensão, isto é, são resistentes quando se tenta puxá-los ou esticá-los, mas, ao contrário dos elastômeros, não experimentam muita deformação antes de se romperem. Já os plásticos flexíveis não resistem tanto à deformação quanto os rígidos e por isso são mais resistentes à ruptura. A diferença básica entre eles é que para romper um plástico rígido se faz necessária muita tensão, mas não muita energia (são plásticos rígidos mas frágeis), ao passo que plásticos flexíveis, apesar de sofrerem ruptura a uma tensão menor, absorvem mais energia - que é dissipada com sua deformação - precisando então, de mais energia que os plásticos rígidos para serem rompidos (são plásticos menos rígidos e menos frágeis) (MANO, 1985).

A fibra é um corpo que tem uma elevada razão entre o comprimento e as dimensões laterais, e é composto principalmente de macromoléculas lineares, orientadas

longitudinalmente. Possuem uma grande resistência à tensão, somente na direção em que estão orientadas, mas apresentam uma resistência à compressão muito baixa, ou seja, são fracas quando amassadas ou comprimidas (CANEVAROLO JR, 2002).

Assim como os metais, os polímeros também podem ser ordenados em forma de uma pirâmide, essa classificação não é exaustiva e é realizada de acordo com as propriedades dos polímeros (HEMAIS, 2003). Essa pirâmide (Figura 1), pode ser dividida em 4 grandes grupos, os polímeros (da base até o topo) podem ser classificados em: polímeros commodities ou de uso geral, polímeros para usos específicos também chamados de plásticos de Engenharia, polímeros de alto desempenho ou de especialidades, e um quarto grupo no qual se enquadram os polímeros de ultra desempenho.

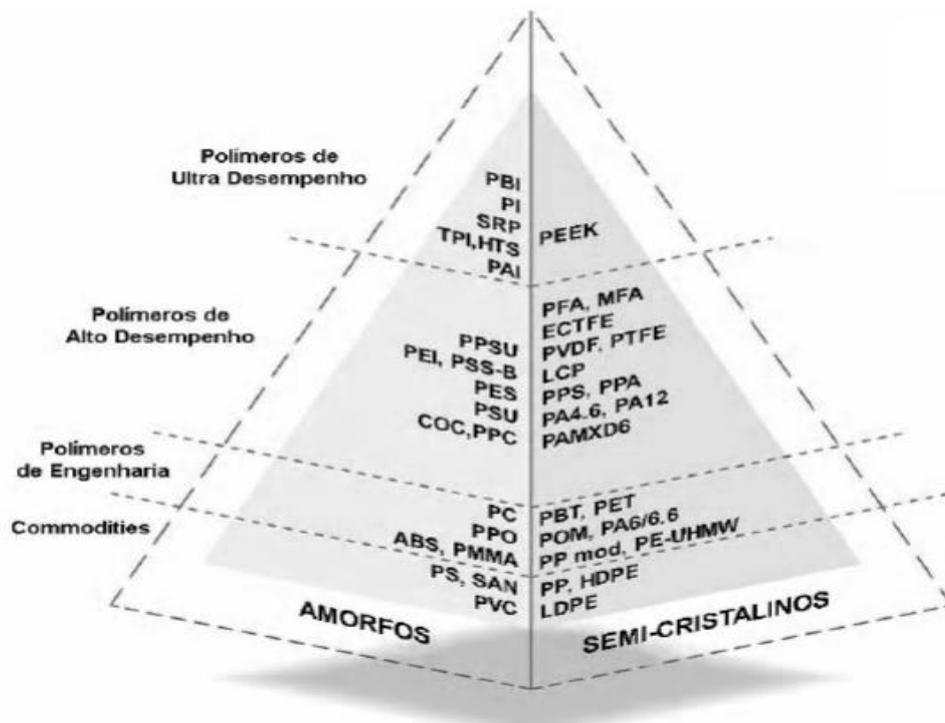


Figura 1: Classificação dos Polímeros.

Fonte: J.A.Sant'Anna e H.Wiebeck, "**Plástico substituindo o metal na produção de peças: Como fazer a seleção de materiais nesta troca, tendências e exemplos**".

Os diferentes polímeros distinguem-se entre si pela escala de produção, nível de consumo, grau de diferenciação e, conseqüentemente, valor agregado. Polímeros tipo *commodities* são aqueles produzidos em grande escala, com baixo valor agregado,

não apresentam diferenciação, são utilizados para finalidades gerais e são consumidos em grandes quantidades. Os polímeros para usos específicos são, também, produzidos em grande escala, porém em nível mais baixo do que os *commodities*. Entretanto, os polímeros para usos específicos apresentam desempenhos um tanto quanto diferenciados e propriedades que os fazem ser ideais para determinadas aplicações.

Polímeros de especialidades são aqueles que apresentam alto desempenho, são produtos específicos, com propriedades bem definidas e incomuns, tem alto valor agregado e são produzidos em escalas de pequeno porte. Por fim, os polímeros de ultra desempenho ocupam o topo da pirâmide, possuem propriedades superiores aos demais polímeros, inclusive aos polímeros de alto desempenho, valor agregado bastante alto, elevado conteúdo tecnológico, diferenciação, e são produzidos em escala de menor porte em relação aos polímeros de alto desempenho.

Essa divisão é adequada para fins didáticos, mas o que se vê é uma zona de transição entre essas categorias, principalmente no que se refere à parte mais baixa da pirâmide. Em termos de propriedades, esses materiais têm às vezes desempenho semelhante, embora os seus custos possam ser bastante diferentes, o que faz com que sejam posicionados mais para cima ou mais para baixo nessa escala. Nessa pirâmide, como há diferenças estruturais e de propriedades entre os polímeros, a divisão entre amorfos e semicristalinos torna se bastante interessante facilitando também a visualização (SANT'ANNA e WIEBECK, 2006).

2.2. Degradação e Inchamento de Polímeros

Os materiais metálicos e os poliméricos ao interagirem com os agentes ambientais podem apresentar mudanças nas suas propriedades. Os materiais metálicos e os poliméricos apresentam diferentes mecanismos de deterioração; nos metais a deterioração é, normalmente, de natureza eletroquímica, enquanto que nos polímeros em razão, principalmente, a fenômenos físico-químicos. Assim, a deterioração nos metais é designada como corrosão, enquanto que nos polímeros é conhecida como degradação.

Se, por um lado é cada vez maior a preocupação e o investimento no desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, por outro lado a busca pela produção de polímeros com resistências elevadas que possam aumentar sua vida útil continua. A

busca por polímeros biodegradáveis está relacionada ao impacto ambiental que estes produzem com seus resíduos.

Com a produção e consumo de objetos com polímeros em crescimento e o aumento da preocupação com o meio ambiente por parte de empresas, governos e a população em geral, torna-se necessário a obtenção de materiais menos prejudiciais ao meio ambiente. A produção de resíduos poliméricos está diretamente ligada à pouca estabilidade dos mecanismos de degradação as quais a maioria dos polímeros estão sujeitos. Além disto, a degradação é prejudicial para a reciclagem/recuperação (NAVARRO, 2009).

O termo degradação é um nome genérico utilizado para indicar mudanças de natureza físico-química nas propriedades de um polímero em razão da ocorrência de reações com os agentes ambientais, que podem acontecer no processamento, na estocagem, na utilização etc. Os tipos de degradação podem ser classificados de acordo com o agente responsável pela modificação do polímero, conforme apresentado na Tabela 2 (SCHNABEL, 1981; MANO & MENDES, 2001; MANO, 2005).

Tabela 2: Tipos e agentes de degradação.

Tipo de degradação	Agente	Exemplos
Por exposição às radiações de baixa energia	Radiação luminosa	Luz solar (UV próximo ao visível)
Térmica	Calor	Sol, vulcões
Química	Ar (oxidação)	Atmosfera, ventos
	Água (hidrólise)	Chuvas, mares, rios
	Produtos Químicos	Ácidos, bases, solventes
Biológica (biodegradação)	Microorganismos (enzimas)	Bactérias e fungos
	Seres inferiores	Insetos e roedores
	Seres superiores	Seres humanos
Mecânica	Forças de cisalhamento	Processamento de plásticos
	Usinagem	
Por exposição às radiações ionizantes (alta energia)	Radiação corpuscular	Nêutron, elétrons, produtos de fissão nuclear
	Radiação eletromagnética	Raios X, raios gama

(SCHNABEL, 1981; MANO & MENDES, 2001; MANO, 2005)

As modificações podem ser permanentes ou temporárias e ocorrem na aparência, ou nas propriedades físicas, químicas ou mecânicas. Efeitos na aparência consistem na perda de cor, aparecimento de manchas, ocorrência de trincas etc. Os efeitos nas propriedades são gerados pela diminuição das massas molares, o que produz, comumente, uma redução nas propriedades mecânicas e um aumento da fragilização do polímero (CALLISTER JR, 2002; CANEVAROLO JR, 2004).

Diversos fatores ambientais, local, temperatura, tempo de exposição, material utilizado etc. combinados com diferentes agentes ambientais, calor, luz, oxigênio, umidade, radiações, calor, poluentes, etc. influenciam as condições de degradação. O efeito combinado destes agentes denomina-se sinergismo, e pode acelerar o processo de degradação. Essas interações podem gerar a quebra da ligação covalente da cadeia principal ou de grupos laterais da macromolécula, podendo levar à despolimerização, formação de moléculas insaturadas, de grupos oxigenados, cisão e reticulação de cadeias. Estas reações podem ocorrer simultaneamente ou não; a predominância de uma reação sobre a outra depende do polímero em questão e do tipo de agente de degradação.

Antes de se iniciar a produção de um artefato polimérico é necessário saber (ou simular) o seu comportamento, do ponto de vista da estabilidade, nas condições em que será usado. Para se poder avaliar esta estabilidade, ou mesmo avaliar a eficiência de determinados componentes de uma formulação, é necessário submeter o material a ensaios que simulem as condições de uso às quais ele estaria exposto durante a sua vida útil. Estes ensaios podem ser feitos em estações de exposição ambiental (envelhecimento ambiental) ou em laboratório (envelhecimento acelerado). Também são feitos ensaios para verificar o efeito das diversas etapas de processamento na estabilidade de polímeros.

Os ensaios de envelhecimento ambiental devem procurar simular as condições reais de uso do polímero a ser ensaiado. Existem normas específicas para esse tipo de ensaio definidas pela ASTM International. A forma da amostra deve ser definida segundo a norma ou em função da utilização do polímero a ser ensaiado e da sua utilização específica, devendo também ser adequada ao método de acompanhamento que será utilizado para quantificar o envelhecimento. Podem-se ensaiar corpos de prova com

dimensões definidas pelas normas dos métodos de acompanhamento ou peças acabadas, de forma isolada ou montadas no dispositivo acabado final (DE PAOLI, 2008).

2.2.1. Tipos de Degradação de Polímeros

A degradação por exposição às radiações de baixa energia ou fotodegradação está associada à oxidação da cadeia molecular, sendo chamada, também, de fotooxidação. Ocorre pela exposição dos polímeros às radiações de baixa energia (não ionizantes), como a luz visível, infravermelho, microondas, frequência de rádio, radar, ondas curtas e de ultrafrequência (celular). A degradação mais comum desse tipo de radiação é a resultante da exposição à radiação ultravioleta do espectro solar que pode ser absorvida por vários materiais poliméricos. A ocorrência de reações fotoquímicas, neste tipo de degradação, tem como pré-requisito a absorção de radiação pelos grupos cromóforos presentes nos polímeros e, de uma maneira geral, a presença de aditivos ou impurezas é imprescindível para iniciação das reações fotoquímicas.

A termodegradação refere-se às mudanças químicas e físicas sofridas pelo polímero sob elevadas temperaturas, sem o envolvimento simultâneo de outro componente. Existe uma grande dificuldade em distinguir entre a degradação térmica e degradação termo-química, porque os materiais poliméricos são raramente quimicamente “puros”. Impurezas ou aditivos presentes no material podem reagir com a matriz polimérica, se a temperatura for consideravelmente alta (ATTIX, 1996).

Do ponto de vista da estabilidade térmica os polímeros se comportam de maneira diferente de materiais inorgânicos como silicatos, por exemplo, que são estáveis até aproximadamente 3000°C. Os polímeros tem temperaturas de utilização mais baixas, na faixa de 100 a 200°C, no máximo. As energias de ligação das ligações químicas mais frequentes em polímeros comerciais estão listadas na Tabela 3. Estas ligações poderão ser quebradas se uma energia igual ou superior for fornecida ao polímero na forma de aquecimento em um período de tempo curto ou longo (DE PAOLI, 2008).

Tabela 3: Energias de ligação para algumas das ligações químicas mais frequentes em polímeros comerciais.

Tipo de Ligação	Energia de Ligação (kJ/mol)
C – C	348
C = C	612
C ≡ C	838
C – H primário	432
C – H secundário	410
C – H terciário	390
C – H aromático	460
C – O	419
C ≡ N	893
C – F	486
C – Cl	340
C – Br	285
C – I	214

R.T.Sanderson, *Chemical Bonds and Bond Energy*

A degradação química está relacionada, restritamente, a processos induzidos pela exposição do polímero a agentes químicos, água (hidrólise), oxigênio (oxidação) e produtos químicos. Em muitos casos, devido ao uso de temperaturas mais altas, pode-se observar um aumento significativo na degradação, pois, neste caso, ocorre um aumento da energia de ativação do processo de degradação.

É muito comum um plástico ser extremamente resistente a um agente químico porém muito susceptível a outros, portanto a comparação entre os materiais deve ser feita para cada reagente químico em específico, ou seja, para cada aplicação específica. Para a escolha do polímero adequado para determinada aplicação, do ponto de vista químico a decisão deve considerar se o polímero sofre ou não degradação no meio químico em que estará exposto, dentro da faixa de temperatura de operação. A resistência química de um polímero a um determinado agente ou solvente é influenciada pela temperatura em que está submetida a peça (NAKASATO, 2012).

A biodegradação resulta do ataque enzimático ao polímero realizado por microorganismos, roedores e seres humanos. O mecanismo de degradação pode ser por

hidrólise ou por quebra enzimática, levando à cisão da cadeia principal do polímero. Esse ataque é um processo químico em que o polímero atua como fonte de carbono. Microorganismos podem se alimentar e digerir polímeros e, também, iniciar envelhecimentos mecânicos, químicos ou enzimático dos polímeros. O ataque microbiano do polímero ocorre em uma extensa faixa de temperatura. Ótimas proliferações em temperaturas da ordem de 60°C ou 70°C não são incomuns.

A degradação mecânica refere-se aos efeitos macroscópicos ocorridos com o polímero sob ação de forças de cisalhamento geradas no processo de fabricação ou no processamento do material e que causam efeitos na estrutura físico-química do material. Esses processos, induzidos por tensão em materiais poliméricos, são, frequentemente, acompanhados de rupturas das ligações químicas na cadeia principal do polímero. Este fato pode ser utilizado, por exemplo, para a iniciação mecano-química de reações de polimerização com o objetivo de sintetizar copolímeros em blocos ou enxertados (FERREIRA, 2007).

A degradação por exposição às radiações ionizantes ou degradação por exposição às radiações de alta energia, ocorre quando o polímero é exposto à uma radiação que possui um nível de energia quântica ou cinética, muito maior que a energia de ligação atômica, podendo excitar e ionizar átomos da matéria. Esta degradação é ocasionada por ondas eletromagnéticas ou partículas que se propagam com alta velocidade, onde a energia interage com a matéria produzindo variados efeitos. A radiação de alta energia ou radiação ionizante é caracterizada por sua capacidade de excitar e ionizar átomos da matéria que interagem com a mesma (ATTIX, 1996).

Essas interações podem gerar a quebra da ligação covalente da cadeia principal ou de grupos laterais da macromolécula, podendo levar à despolimerização, formação de moléculas insaturadas, de grupos oxigenados, cisão e reticulação de cadeias. Estas reações podem ocorrer simultaneamente ou não; a predominância de uma reação sobre a outra vai depender do polímero em questão (SCHNABEL, 1981; MANO & MENDES, 2001; MANO, 2005).

2.2.2. Inchamento de Polímeros

O teste de imersão em fluídos determina a influência nas propriedades do material quando expostos à líquidos. O procedimento do teste envolve a exposição da amostra em líquidos sob condições definidas de temperatura e tempo. Embora o equilíbrio ou a mudança no volume final seja uma boa indicação geral da resistência ao fluído, em alguns casos é também importante medir as mudanças nas propriedades mecânicas assim como a dureza, resistência à tração e alongamento. Um baixo inchamento nem sempre significa boa resistência aos fluídos, pois esta exposição pode causar uma grande deterioração das propriedades físicas (NAGDI, 1987).

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).

2.3. Polímeros em ambientes agressivos

Existem diversos polímeros que apresentam bom desempenho em aplicações em ambientes agressivos, em particular ambientes corrosivos, mesmo sobre contato com agentes químicos considerados extremamente fortes, como ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico, hidróxido de sódio concentrado, solventes como o clorofórmio, benzeno e etanol.

2.3.1 PU (Poliuretano)

Poliuretanos são polímeros classificados como resinas plásticas de aplicação geral. Este polímero pode se apresentar tanto na forma de um termoplástico, termofixo, elastômero ou fibra, na forma expandida ou não, dependendo da estrutura química e funcionalidade dos reagentes empregados na formulação do polímero. A formação desta ligação envolve a reação de um isocianato, como o diisocianato de difenilmetano ($C_{15}H_{10}O_2N_2$) e um poliol, cujas moléculas contêm grupos hidróxi (OH), como o éter butileno glicol ($CH_4H_{10}O_2$). A água presente no poliol reage com o isocianato, produzindo CO_2 , sendo o modo mais comum de expansão usado para a formação de espumas de poliuretano (CANEVAROLDOS.V.Jr., 2002).

Dentre as propriedades marcantes do poliuretano, destacam-se a resistência à abrasão e a facilidade de fabricação de peças de grandes dimensões e formas, bem como o menor custo de processamento (MANO, 2000). O poliuretano possui alta resistência à abrasão e ao rasgo, excelente absorção de choques, resistência a uma ampla gama de solventes, boas propriedades elétricas e excelente resistência ao envelhecimento causado pela exposição ao oxigênio. O autor destaca que suas propriedades podem ser reduzidas quando da exposição a altas temperaturas e/ou altos teores de umidade (HARPER, 1996).

Os poliuretanos são polímeros extremamente versáteis. São aplicados numa ampla gama de materiais com propriedades diversas, é um dos polímeros de maior uso e maior importância em praticamente todos os mercados de bens de consumo e uso industrial. A grande variedade existente destes polímeros existe devido às diferentes classes de polióis que juntamente com o grupamento diisocianato formam o grupo uretano (Figura 2) (BILLMEYER, F. W., 1984). As propriedades dos polímeros obtidos nestas reações estão diretamente relacionadas aos reagentes utilizados nas suas sínteses. Assim, é a escolha do tipo de isocianato e de poliol que leva à grande variedade de poliuretanos existentes (DODGE, J., 2003).

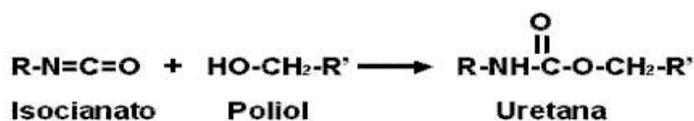


Figura 2: Reação de formação de poliuretana por meio da reação entre poliol (OH) e diisocianato (NCO). Fonte: www.abiquim.org.br

O tempo de polimerização ou cura depende da formulação, ficando entre 1,5 segundos e 5 minutos. Quanto mais rápida a polimerização, mais caro e complexo é o equipamento de transformação. Algumas das reações de polimerização geram gás (CO_2 , por exemplo), sendo adequadas para a produção de espumas de PU. Eventualmente pode ser incorporado um agente expensor à formulação, que se vaporiza em função do calor que a reação de polimerização provoca. Os monômeros básicos usados na mistura que dará origem ao PU são três: poliisocianatos, extensores de cadeia (etileno glicol, butanodióis, glicerol) e resinas para amaciamento (conhecidas como polióis).

Os poliisocianatos combinam-se com os extensores de cadeia, formando a base rígida do polímero. A resina para amaciamento é a precursora da porção elastomérica do polímero. O nível deste monômero na composição do polímero determina seu grau de maciez/dureza, flexibilidade/rigidez que ele terá. Espumas flexíveis tem de 50 a 70% em peso do monômero elastomérico. Espumas rígidas contem pouco ou nenhum monômero elastomérico. Como aditivos, podem ser usadas fibras para reforço; anti-oxidantes; surfactantes (para controlar tamanho da célula, resistência a verde); aditivos anti-chama; cargas (barita, argila); agentes de expansão (eventualmente água); catalisadores (para acelerar reações de polimerização e formação das ligações cruzadas); corantes; etc (GORNI, A. A. 2001; KAPLAN, A., 1998).

A cadeia de um poliuretano consiste de uma sequência alternada de segmentos flexíveis e segmentos rígidos. Assim as características de uma resina dependem diretamente da natureza do isocianato e do polioliol utilizados na síntese, podendo ser preparados para aplicações específicas através da variação de parâmetros como: extensão, distribuição de segmentos flexíveis e rígidos, massa molar e grau de ramificação das cadeias. As propriedades mecânicas e adesivas destas resinas estão diretamente relacionadas à combinação dos constituintes das cadeias poliméricas, tamanho dos segmentos flexíveis, razão molar NCO/OH, tipo de extensor de cadeia e presença ou não de solventes na síntese.

Na cadeia do poliuretano os segmentos flexíveis se devem ao polioliol que confere características elastoméricas ao polímero, enquanto os segmentos rígidos que se devem ao isocianato e ao extensor da cadeia formam as ligações uretano altamente polares. Devido à ligação interuretana, os dois tipos de segmentos constituem microdomínios. Assim o grau de separação de fase entre segmentos flexíveis e rígidos influi diretamente

nas propriedades físicas, mecânicas e adesivas da resina. Os segmentos rígidos conferem propriedades como dureza, resistência e tenacidade do filme, enquanto os segmentos flexíveis determinam a flexibilidade à baixa temperatura e temperatura de transição vítrea (DELPECH, M. C.; COUTINHO, F. M. B., 2000).

Os métodos de síntese dos poliuretanos podem ser classificados em função da ordem de adição dos reagentes e do meio físico no qual ocorre a reação. Dependendo do modo de adição dos reagentes, os processos podem ser classificados em uma ou duas etapas; este último envolvendo a síntese de um pré-polímero. Quanto ao meio reacional, as reações podem ser conduzidas em solução (solventes orgânicos), em dispersão (sistemas aquosos) e em massa (ausência de meio dispersante), sendo estas, as mais utilizadas e as mais adequadas em termos ambientais (DELPECH, M. C.; COUTINHO, F. M. B., 2002).

Os poliuretanos (PU) empregam-se, principalmente, como espumas, revestimentos e adesivos. As espumas podem ser flexíveis ou rígidas, dependendo do seu grau de reticulação, são comercializadas numa ampla gama de densidades, promovem bom isolamento acústico e térmico e apresentam boas propriedades mecânicas. Espumas de poliuretano são amplamente utilizadas em colchoaria (sofás e bancos de automóveis).

Na indústria de revestimentos, incluindo os adesivos, os poliuretanos têm sido utilizados e têm apresentado excelente desempenho na proteção de uma grande variedade de substratos como aço, concreto, plásticos, metais, papel, couro e madeira. Devido ao movimento mundial de restrição ao uso de substâncias orgânicas voláteis tóxicas (VOC), vêm sendo de fundamental importância a pesquisa e desenvolvimento de sistemas aquosos. Entre esses destacam-se os poliuretanos dispersos em água e o desenvolvimento de diferentes formulações de revestimentos orgânicos com base em resina poliuretano-uréia que estão em amplo crescimento na indústria de revestimentos. Os poliuretanos utilizados em revestimentos e adesivos apresentam estruturas diversificadas, que vão desde estruturas lineares simples, até estruturas reticuladas muito complexas. Os revestimentos de PU constituem uma excelente alternativa como membrana protetora, esse revestimento resistente a ambientes agressivos devido à sua boa estabilidade físico-química, aderência, elasticidade e alta durabilidade.

Na indústria calçadista, o poliuretano é empregado principalmente em solados, podendo ser uma alternativa ao couro no revestimento interno e externo dos calçados. As

plataformas de sandálias femininas, por exemplo, são confeccionadas geralmente com poliuretano, devido à sua leveza e conforto, sendo resistentes à corrosão por agentes químicos e à abrasão (CANAUD, 2007). Os solados de calçados são fabricados com poliuretanos elastoméricos integrais, os quais podem ser constituídos por polióis poliésteres bifuncionais ou poliéteres com terminação hidroxila ou amina, extensores de cadeia, aminas terciárias ou catalisadores organoestânicos e um poliisocianato do tipo MDI modificado. O emprego desse tipo de poliuretano na indústria calçadista justifica-se por sua resistência à abrasão, à flexão e ao rasgo, bem como por sua elasticidade e flexibilidade, mesmo em temperaturas baixas, sendo utilizados principalmente em solados de calçados esportivos, sapatos masculinos e femininos, entressolas de tênis, calçados de segurança e palmilhas especiais (VILAR, 1999).

Atualmente, os poliuretanos ocupam a sexta posição, com cerca de 5% do mercado, dos plásticos mais vendidos no mundo. Dados do ano de 2001 (VILAR, 2004) mostram que 32% do consumo mundial do PU correspondem a esse mercado, utilizado, sobretudo, na confecção de assentos e colchões. O segundo lugar é ocupado pela área de revestimentos, adesivos e selantes (18%), seguido pelo ramo da construção (17%) e espumas moldadas (15%). Os isolantes térmicos, elastômeros e calçados representam 6% de consumo cada um (CANGEMI J.M., dos SANTOS A.M., ET AL., 2009).

2.3.2. Poliamida 66

Polímeros com unidades repetitivas de grupos amida (-NH-COOH) são chamados de poliamidas (PA). As duas principais poliamidas comerciais são a poli (hexametileno adipamida) - de nome comercial Nylon 6.6 (ou Nylon 6,6) - e a policaprolactama, ou Nylon 6 (KAUFFMAN, G.B, 1988).

Os números presentes na fórmula indicam quantos átomos de carbono há em cada unidade repetitiva, conforme mostrado na Figura 3. Deve ser notado que no Nylon 6,6 há dois tipos distintos de unidades repetitivas, cada uma com 6 átomos de carbono.

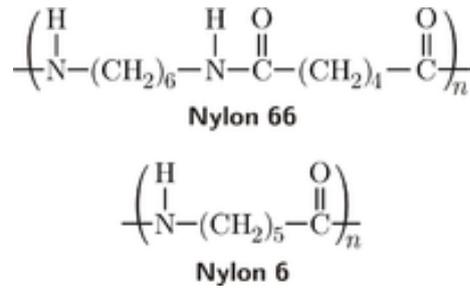


Figura 3: Estruturas do Nylon 6,6 (acima) e Nylon 6 (abaixo).

A poliamida 6,6 (PA 6.6) é um termoplástico de engenharia semicristalino, introduzido comercialmente pela DuPont na década de 1930, após pesquisa extensa de W. H. Carother e colaboradores sobre polimerização de poliamidas por condensação (BRYDSON, J. A, 1999). Todas as poliamidas são polímeros sintetizados por condensação. A síntese ocorre através de reações entre diaminas e ácidos dicarboxílicos. No caso da poliamida 6,6 a reação entre hexametileno diamina e ácido adípico é responsável pela formação do polímero. O uso destes dois componentes com seis carbonos na estrutura monomérica gera o nylon 6,6 (representado na figura 3). As ligações N-H e C=O são um fator relevante para a PA 6.6, por formarem ligações de hidrogênio entre as cadeias principais poliméricas, conferindo maior compactação, e por consequência, a ocorrência de cristalinidade. Esses fatores conjuntos aumentam também as temperaturas de transição dos polímeros, por precisar de maior energia para separar as cadeias (CANEVAROLO JR, S. V, 2006).

A poliamida 66 tem boas propriedades mecânicas e tribológicas, além de resistir a altas temperaturas de serviço. Suas propriedades mecânicas e de resistência térmica a classificam como termoplástico de engenharia, e são devidas principalmente à cristalinidade gerada pela presença de ligações de hidrogênio. A adição de fibras de vidro como reforço em poliamidas rende melhorias substanciais nas propriedades como tração, dureza, resistência à fluência e fadiga, temperatura HDT, e reduz o coeficiente de expansão térmica (BRYDSON, J. A., 1999)

A produção de PA 6.6 reforçada com fibras de vidro curtas ocorre através de incorporação das fibras no polímero fundido durante a mistura por extrusão. Esse processo normalmente é realizado em um misturador como uma extrusora, ou também em injetoras. Ainda é possível usar a extrusão ou injeção reativa com a ocorrência de polimerização durante o processo (AHARONI, S. M., 1997). Para todos os casos, as fibras

de vidro são tratadas com um agente de acoplamento durante sua fabricação (normalmente tipo silano para melhor compatibilização entre vidro e a matriz polimérica (BRYDSON, J. A., 1999).

As características mais relevantes das poliamidas podem ser irreversivelmente degradadas por fatores físicos ou químicos, geralmente acompanhadas de pequenas mudanças estruturais. Fatores químicos, geralmente, referem-se à oxidação da poliamida, as quais podem produzir grupos hidropéroxido, hidroxilo, carbonílicos, assim como promover a formação de ligações cruzadas (FARIA, D.L.A., 2005).

A maior parte das degradações oxidativas ocorre na superfície do polímero, devido à maior disponibilidade de oxigênio, luz e, eventualmente, altas temperaturas. Com isso, essa superfície torna-se friável e é possível acompanhar as alterações morfológicas através de Microscopia Eletrônica de Varredura. Um outro processo químico importante na degradação de poliamidas é a hidrólise (Figura 4), que é uma reação de degradação iniciada pela água, que ocorre com certos tipos de ligações químicas e são catalisadas por ácidos e bases, levando, nas poliamidas, a uma cisão da cadeia polimérica.

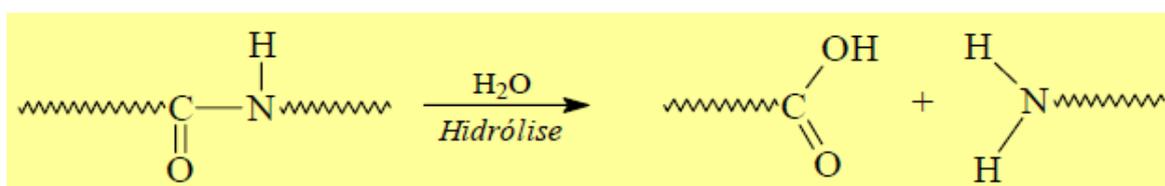


Figura 4: Representação esquemática de uma reação de hidrólise da poliamida (SANTOS, C. G., 2001).

A hidrólise de poliamidas é altamente influenciada pela temperatura e pela acidez do meio. Condições de baixo pH associadas a altas temperaturas favorecem a hidrólise. Em condições de pH mais elevado, a degradação é mais lenta e quase desprezível em temperaturas mais baixas (SANTOS, C. G., 2001).

Um outro fator que deve ser considerado na deterioração química é aquele referente à ação de substâncias corrosivas específicas, como as presentes, por exemplo, em meios extremamente ácidos ou em altas temperaturas. A cisão de cadeias da poliamida leva a uma redução em sua massa molecular, a qual pode ser medida pela sua viscosidade. Cisão de cadeia e mudanças na estrutura química também levam à perda de propriedades mecânicas (FARIA, D.L.A., 2005).

2.3.3. UHMWPE

O UHMWPE, polietileno de ultra alto peso molecular, possui propriedades bem diferenciadas em relação aos polietilenos convencionais. Isto se deve à maior quantidade de moléculas de ligação interlamelares, proporcionada pelo seu alto peso molecular, que ocasiona uma redução do grau de cristalinidade. Com isto, o UHMWPE apresenta um grau de cristalinidade médio de 45%, comparado a 70% de cristalinidade do HDPE, e ambos com a mesma temperatura de fusão de 133°C.

O polietileno de ultra-alto peso molecular tem massa molar elevada o que lhe proporciona, no estado fundido, uma viscosidade muito alta, fazendo com que o seu índice de fluidez, medido a 190°C com uma carga de 21,6kg, se aproxime de zero. Assim, não é possível processá-lo por métodos convencionais de injeção, sopro ou extrusão. Os produtos de UHMWPE são produzidos, normalmente, pelo processo de moldagem por compressão ou por variações do mesmo, como prensagem e extrusão por pistão.

O UHMWPE é um polímero semicristalino e a sua estrutura é formada por lamelas cristalinas conectadas por moléculas de ligação em uma matriz amorfa. Um modelo da estrutura do UHMWPE, composta por cadeias dobradas, está mostrado na Figura 5. Este tipo de estrutura confere boas propriedades mecânicas ao polímero, tais como, tenacidade, resistência à fadiga e resistência ao desgaste.

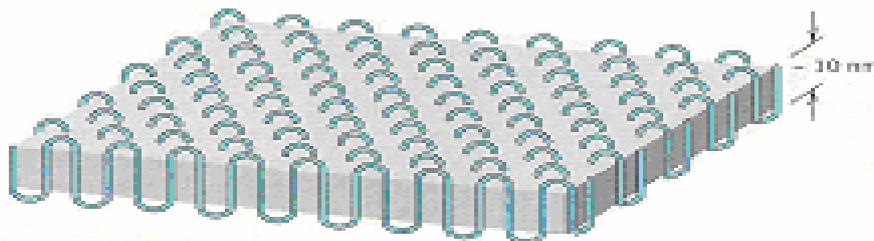


Figura 5. Modelo de lamela cristalina do UHMWPE (CANEVAROLO JR, 2004).

O Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular é produzido e comercializado na forma de pó, em resinas que variam de acordo com a massa molar e o tamanho médio de partículas. A massa molar pode ser baixa (3 milhões de g/mol), média (5 milhões de g/mol) ou alta (7 a 10 milhões de g/mol), e os produtos com estas diferentes massas molares podem ser obtidos com partículas pequenas (diâmetro médio de partículas em

torno de 130 μm) ou partículas grandes (diâmetro médio de partículas em torno de 190 μm).

O UHMWPE é muito resistente a uma ampla gama de produtos químicos (ácidos, álcalis, solventes, combustíveis, detergentes e oxidantes). Esse material polimérico é quase totalmente inerte, o que faz com que seja indicado para uso em praticamente todos os tipos de ambientes agressivos ou corrosivos sob temperaturas moderadas. Mesmo em temperaturas elevadas, só é atacado por solventes aromáticos ou halogenados e por oxidantes fortes, como ácido nítrico. Assim como a maioria dos polímeros sintéticos, é sujeito a reações de degradação induzida por radiação ultravioleta e oxigênio. O material degradado mostra alterações no aspecto visual, aumento de densidade, e redução da resistência à abrasão, da resistência ao impacto e das propriedades de tração (Polialden Petroquímica, 1998).

O UHMWPE pode ser empregado em uma ampla gama de aplicações industriais desde que a temperatura de trabalho não exceda a 80°C. As características de resistência à abrasão, ao impacto e a produtos químicos, baixo coeficiente de atrito, absorção de ruídos e outras já mencionadas, tornam o UHMWPE particularmente adequado para diversas aplicações na área biomédica, na mineração, nas indústrias química, alimentícia, têxtil e de bebidas.

As aplicações do UHMWPE vão desde o revestimento de caçambas, tanques para banho de tratamento químico, partes expostas ao desgaste em correias transportadoras até peças de máquinas. Esse material mantém estáveis suas propriedades mesmo em peças sujeitas a movimentos. Por ser biocompatível e apresentar boa resistência química e qualidade mecânica, o UHMWPE tem sido usado em aplicações médicas, em especial, próteses ortopédicas de juntas totais ou parciais, com resultados clínicos satisfatórios (MANO, 1991; CALLISTER JR, 2002; COUTINHO, 2003; CANEVAROLO JR, 2004).

2.3.4. Polímeros Fluorados

À frente dos fluoropolímeros temos o politetrafluoretileno (PTFE), mas podemos também destacar outros membros não menos importantes como o poli (etileno propileno fluorado) (FEP), perfluoroalcoxi-etileno (PFA), poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e poli (etileno clorotrifluoroetileno) (ECTFE), entre outros (SCHEIRS, 2001). A descoberta

acidental do politetrafluoretileno (PTFE) por Plunkett e sua equipe abriu um novo campo de materiais poliméricos especiais. A nível de aplicações pode-se dizer que os fluoropolímeros permitem dar respostas que nenhum outro material consegue alcançar (VAN DE GRAMPEL, 2002).

Os fluoroplásticos, como uma classe de plásticos, oferecem características únicas de desempenho. Suas resinas são resistentes em ambientes químicos agressivos. A maioria é totalmente insolúvel em solventes orgânicos comuns e não são afetados por substâncias químicas, tais como: ácidos e bases concentrados e a altas temperaturas. Para os compostos em PTFE absorverem água (Figura 6), a superfície tem que permanecer molhada por um tempo suficientemente alto para a água se tornar físico-quimicamente associada às cadeias do polímero. Todos os fluoroplásticos, excetuando-se o PTFE, podem ser processados usando técnicas de fusão comumente aplicável aos termoplásticos. Porém as temperaturas exigidas para processá-los são mais altas do que para a maioria dos outros termoplásticos, sendo importante o uso de materiais resistentes à corrosão nos equipamentos que entrarão em contato com o polímero fundido.

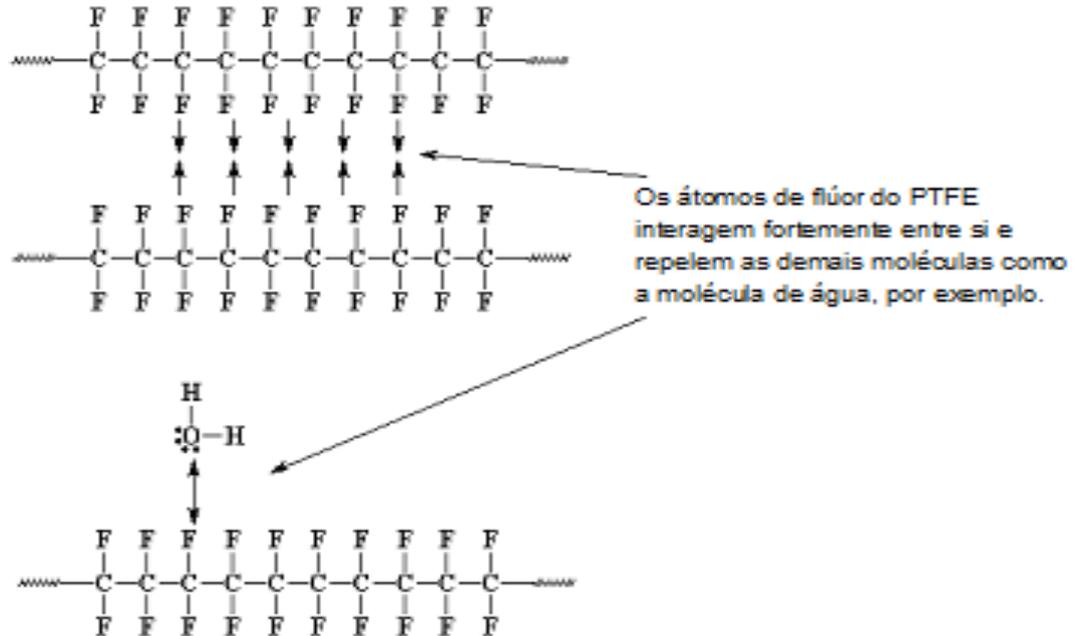


Figura 6: Interação existente entre PTFE e a molécula de água.

PTFE é praticamente inerte a presença da maioria dos reagentes químicos, existem poucos químicos que conseguem atacar o PTFE em temperaturas normais de uso. Entre

os materiais que atacam o PTFE, estão os mais violentos agentes oxidantes e redutores que conhecemos. Sódio puro e outros metais alcalinos reagem de forma a retirar o flúor da molécula (SCHWEITZER, 2007).

As excelentes propriedades de PTFE, tais como a tensão superficial baixa, baixo coeficiente de atrito, excelente estabilidade química e térmica combinada com excelentes propriedades dielétricas tem favorecido a aplicação do PTFE e de outros polímeros fluorados em muitas áreas. Tubos, válvulas, fibras ópticas, implantes cirúrgicos, e os conhecidos revestimentos antiaderentes utilizados em painéis são alguns exemplos típicos de aplicação do PTFE. As características do PTFE são o resultado de forças intermoleculares fracas e uma ligação carbono-flúor forte na sua estrutura molecular, a interação intermolecular entre os átomos de flúor nas moléculas do PTFE é maior do que a interação dos átomos de flúor com outro tipo de molécula como a água por exemplo (Figura 6). Devido a estas propriedades, o PTFE é comumente utilizado como revestimento em equipamentos para evitar a degradação química (VAN DE GRAMPEL, 2002).

Mecanicamente, os fluoroplásticos são utilizados em temperaturas que podem variar desde -200 até 260°C. Apresentam excelentes propriedades de isolamento elétrico, baixa constante dielétrica, alta resistividade superficial e volumétrica. Além disso, os fluoroplásticos têm baixo coeficiente de atrito, especialmente as resinas perfluoradas, dando-lhes qualidades autolubrificante e de não aderência. Apresentam índices de oxigênio geralmente maior do que 30. As resinas dos fluoroplásticos são difíceis de entrar em ignição, resistindo também à propagação da chama ao fogo (WIEBECK e HARADA, 2005).

O uso de revestimentos baseados em polímeros fluorados tem sido proposto para superfícies metálicas com o objetivo de proteger estas superfícies contra a corrosão. Contudo, pelo fato destas superfícies apresentarem alguma permeabilidade perante gases e moléculas de vapor, a anti-corrosão a longo termo não pode ser assegurada. A seguir, um levantamento dos principais desenvolvimentos na área referente aos revestimentos com polímeros fluorados.

Witzko (1988) propõe um revestimento multi-camada de fluoropolímeros, havendo uma camada intermediária que contém carvão ativado que pela sua elevada capacidade de adsorção permite a retenção de reagentes químicos, prevenindo a corrosão.

Araki (2000) relata um método para obter um revestimento com uma adesão superior a vários substratos tais como metal e vidro, a aplicação de um primer, mesmo sem tratamento da superfície a revestir. Por outro lado, este tipo de revestimento, mantém todas as características de um polímero baseado em átomos de flúor, entre elas, resistência térmica, química e propriedades anti-aderentes. Estes revestimentos são preparados com recurso a um polímero etilénico obtido por copolimerização de monómeros etilénicos com grupos funcionais desde: hidroxila, carboxilo, ésteres ou epóxidos.

Atsushi e Naoko (2002) relatam um método para a produção de PFA com elevada estabilidade. Para tal o processo de polimerização deverá ocorrer na presença de um fluorocarboneto, com uma razão de número de átomos de hidrogénio/número de átomos de flúor desde 1/2 até 5/1, que atua como agente transferidor de cadeia e de um peróxido fluorado, um peróxido de diacilo, o qual funciona como iniciador. O PFA obtido possui uma quantidade bastante reduzida de grupos terminais instáveis o que permite atingir uma excelente estabilidade térmica e uma resistência química superior.

Leivo et al (2003) relatam um estudo de produção de revestimentos baseados em fluoropolímeros (PVDF, ECTFE, PFA e FEP) a partir de processos de pulverização por chama e plasma. A aplicação dos revestimentos é realizada através de um único passo, não sendo necessários posteriores processos de cura, ao contrário do que acontece nos métodos de deposição eletrostática. Os revestimentos foram estudados através de microscopia óptica e testes de imersão. Verificou-se neste estudo que os revestimentos obtidos por este processo não apresentavam porosidade e que as suas superfícies eram bastante regulares. Por outro lado, os testes de imersão revelaram que o único revestimento que não apresentava vestígios de corrosão era o baseado em PFA.

Wheland et al (2006) descreve a produção de um revestimento contendo fluoropolímeros e telómeros fluorados. Um dos problemas dos revestimentos baseados em fluoropolímeros está relacionado com a baixa adesão a substratos de plástico. Por outro lado a resistência, por parte destes revestimentos, à fricção e à abrasão não está, em muitos casos, de acordo com as necessidades exigidas. A necessidade de revestimentos que englobassem este tipo de propriedades levou à procura de outro tipo de soluções. Nesta patente, defende-se a combinação de fluoropolímeros com telómeros fluorados, isto é, polímeros de baixa massa molar, com um grau de polimerização entre 2

e 500. A incorporação deste tipo de polímeros permite obter revestimentos de baixa refletância, aumentando a sua resistência à abrasão e fricção.

Quando a aplicação exige flexibilidade associada a resistência química, temos os fluoro elastômeros. O FKM e FFKM possuem ambas excelentes propriedades mecânicas e químicas dentro da classe de elastômeros, sendo o FFKM a família de polímeros mais avançada para este tipo de aplicação. Os fluoro polímeros possuem variantes na família dos elastômeros, possibilitando a confecção de peças flexíveis (NAKASATO, 2012)

2.3.4.1 Clorotrifluoroetileno Etileno (ECTFE)

ECTFE é um copolímero 1:1 alternando etileno e clorotrifluoretileno (Figura 4), com uma estrutura química mostrada na Figura 7.

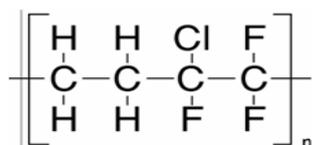


Figura 7: Estrutura básica do polímero ECTFE.

Esta estrutura química do polímero gera uma combinação única de propriedades químicas desde temperaturas criogênicas até temperaturas de 149°C para uso contínuo. Sua resistência química é excelente, resistindo a maioria dos oxidantes encontrados na indústria, incluindo ácidos fortes de minerais, bases, oxigênio líquido e praticamente todos os solventes orgânicos com exceção de aminas quentes. Nenhum solvente conhecido dissolve ou resulta em trincas por tensão em temperaturas de até 120°C. Também exibe excelente resistência ao intemperismo e a radiação UV (SCHWEITZER, 2007).

O ECTFE tem uma temperatura de fusão cristalina de 240°C e densidade de 1,68 g/cm³. Sua resistência à tração, resistência ao uso e resistência à fluência são significativamente maiores do que para o PTFE, FEP e PFA. Sua constante dielétrica (2,6) é baixa e estável em uma grande faixa de temperatura e frequência. É resistente à ignição e à propagação de chama. Sob exposição à chama se decompõem formando resíduo carbônico. É comercialmente disponível na forma de grânulos para moldagem e para extrusão e na forma de pó para a rotomoldagem, recobrimento em leito fluidizado e

em pintura eletrostática. Formas semipolidas do material incluem filmes, chapas, bastões, tubulação e monofilamentos.

Sua aplicação mais importante do ECTFE é no revestimento de fios e cabos, tais como: cabos externos, cabos em carrinhos de transporte de massa, cabo de alarme de incêndio e cabo de proteção catódica. Produtos obtidos por injeção incluem válvulas e componentes de bombas, conectores, mangueiras, etc. O uso de ECTFE em tubulações inclui recobrimento para fibras ópticas, suportes para tubulações e recobrimento para aços. Pinturas de ECTFE e revestimentos servem de proteção para metais em ambientes corrosivos. Usos de filmes incluem baterias de lítio, entre outras. Usos de monofilamentos incluem eliminadores de névoa e filtros. Chapas de ECTFE com fibra de vidro estão sendo usadas em tanques revestidos, onde a resistência ao ataque químico e a dureza são críticas (WIEBECK E HARADA, 2005).

2.4. Etanol

O etanol é o álcool etílico (C_2H_5OH) produzido desde os tempos antigos pela fermentação dos açúcares encontrados em produtos vegetais (cereais, beterraba e cana). Ainda hoje, boa parte do etanol industrial é feita por meio da fermentação, embora também seja feita sinteticamente de fontes como o eteno derivado do petróleo. O novo conceito de etanol (ou bioetanol) corresponde a sua fabricação utilizando como matéria prima a biomassa lignocelulósica.

Essas matérias primas provenientes de sobras e resíduos de produtos naturais (como o sabugo e a palha do milho, o bagaço, as pontas e as palhas da cana-de-açúcar) e o conceito de biorrefinarias emergem como fundamentais para a expressiva ampliação pretendida da produção de etanol, que hoje esbarraria em limitações para expansão da área plantada, seja por competir com a produção de alimentos, seja pelo nível de seus preços relativos frente ao petróleo e aos próprios alimentos.

É justamente por disputar matéria prima e depender das cotações de preços do açúcar (no caso da cana) e dos alimentos (no caso do amido dos cereais), que ainda não foi possível o desenvolvimento de um mercado estável para o etanol. Nos EUA, por exemplo, os impactos do etanol já são sentidos no preço no mercado futuro do milho, que

saltou de US\$ 2,51, no contrato de setembro de 2006, para US\$ 3,26, em setembro de 2008 (BASTOS, 2007).

Especialistas acreditam que as biorrefinarias possam vir a constituir uma indústria chave do século XXI, responsável até mesmo por uma nova revolução industrial, em virtude da importância das tecnologias que empregam e dos efeitos sobre o paradigma industrial. Essas tecnologias são baseadas na utilização de toda a planta (todo o complexo de biomassa) e na integração de processos tradicionais e modernos (Kamm et al, 2005). Muitos consideram a conversão desses materiais um dos maiores desafios dos próximos 50 anos, em que os líderes serão as firmas e economias que conseguirem desenvolver tecnologias alternativas à economia do petróleo. (Chemical Engineering, 2012).

2.4.1. Importância do Etanol para a economia brasileira

No Brasil, além do êxito alcançado pelo etanol combustível, também começa a surgir um interesse no etanol químico e nota-se a redescoberta da álcoolquímica, implantada no país na década de 1920, mas abandonada quando da consolidação da petroquímica. No cenário atual, isso decorre, em grande medida, das limitações para expansão da produção química por causa das remotas perspectivas de aumento da oferta doméstica de nafta petroquímica (hoje restrita a algo entre 60% e 70% do consumo do país) e a escalada de preços do produto importado. Além disso, há potencial do país para tornar-se grande exportador de etanol para o mundo, nos próximos anos (INOVAÇÃO UNICAMP, 2005).

No ano de 2006, 425 milhões de toneladas de cana foram processadas em 310 usinas no Brasil, produzindo 30 milhões de toneladas de açúcar e 17 milhões de metros cúbicos de etanol. Estimativas recentes (CARVALHO, 2006) indicam que os mercados potenciais (externo e interno) para o etanol e açúcar brasileiros usariam em 2012-2013 cerca de 685 milhões de toneladas de cana, produzidas em 6,4 milhões de hectare; para isso, no Centro-Sul seriam usadas 77 novas unidades de produção, com investimentos de US\$ 14,6 bilhões.

Em 2012-2013, cerca de 60% da cana seria destinada ao mercado interno; no total, além do açúcar seriam produzidos 35,7 milhões de metros cúbicos de etanol (7 milhões

de metros cúbicos para exportação). O Brasil é o maior produtor mundial de cana (33,9%), açúcar (18,5%) e etanol (36,4%); e também o maior exportador de açúcar e etanol (2005). Etanol corresponde a cerca de 40,6% do combustível para veículos leves (total de 19,2 milhões de veículos) (MACEDO, 2007).

O Brasil é um dos países mais avançados, do ponto de vista tecnológico, na produção e no uso do etanol como combustível. A produção mundial de álcool aproxima-se dos 40 bilhões de litros, dos quais presume-se que até 25 bilhões de litros sejam utilizados para fins energéticos. O Brasil responde por 15 bilhões de litros deste total. O álcool é utilizado em mistura com gasolina no Brasil, EUA, UE, México, Índia, Argentina, Colômbia e, mais recentemente, no Japão. O uso exclusivo de álcool como combustível está concentrado no Brasil.

O álcool pode ser obtido de diversas formas de biomassa, sendo a cana de-açúcar a realidade econômica atual. Investimentos estão sendo efetuados para viabilizar a produção de álcool a partir de celulose, sendo estimado que, em 2020, cerca de 30 bilhões de litros de álcool poderiam ser obtidos desta fonte, apenas nos EUA. O benefício ambiental associado ao uso de álcool é enorme, pois cerca de 2,3t de CO₂ deixam de ser emitidas para cada tonelada de álcool combustível utilizado, sem considerar outras emissões, como o SO₂.

A cana de açúcar é a segunda maior fonte de energia renovável do Brasil, com 12,6% de participação na matriz energética atual, considerando-se o álcool combustível e a co-geração de eletricidade, a partir do bagaço. Dos 6 milhões de hectares, cerca de 85% da cana-de-açúcar produzida no Brasil está na Região Centro-Sul (concentrada em São Paulo, com 60% da produção) e os 15% restantes na Região Norte-Nordeste.

Na safra 2008, das cerca de 380 milhões de toneladas moídas, aproximadamente 48% foram destinadas à produção de álcool. O bagaço remanescente da moagem é queimado nas caldeiras das usinas, tornando-as autossuficientes em energia e, em muitos casos, superavitárias em energia elétrica que pode ser comercializada. No total, foram produzidos 15,2 bilhões de litros de álcool e uma geração de energia elétrica superior a 4GWh durante a safra, o que representa aproximadamente 3% da nossa geração anual.

Apesar de todo o potencial para a co-geração, a partir do aumento da eficiência energética das usinas, a produção de energia elétrica é apenas uma das alternativas para

o uso do bagaço. Também estão em curso pesquisas para transformá-lo em álcool (hidrólise lignocelulósica), em biodiesel, ou mesmo, para o seu melhor aproveitamento pela indústria moveleira e para a fabricação de ração animal.

No entanto, ainda que seja indiscutível a consagração do etanol combustível e sejam grandes as vantagens comparativas de custo do etanol da cana-de-açúcar, a produção brasileira já foi alcançada pela norte-americana, em 2005, e há riscos adicionais de perda de posição relativa quando os países desenvolvidos tiverem sucesso na utilização da gama completa de material celulósico na produção de etanol. A meta da política norte-americana é tornar o etanol celulósico custo-competitivo já em 2012 (BASTOS, 2007).

2.4.2. Corrosão e Degradação associada ao etanol

O uso de combustíveis derivados de petróleo e de biocombustíveis em máquinas e equipamentos implica no seu contato com os diversos materiais metálicos constituintes dos sistemas veiculares, de transporte e armazenamento etc. Essa interação pode ocasionar a corrosão metálica (SANDRES, 2004). A utilização de combustíveis com alto conteúdo de enxofre pode causar a corrosão do bronze utilizado em bombas de combustíveis (BRUMMETT et al, 2004).

De fato, a corrosão metálica é responsável por enormes prejuízos econômicos. Estima-se que US\$ 30 bilhões poderiam ser economizados, caso medidas economicamente viáveis de prevenção de corrosão fossem adotadas. A corrosão associada ao uso de combustíveis (minerais e biocombustíveis) é um tema de extrema relevância, principalmente quando se consideram os dados relacionados ao uso de combustíveis e os prejuízos causados por processos corrosivos (AMBROZIN, KURI, MONTEIRO; 2009).

A natureza polar do etanol combustível pode causar a degradação dos materiais em contato com o combustível. Exposição de peças não-metálicas à combustíveis com alta porcentagem de etanol pode resultar na degradação sob a forma de inchaço de retração, endurecimento, fissuras, permeação, decomposição, solvatação ou extração conforme mostrado na Figura 8. Em particular, a exposição ao etanol pode causar aumentos significativos no volume de alguns materiais não-metálicos. Além disso, o

etanol pode ser o responsável pela perda de importantes componentes do material, como plastificantes por exemplo (BOYCE,2007).

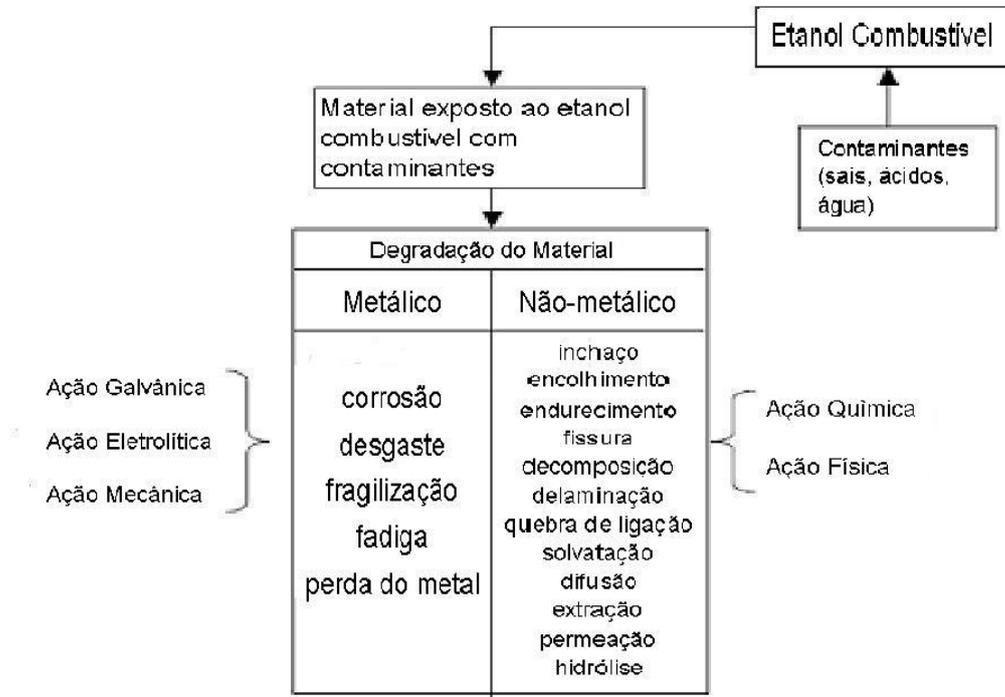


Figura 8: Degradação dos materiais em contato com etanol combustível (BOYCE, 2007).

A utilização do álcool etílico carburante como combustível em veículos automotores ou outras máquinas implica em uma mudança de materiais até então empregado no uso de combustíveis derivados do petróleo. O caráter corrosivo do álcool etílico carburante parece estar relacionado com a presença de algumas impurezas decorrentes da própria fabricação, estocagem e distribuição do álcool (AMARAL, 1984).

No Brasil, o uso de etanol como combustível teve início em 1931, quando a adição de 5% (v/v) de álcool etílico anidro combustível (AEAC) à gasolina tornou-se obrigatória. A partir de 1966, essa quantidade aumentou para 10%. Posteriormente, como resposta à crise mundial do petróleo, foi proposto o uso direto de álcool etílico hidratado combustível (AEHC) em veículos automotivos leves e criado, em 1975, o Programa Nacional do Álcool – PROÁLCOOL.

Em meados da década de 80, como a produção de álcool combustível excedia o consumo, foi proposta a adição de 22% de AEAC à gasolina. Esse percentual diminuiu para 13% no início da década de 90, quando ocorreu uma redução na produção de álcool.

A situação quanto ao percentual de AEAC adicionado à gasolina se mostrou bastante confusa até 1994, quando, então, se oficializou a adição de 22%. Este percentual foi posteriormente aumentado para 24%, em 1997, e para 25%, no ano de 2003 (SANTOS; VALLE; GIANINNI; 2000).

Atualmente, alguns países (Canadá, Peru, Colômbia, Paraguai, Venezuela, Japão, Estados Unidos, Índia e países membros da União Européia) já utilizam 5-10% de álcool na gasolina e também etanol em mistura com diesel mineral (AGARWAL, 2007). No Brasil, o álcool etílico hidratado combustível (AEHC) é obtido principalmente da cana-de-açúcar com pureza na faixa de 92,6-94,7%, e conteúdo de água entre 5,3 e 7,4% (DELGADO; ARAÚJO; FERNANDES; 2007).

No início da sua utilização como combustível automotivo, vários estudos de compatibilidade de materiais foram realizados. Verificou-se que a qualidade do etanol é um aspecto de suma importância no seu efeito corrosivo, já que ele puro não ocasiona corrosão. Em geral, a corrosão ocasionada pelo álcool combustível está associada a algumas impurezas presentes e ao uso de determinados aditivos (JAHNKE, H.; SCHOEBORN, 1985).

Corrosão nos tanques de combustíveis de veículos automotores foi estudada por Marino Crnkovic e Spinelli (MARINO; CRNKOVIC; SPINELLI; 1982) em solução de etanol hidratado e na solução deste com inibidor comercial. O estudo foi realizado em 2 tanques com acabamentos superficiais diferentes. Um deles cobreado e em seguida estanhado, e o outro fosfatizado, recoberto com resina estanhado, e o outro fosfatizado, recoberto com resina tipo epóxi. O revestimento superficial de estanho mostrou ser mais resistente à corrosão do que o acabamento de fosfatização e recobrimento com resina epóxi.

2.4.3. Alcooldutos

A estrutura brasileira de abastecimento de petróleo, gás e derivados, interligando as fontes de produção, refinarias e centros de consumo, baseia-se principalmente na malha dutoviária do país. A extensão total desta malha ao final de 1997, incluindo oleodutos, polidutos e gasodutos, era de cerca de 12.000 Km, aumentada sensivelmente com a inauguração do gasoduto Brasil/Bolívia. Toda esta malha é até o momento atual

operada pela Petrobrás, sendo que uma parcela altamente significativa (77 %) de sua extensão é constituída por dutos com mais de 10 anos de operação.

Estudos realizados pela Petrobrás têm mostrado que os dutos de transporte em atividade no país apresentam sérios problemas de corrosão interna e formação de depósitos, tanto orgânicos como inorgânicos. A extensão e gravidade destes problemas estão relacionadas ao tipo de produto transportado, condições de operação e localização, implicando em manutenção periódica dos mesmos e causando sérios prejuízos, tanto do ponto de vista do processo em si, como pela necessidade de interrupção de atividade. Embora os procedimentos para inibir processos corrosivos sejam amplamente utilizados, têm-se observado em alguns casos, que os processos convencionais não são suficientes para prolongar a vida útil do tubo. Além disto, o atrito do produto transportado com as paredes internas dos dutos leva a necessidade de um grande número de estações de bombeamento, resultando na elevação do custo operacional dos mesmos (FERREIRA; CAMARGO; SILVA, 1999).

A utilização de recobrimentos internos em dutos reduz consideravelmente a rugosidade da superfície interna, com efeitos benéficos de redução de atrito e da formação de depósitos. Por exemplo, para um tubo comercial uma redução de 90% na rugosidade da superfície pode ser obtida, reduzindo a fricção em 33 %. O aumento máximo no fator de transmissão é 22 %. Uma redução de 33 % no fator de fricção irá resultar numa redução de 8 % no diâmetro do tubo em sistemas de gás e líquido. Na prática, a faixa real de aumento da vazão é 5-10 % apesar de se ter observado um aumento por volta de 25 % em tubos de pequenos diâmetros.

A redução do coeficiente de atrito é maior para os tubos de menor diâmetro. Para sistemas líquidos o benefício econômico da redução de atrito é maior para os tubos de menor diâmetro, enquanto que para gases os benefícios são maiores para os dutos de maior diâmetro. Para dadas condições os benefícios são maiores no caso de gases do que no de líquidos. A análise econômica mostra que em ambos os casos o custo do recobrimento interno dos dutos se justifica pela redução dos custos de operação (SINGH & SAMDAL, 1988).

Alcoolduto (Figura 9) é uma rede de tubos que leva o etanol do centro de produção até os distribuidores (mercado interno), ou até os portos localizados no litoral (exportação). Esse produto é transportado pelas tubulações e a esse mecanismo são

incorporados bombas de pressão e válvulas. Existem pelo menos 3 tipos de transportes tubulares. O primeiro tipo de transporte é o terrestre, é o mais utilizado e seguro onde a maior parte do trajeto ocorre por baixo do solo. O segundo tipo de transporte tubular é o subaquático, geralmente utilizado para gases ou óleo oriundos do mar aberto. Não é recomendado para o transporte do etanol haja vista o contato da água com o álcool, gerando uma reação química que prejudica o transporte. Terceiro e último tipo de transporte tubular é o aéreo, neste tipo de transporte as tubulações são suspensas e circulam entre as torres, utilizada na própria usina de álcool. O transporte tubular aéreo pode vir a ser utilizado nos portos com caminhões adaptados que já despejariam o produto direto nos navios.



Figura 9: Alcoolduto construído no leste do E.U.A. em 2010.

Fonte: www.ecofriend.com

Há algumas limitações para utilização dos alcooldutos, a água tem uma grande afinidade pelo etanol, dessa maneira, as tubulações deverão ser projetadas para que não haja interferência de umidade nos dutos. O álcool também é uma substância altamente corrosiva, o que poderia elevar os custos de manutenção. O princípio nos alcooldutos é praticamente idêntico ao utilizado para o transporte de derivados de petróleo, e ainda são inseridos aditivos para evitar a corrosão dos tubos feitos exclusivamente de aço sem revestimento interno. Para efeito de comparação para o transporte de gás, os dutos podem ser revestidos internamente com polímeros (SILVA, SIMON, TELES, 2010).

Ao contrário do que ocorre em materiais metálicos onde a corrosão ocorre via reação eletro-química a uma dada taxa, a vida útil de um material polimérico sob ambientes agressivos, em particular ambientes corrosivos, não pode ser prevista com tal

precisão. Materiais poliméricos não possuem taxas específicas de corrosão. Eles podem ser completamente resistentes a um corroente em específico (dentro de uma faixa de temperatura), ou podem se deteriorarem rapidamente. Polímeros são atacados tanto pela reação química quanto pela dissolução (SCHWEITZER, 2007).

Nestas aplicações os polímeros estão em contato com fluidos com diferentes níveis de agressividade química e diferente potencial de extração dos aditivos estabilizantes. Pode-se considerar por exemplo os combustíveis usados nos motores de combustão interna: gasolina, mistura gasolina/álcool anidro, álcool hidratado, gás (GNV) ou óleo diesel. Todos esses combustíveis, com exceção talvez do gás, são excelentes solventes para a maioria das moléculas usadas como estabilizantes, com ênfase no álcool que é um bom solvente para os fenóis impedidos. Novos problemas de degradação destes materiais são detectados cada vez que as indústrias produtoras de combustíveis e de óleo lubrificante alteram a sua composição ou formulação (DE PAOLI, 2008).

Ainda são poucos os trabalhos encontrados sobre transporte em alcooldutos visto que as obras dos primeiros alcooldutos no Brasil são bem recentes. O primeiro trecho de 202 quilômetros liga Ribeirão Preto a Paulínia foi entregue em 2012. A obra total sairá de regiões produtoras de Goiás, passará por Minas Gerais, São Paulo e chegará a portos paulistas e do Rio de Janeiro. A obra prevê escoar 21 bilhões de litros de etanol. Cabe ressaltar aqui a dificuldade em obter informações sobre o assunto em razão do foco recente no estudo de alcooldutos no Brasil e também em razão do sigilo por parte das empresas e das instituições envolvidas nos processos de estudo, planejamento e construção de alcooldutos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são apresentados os materiais e os métodos utilizados neste trabalho. Realizado um estudo da variação das propriedades físicas e químicas de alguns polímeros selecionados para tais condições. As propriedades dos materiais em estudo analisadas em função do tempo de imersão em etanol, da temperatura de trabalho e do tipo de etanol utilizado. O estudo busca identificar um polímero que tenha um bom desempenho em contato com etanol mantendo suas propriedades físicas e químicas em condições agressivas bem como estimar um limite de temperatura ou especificar o tipo de etanol a ser utilizado para cada polímero testado.

3.1. Materiais utilizados

Os materiais poliméricos que estão sendo utilizados para a referente pesquisa são: poliuretano (PU) poliéster e poliéter, polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE), Clorotrifluoretileno Etileno (ECTFE), poliamida 66 (PA 66) pertencente a 3 diferentes grades: HERAMID, RADILON RV 300 e RADILON HSLW.

Com o exceção feita ao ECTFE que é considerado um polímeros de alto desempenho (especialidades), os polímeros selecionados são considerados polímeros para usos específicos (*quasi-commodities*) ou plásticos de engenharia, caso de UHMWPE, PU e PA 66.

As propriedades físicas e químicas dos polímeros, foram analisadas antes e depois de imersão em etanol p.a. (álcool etílico de pureza analítica) e etanol combustível. A princípio, os polímeros de alto desempenho devem apresentar um resultado mais satisfatório em relação aos polímeros de uso geral ou plásticos de engenharia. UHMW, PA 66 e PU foram testados como busca de opções de materiais que apresentem não só o desempenho satisfatório mas também uma maior viabilidade econômica tornando possível uma futura aplicação para utilizar-se em contato com etanol em condições agressivas.

3.1.1. Etanol

O etanol pode atuar como um agente químico responsável pela degradação de um polímero provocando uma reação química destrutível nos polímeros e modificar de maneira irreversível as propriedades dos materiais poliméricos. A degradação dos polímeros pode ser superficial e estrutural e pode ser com ou sem cisão da cadeia principal do polímero. Foram utilizados dois diferentes tipos de etanol para os testes dos polímeros:

- Álcool etílico absoluto PA 99 INPM, $MM = 46,07\text{g/mol}$, densidade $0,789\text{ g/cm}^3$.
- Álcool combustível comercializado nos postos de combustíveis, densidade $0,826\text{ g/cm}^3$.

O valor da densidade do álcool combustível foi obtido por meio de uso de densímetro.

3.1.2. PU

O PU em análise neste trabalho foi fornecido pela Hausthene Poliuretanos na forma de corpos de prova, foi fornecido poliuretano poliéster e poliéter. Os corpos de prova de poliuretano de cor laranja ou amarela são do tipo poliéster, termofixo moldado por vazamento (Figura 10). Os corpos de prova de poliuretano de cor verde são do tipo poliéter, também termofixo e moldado por vazamento (Figura 11). Os corpos de prova foram produzidos de acordo com a norma ASTM D 638 tipo IV.



Figura 10: Fotografia das amostras de PU poliéster de cor laranja e cor amarela utilizadas neste trabalho.

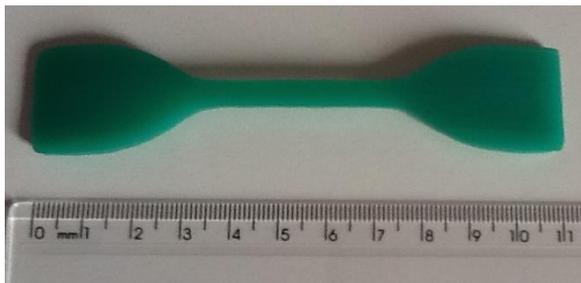


Figura 11: Fotografia de uma amostra de PU poliéter de cor verde utilizada neste trabalho.

A polimerização do PU termofixo é feita por meio da mistura de dois monômeros líquidos livres de solvente: um poliisocianato e uma mistura de materiais que reagem com os isocianatos. Essa última mistura contém catalisadores, surfactantes, retardadores de chama e outros aditivos usados na formulação.

O método de transformação do PU fornecido foi a moldagem por meio de vazamento ("*casting*"), misturando-se os dois componentes e produzindo-se a polimerização ou cura dentro do molde; RIM - *reaction injection molding*; por *spray*, colocando-se os dois componentes sobre uma superfície (ex.: espumas rígidas no teto de automóveis); produção de espumas flexíveis misturando-se continuamente os dois componentes numa esteira rolante.

3.1.3. PA 6.6

Os corpos de prova de poliamida 6.6 (PA 6.6) foram fornecidos pela empresa Radici. Os corpos de prova foram produzidos de acordo com a norma ASTM D 638 tipo I. As poliamidas pertencem a 3 diferentes grades:

- HERAMID GFCA4020K 333 BK RADICI
PA 6.6 reforçada com 20% de fibras de vidro e 20% de sílica (Figura 12).



Figura 12: Fotografia de uma amostra de Poliamida 66 HERAMID utilizada neste trabalho.

- RADILON RV 300 100 NAT RADICI
PA 6.6 reforçado com 30% de fibra de vidro (Figura 13).



Figura 13: Fotografia de uma amostra de Poliamida 6.6 Radilon RV300 utilizada neste trabalho.

- RADILON HSLW 156 NATURAL RADICI
PA 6.6 com aditivação inorgânica (Figura 14).



Figura 14: Fotografia de uma amostra de Poliamida 6.6 Radilon HSLW utilizada neste trabalho.

3.1.4. UHMWPE

O polímero UHMWPE foi fornecido pela empresa Solidur. Os processos de transformação para o UHMWPE são a moldagem por compressão e extrusão RAM. Por meio destas técnicas são fabricadas peças semi-acabadas como chapas e tarugos, que podem ser usinadas ou fresadas posteriormente por técnicas convencionais. No processo de extrusão RAM, a resina em pó foi disposta em uma dosadora vibratória que alimenta continuamente o funil de uma extrusora. Em seguida, a resina entrou em um compartimento para aquecimento e um pistão hidráulico forçou a resina para o interior do barril da extrusora. Dentro da extrusora, a resina foi mantida sobre pressão pela RAM e pela contrapressão exercida no material fundido em razão do atrito com as paredes da matriz. A pressão exercida sobre a massa polimérica faz com que os grânulos fundidos se unam formando uma peça compactada, que é lentamente resfriada em zonas de resfriamento e posteriormente, resfriada ao ar.

Os corpos de prova do polímero UHMWPE foram produzidos de acordo com a norma ASTM D 638 corpo de prova tipo IV (Figura 15). A produção da resina UHMWPE foi feita por meio do processo de polimerização do gás etileno (eteno) mostrado na Figura 16.

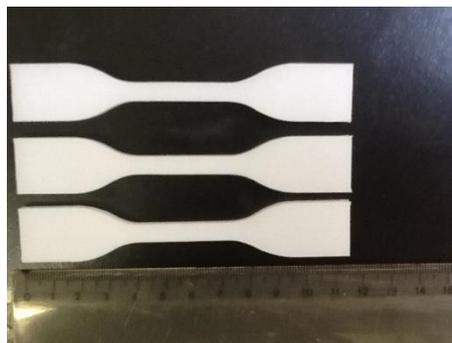


Figura 15: Fotografia das amostras de UHMWPE utilizadas neste trabalho.



Figura 16: Produção do UHMWPE por meio do processo de polimerização do gás etileno.

3.1.5. ECTFE

O polímero fluorado ECTFE foi fornecido pela Quadrant. ECTFE é processado por fusão e pode ser manuseado por meio de técnicas convencionais como: extrusão, moldagem por compressão, moldagem por injeção, roto-moldagem, moldagem por transferência e moldagem por sopro. O ECTFE foi fornecido na forma de placas de 135x119x10mm de dimensão (Figura 17).



Figura 17: Fotografia de uma amostra de ECTFE utilizado neste trabalho.

3.2. Métodos empregados

Os materiais poliméricos testados neste trabalho sofreram envelhecimento provocado principalmente pelo contato com o etanol e também pela temperatura de trabalho. A técnica experimental utilizada consistiu em ensaio de imersão dos materiais em álcool etílico. Para imersão dos polímeros em etanol utilizou-se apenas recipientes de vidro, evitando assim risco de contaminação do etanol por uma possível degradação do recipiente.

Os polímeros foram colocados dentro de um béquer ou um erlenmeyer de vidro, dependendo das dimensões do material fornecido. O etanol foi adicionado até submergir todo o material polimérico conforme é mostrado na Figura 18. O recipiente de vidro foi tampado com papel alumínio para evitar contaminação e minimizar a vaporização do etanol.



Figura 18: Fotografia das amostras de PU Poliéster em contato com etanol.

Para o estudo da degradação dos materiais poliméricos, são utilizados alguns métodos de detecção como avaliação visual, análise de variação de massa, teste de tração para avaliar as alterações de propriedades mecânicas, espectroscopia IV como método espectrométrico para avaliação de alterações estruturais e microscopia óptica.

3.2.1. Variáveis experimentais

3.2.1.1. Etanol

Para os ensaios, foram utilizados 2 tipos diferentes de álcool: álcool etílico absoluto PA (99,3 INPM) e álcool combustível comercializado nos postos de combustíveis. O etanol comercializado nos postos revendedores é o etanol etílico hidratado carburante (AEHC) conhecido como álcool hidratado cuja especificação segue no Anexo A. Utilizado como combustível nos automóveis com motores movidos a álcool ou nos veículos portadores da tecnologia flex, difere do etanol etílico anidro que é adicionado na gasolina pura tipo A para torná-la em tipo C tipo especificado pela ANP. Enquanto o etanol anidro tem no mínimo 99,3% de pureza, o etanol hidratado, possui especificação de 92,6° a 94,7° de teor alcoólico INPM.

3.2.1.2. Temperatura

Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e a 60°C. O ponto de ebulição do álcool etílico é de 78°C, portanto, a temperatura de ensaio é um fator limitante. Para realização dos experimentos a 60°C foi utilizado equipamento de banho Maria ultratermostático da FANEM, modelo 116 mostrado nas Figuras 19 e 20.

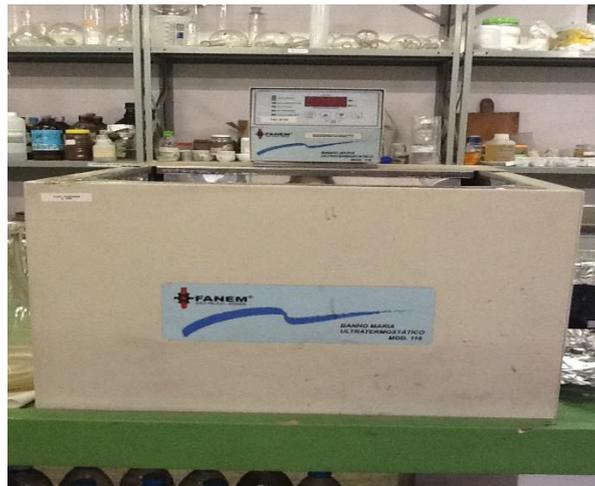


Figura 19: Fotografia do Banho Maria ultratermostático utilizado neste trabalho



Figura 20: Fotografias do Banho Maria ultratermostático utilizado neste trabalho a) vista interna b) vista superior.

3.2.1.3. Planejamento

O tempo de imersão foi de 30 dias para todos os polímeros em contato com etanol. O planejamento de cada ensaio com o número de corpos de prova e as variáveis experimentais, temperatura e etanol, para cada um dos polímeros em teste está mostrado na tabela 4. Para efeito de comparação, alguns corpos de prova não passaram pelo processo de imersão em solvente e serão utilizados como referência para análise das variáveis.

Tabela 4: Relação Quantidade de materiais analisados e variáveis experimentais para cada um dos polímeros em teste.

	<i>Amostras de Polímeros não imersos em álcool</i>	<i>Imersão Álcool etílico PA Temperatura ambiente</i>	<i>Imersão Álcool etílico PA 60°C</i>	<i>Imersão Etanol Combustível Temperatura ambiente</i>	<i>Imersão Etanol Combustível 60°C</i>
PU poliéster	4 corpos de prova	4 corpos de prova	4 corpos de prova	4 corpos de prova	4 corpos de prova
PU poliéter	1 corpo de prova	1 corpo de prova	1 corpo de prova	1 corpo de prova	1 corpo de prova
UHMWPE	4 corpos de prova	4 corpos de prova	4 corpos de prova	4 corpos de prova	4 corpos de prova
PA 66 Heramid	4 corpos de prova	4 corpos de prova	4 corpos de prova	4 corpos de prova	4 corpos de prova
PA 66 Radilon RV 300	4 corpos de prova	4 corpos de prova	4 corpos de prova	4 corpos de prova	4 corpos de prova
PA 66 Radilon HSLW	4 corpos de prova	4 corpos de prova	4 corpos de prova	4 corpos de prova	4 corpos de prova
ECTFE	1 placa	1 placa	1 placa	1 placa	1 placa

3.2.2. Análise do aspecto visual dos corpos de prova

A metodologia utilizada para esse teste foi a observação pelo aspecto visual dos corpos de prova por meio de simples fotografias para diferentes tempos de imersão em etanol e diferentes temperaturas. A observação visual dos polímeros após 30 dias de imersão em etanol foi comparada com a aparência visual dos polímeros que não entraram em contato com o etanol. A inspeção visual dos polímeros utilizadas neste trabalho não seguiu nenhuma norma descrita na literatura.

3.2.3. Análise do grau de inchamento

Para essa análise, foi realizado um acompanhamento do ganho de massa das placas e corpos de provas testados em função do tempo. A resistência de um polímero específico à um determinado solvente é avaliada pela absorção de umidade, o que aumenta as dimensões da peça, prejudicando assim sua aplicação em trabalhos de precisão. Nesse caso o material incha e surgem micro fraturas no corpo do produto, além da alteração de propriedades elétricas e mecânicas.

Corpos de prova foram imersos no solvente e de tempos em tempos as amostras eram retiradas do solvente, secas em papel de filtro para remover o excesso de solvente da superfície, pesadas, e então recolocadas no solvente até o inchamento no equilíbrio, momento que a variação de massa estabiliza. Os corpos de prova atingiram o inchamento no equilíbrio em até 72 horas. O resultado para cada amostra foi obtido a partir do valor médio de quatro determinações exceto para o PU poliéster, o qual o resultado foi obtido a partir de uma determinação e apenas em álcool p.a. à temperatura ambiente, esse material teve apenas um corpo de prova imerso em etanol.

Devido à complexidade do cálculo de volume dos corpos de prova utilizados neste trabalho, o grau de inchamento dos polímeros estudados estará relacionado à massa e não ao volume dos polímeros. O percentual em grau de inchamento (α) em massa foi calculado usando a seguinte Equação:

$$\alpha = \frac{(W_f - W_i)}{W_i} \times 100$$

onde W_f é o peso final e W_i é o peso inicial, em gramas (g).

3.2.4. Análises Microscópicas

Para as análises microestruturais utilizou-se o microscópio óptico para observação da estrutura dos materiais. Como os polímeros em teste são opacos e possuem uma boa superfície refletora, utilizou-se o método de luz refletida. Essa análise foi realizada no microscópio óptico Olympus modelo BX60.

3.2.5. Ensaio Mecânicos de Resistência à Tração

O objetivo do teste é descrever o comportamento de um material quando este é submetido a forças que tendem a puxá-lo separadamente (opostamente), e determina qual a extensão que o material estava antes da ruptura. O módulo de elasticidade sob tração é uma indicação da rigidez relativa de um material. A variação das propriedades mecânicas fornece evidências indiretas do processo de degradação, pois muitas vezes não há interesse nas mudanças químicas que estão ocorrendo, ou não há como detectá-las diretamente.

Propriedades de tração incluem resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade. Estas propriedades são determinadas por meio de um ensaio padrão das amostras submetidas a uma taxa constante de estiramento, usando um equipamento de tração. A resistência à tração é expressa em MPa ou N/mm², necessária para romper uma amostra em teste padrão pelo estiramento, com uma taxa de velocidade constante.

O alongamento é definido como uma expansão produzida pela força de tração aplicada para uma amostra e é expressa como uma porcentagem do comprimento inicial. O alongamento na ruptura é o alongamento obtido na ruptura da amostra e é determinada simultaneamente com o teste de resistência à tração. O módulo de elasticidade é definido como a tensão, expressa em MPa, necessária para produzir certo alongamento.

Nos ensaios de tração um corpo de prova com dimensões padrão é preso em duas garras na direção vertical do equipamento de ensaio INSTRON 5567 (Figura 21). Uma das garras é fixa e a outra é deslocada para cima por um mecanismo de tração acoplado a um computador que controla a velocidade de deslocamento do travessão. Nesta mesma garra superior é fixado um sensor de força, que também é conectado ao mesmo computador. O computador registra a força necessária para tracionar o corpo de prova em

função do deslocamento. O deslocamento foi realizado a uma velocidade constante de 50mm/min para todos os corpos de prova.



Figura 21: Equipamento de ensaio de tração INSTRON 5567.

Para avaliar o efeito do contato com etanol nos materiais poliméricos nas propriedades mecânicas de resistência e de tenacidade à fratura sob tração, foram realizados ensaios mecânicos de tração nas matrizes poliméricas desenvolvidas, de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM D638-95. Os corpos de prova de UHMWPE, PU Poliéter e PU poliéster (Figura 22) foram conformados de acordo com a norma ASTM D638 tipo IV (figura 23). Os corpos de prova de PA 66 Heramid, RV 300 e HSLW (Figura 24) foram conformados de acordo com a norma ASTM D638 tipo I (figura 25).

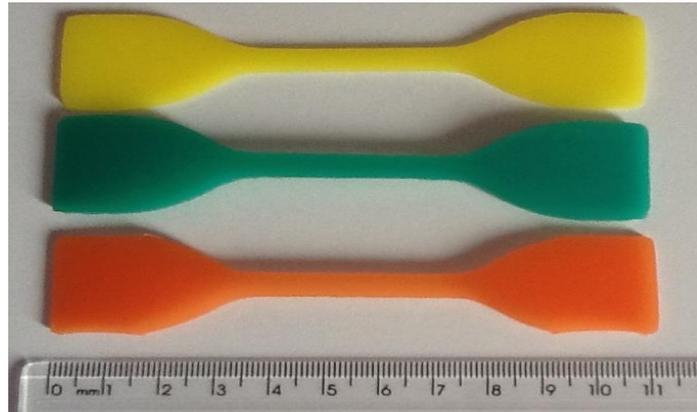


Figura 22: Fotografia de corpos de prova de resina polimérica conformados de acordo com a norma ASTM D638 - tipo IV.

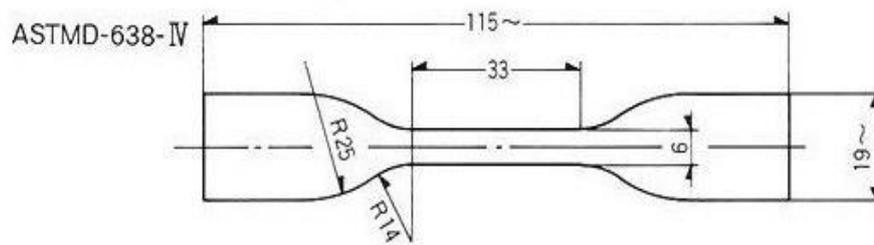


Figura 23: Esquema da geometria dos corpos de prova de PU poliéter, PU poliéster e UHMWPE usados para ensaio de tração.



Figura 24: Fotografia de corpos de prova de resina polimérica conformados de acordo com a norma ASTM D638 - tipo I.

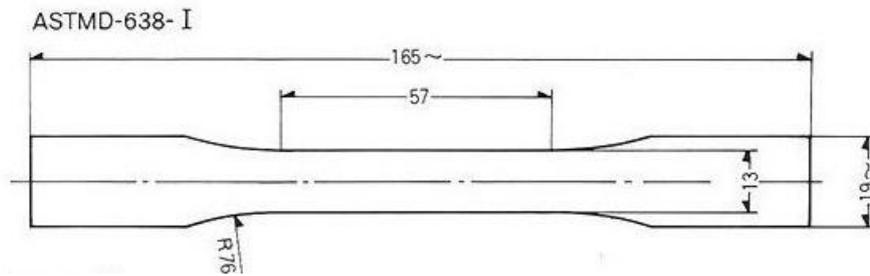


Figura 25: Esquema da geometria dos corpos de prova de PA 66 HERAMID, RV 300 e HSLW usados para ensaio de tração.

3.2.6. Análise via Métodos Espectrofotométricos

A espectrofotometria de infravermelho, IV, é o método mais sensível e versátil para acompanhar modificações químicas em um material polimérico. Este método detecta os movimentos vibracionais das ligações químicas do composto que está sendo analisado. Como cada grupo químico absorve a energia vibracional de um valor específico, é possível diferenciá-los pelo espectro de infravermelho. Além disso a técnica fornece informações sobre as interações entre esses grupos químicos.

Os espectros de infravermelho dos polímeros foram obtidos no modo de refletância total atenuada (ATR). As medidas de ATR foram feitas com um espectrômetro FTIR (Figura 26), Nicolet Nexus 670 (Thermo Nicolet Corporation), com um acessório de refletância total atenuada horizontal (Zn-Se, 45°), e um detector DTGS (deuterated triglycine sulfate). Os corpos de prova foram colocadas diretamente sobre o cristal no início do processo de imersão e após 30 dias de imersão em etanol, foram gerados espectros de absorvância com média de 100 varreduras no intervalo 4000 - 600 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} foi feita para cada polímero, e as medidas das amostras foram divididas pelo Background de ar, isto é sem nada sobre o cristal.



Figura 26: Equipamento de análise de infravermelho com acessório de refletância atenuada total (ATR-FTIR).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise Visual

Os corpos de prova de poliuretano poliéter e poliéster após imersão em etanol sofreram aumento de volume elevado. Houve alteração do aspecto do corpo de prova de PU Poliéter quando submetido ao álcool P.A (Figura 27). PU poliéster escureceu quando em contato com álcool p.a. a 60°C e escureceu ainda mais quando em contato com etanol combustível à essa mesma temperatura (Figura 28).

Os corpos de prova de PA 6.6 Heramid após imersão em etanol não sofreram inchamento considerável. As figuras 30, 31 e 32 mostraram que os corpos de prova dos materiais que entraram em contato com etanol tiveram suas dimensões aumentadas. Não foi verificada nenhuma variação considerável na coloração dos corpos de prova da PA 66 Heramid (Figura 30), PA 6.6 com 20% de fibra de vidro e 20% de sílica, após imersão em álcool PA ou álcool combustível. No caso do material Radilon RV 300 (Figura 31), PA 6.6 com 30% de fibra de vidro, houve uma pequena alteração na coloração dos corpos de prova apenas após imersão em etanol combustível à 60°C. Os corpos de prova do material Radilon HSLW (Figura 32), PA 6.6 com aditivação inorgânica, adquiriram cor amarelada após contato com etanol nos dois ensaios à temperatura de 60°C. Não houve alteração em relação à cor dos polímeros em nenhum dos materiais de PA 6.6 nos ensaios à temperatura ambiente. Os dois materiais de PA 6.6 com fibra de vidro se mostraram menos suscetíveis à ficarem amarelados quando expostos ao álcool.

Nenhuma variação na coloração e nas dimensões dos corpos de prova foram constatadas nos materiais UHMWPE e ECTFE a partir das fotografias mostradas nas Figuras 29 e 33 respectivamente. Segue abaixo as fotografias dos polímeros analisados após envelhecimento provocado pela imersão durante 30 dias em etanol.

4.1.1. PU Poliéter



Figura 27: Corpo de prova de PU Poliéter não imerso em etanol (I) e corpo de prova do mesmo material após imersão em etanol P.A. à temperatura ambiente (II).

4.1.2. PU Poliéster



Figura 28: Corpos de prova de PU Poliéster não imerso em etanol (I), após imersão em etanol à temperatura ambiente (II) e após imersão em etanol à 60°C (III). a) álcool P.A. b) álcool combustível.

4.1.3. UHMWPE

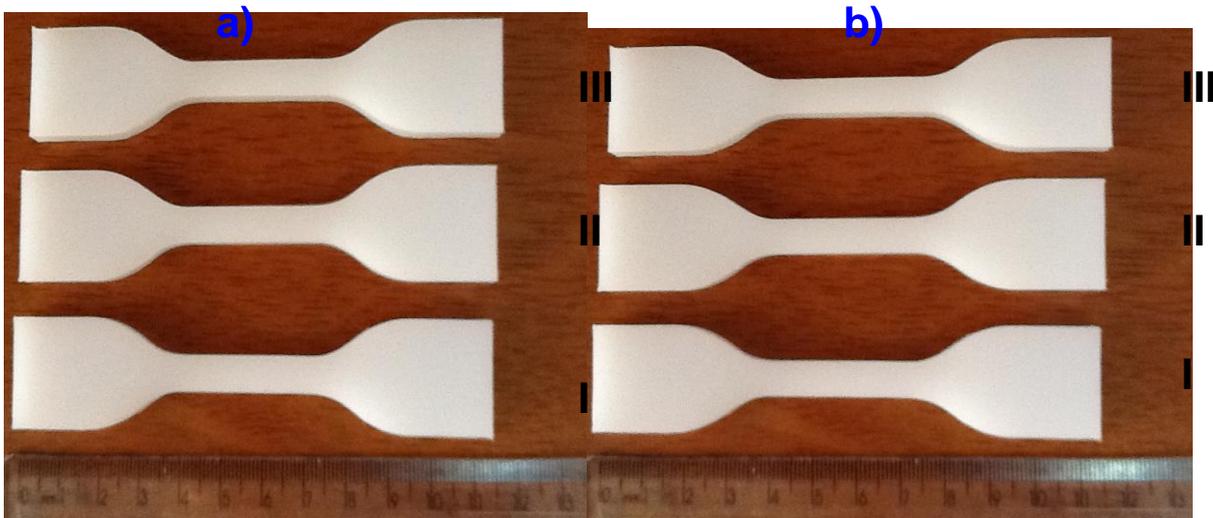


Figura 29: Corpos de prova de UHMWPE não imerso em etanol (I), após imersão em etanol à temperatura ambiente (II) e após imersão em etanol à 60°C (III) a) etanol P.A. b) etanol combustível.

4.1.4. PA 6.6 Heramid



Figura 30: Corpos de prova de PA 6.6 Heramid não imerso em etanol (I), após imersão em etanol à temperatura ambiente (II) e após imersão em etanol à 60°C (III) a) etanol P.A. b) etanol combustível.

4.1.5. PA 6.6 Radilon RV 300



Figura 31: Corpos de prova de PA 6.6 Radilon RV 300 não imerso em etanol (I), após imersão em etanol à temperatura ambiente (II) e após imersão em etanol à 60°C (III) a) etanol P.A. b) etanol combustível.

4.1.6. PA 6.6 Radilon HSLW

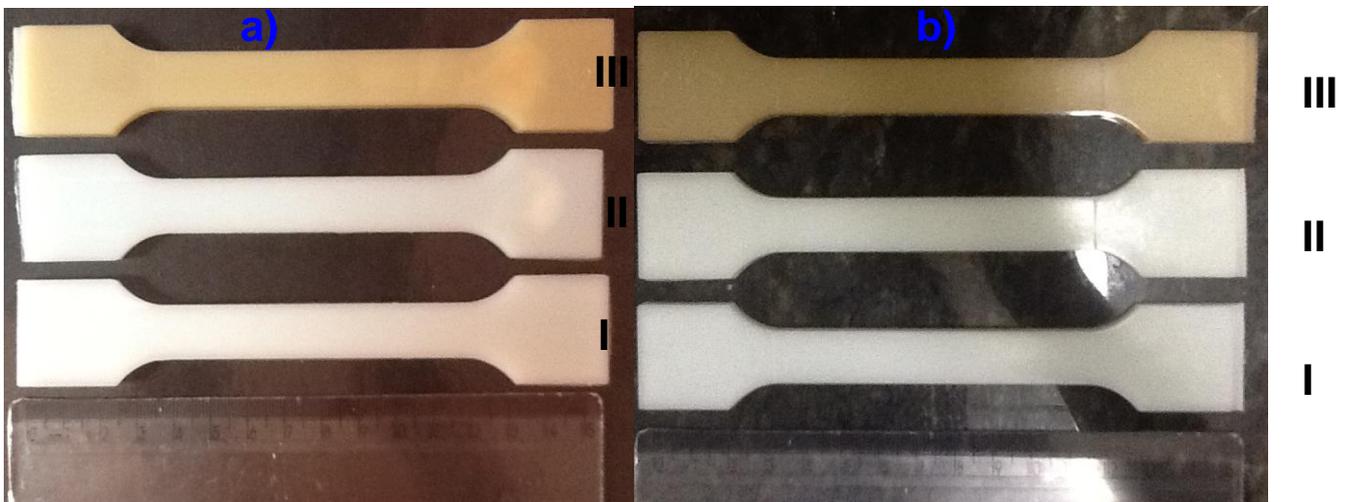


Figura 32: Corpos de prova de PA 6.6 Radilon HSLW não imerso em etanol (I), após imersão em etanol à temperatura ambiente (II) e após imersão em etanol à 60°C (III) a) etanol P.A. b) etanol combustível.

4.1.7. ECTFE

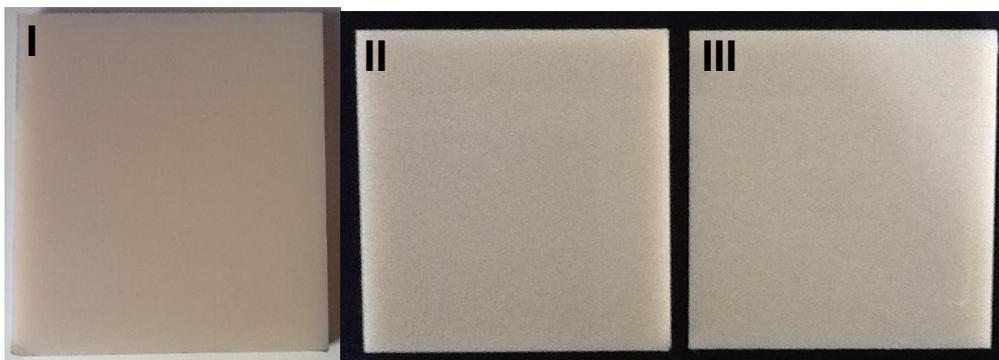


Figura 33: Placas de ECTFE não imerso etanol (I), após imersão em etanol combustível à temperatura ambiente (II) e após imersão em etanol combustível à 60°C (III) respectivamente.

4.2. Análise da Variação de Massa após imersão em etanol

Para facilitar a análise de variação de massa dos polímeros ou absorção de etanol para os diferentes materiais analisados, torna-se viável separar e nomear os ensaios em 4 grupos diferentes. Abaixo seguem a nomeação para os diferentes grupos de ensaios de materiais poliméricos imersos em etanol:

- EA – imersão em etanol p.a. à temperatura ambiente;
- EB - imersão em etanol p.a. a 60°C;
- CA – imersão em etanol combustível à temperatura ambiente;
- CB – imersão em etanol combustível a 60°C.

A tabela com os resultados da variação de massa de cada material analisado com o tempo de imersão contendo detalhamento estão localizadas no apêndice A. Seguem os gráficos (Figuras 34, 35 e 36) do comportamento cinético de inchamento em etanol, grau de inchamento médio (% em massa) em função do tempo de imersão para cada material e a variação do grau de inchamento médio (% em massa) para cada um dos 4 grupos de ensaios. Os corpos de prova atingiram o inchamento no equilíbrio em até 72 horas.

O inchamento em solvente, no caso etanol, será maior quanto maior for a semelhança da estrutura do solvente e do polímero, no caso do etanol (molécula polar), espera-se que quanto maior a polaridade da cadeia polimérica, maior o grau de inchamento. Moléculas pequenas como o etanol têm maior facilidade em difundir no

volume livre do polímero e atuar como um plastificante localizado, reduzindo as interações intermoleculares.

4.2.1. PU Poliéter e PU Poliéster

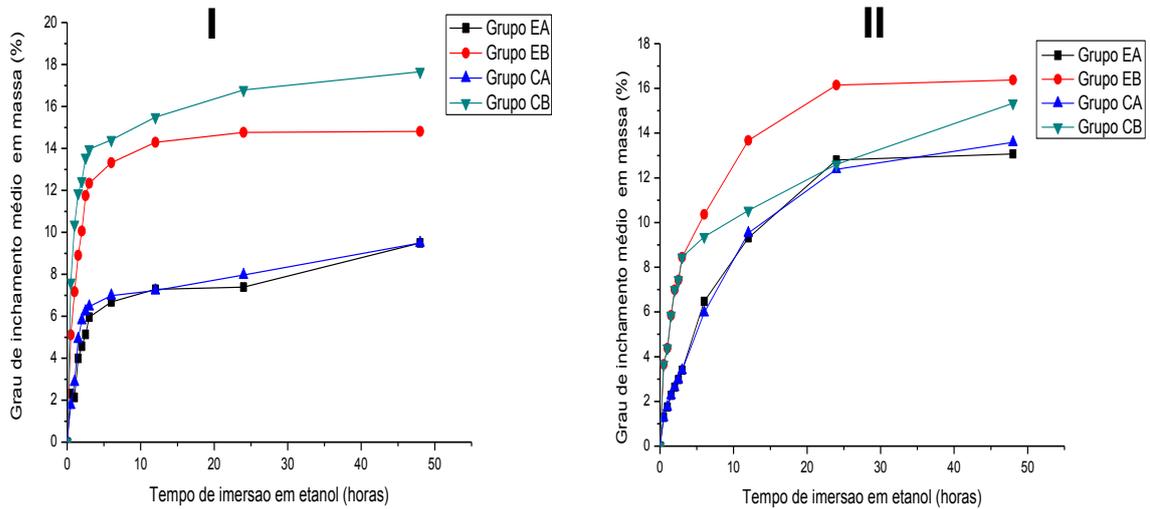


Figura 34: Grau de Inchamento médio dos corpos de prova de PU poliéter (I) e PU poliéster (II) em função do tempo de imersão.

4.2.2. UHMWPE e PA 6.6 Heramid

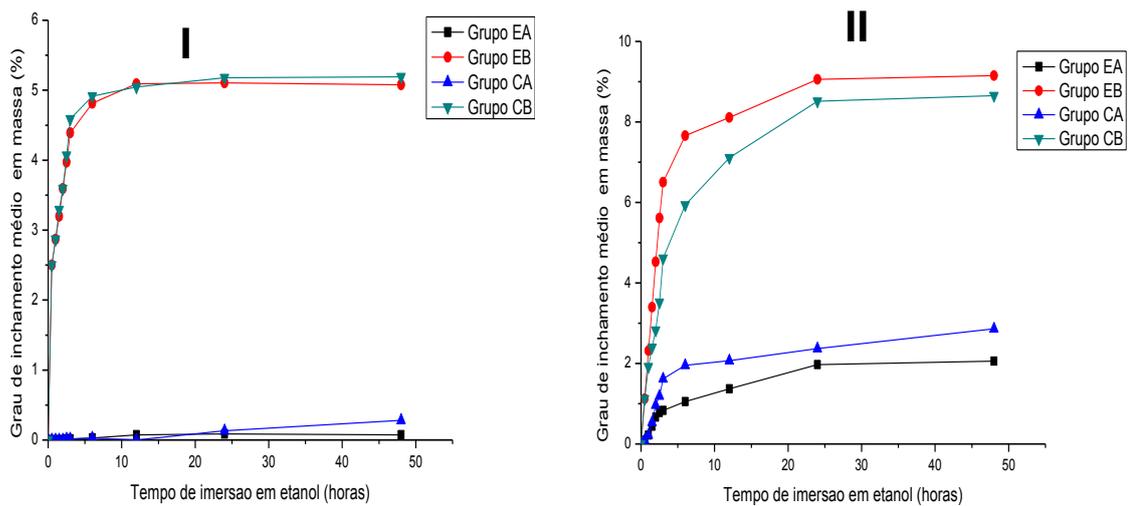


Figura 35: Grau de Inchamento médio dos corpos de prova de UHMWPE (I) e PA 66 Heramid (II) em função do tempo de imersão.

4.2.3. PA 6.6 Radilon RV 300 e PA 6.6 Radilon HSLW

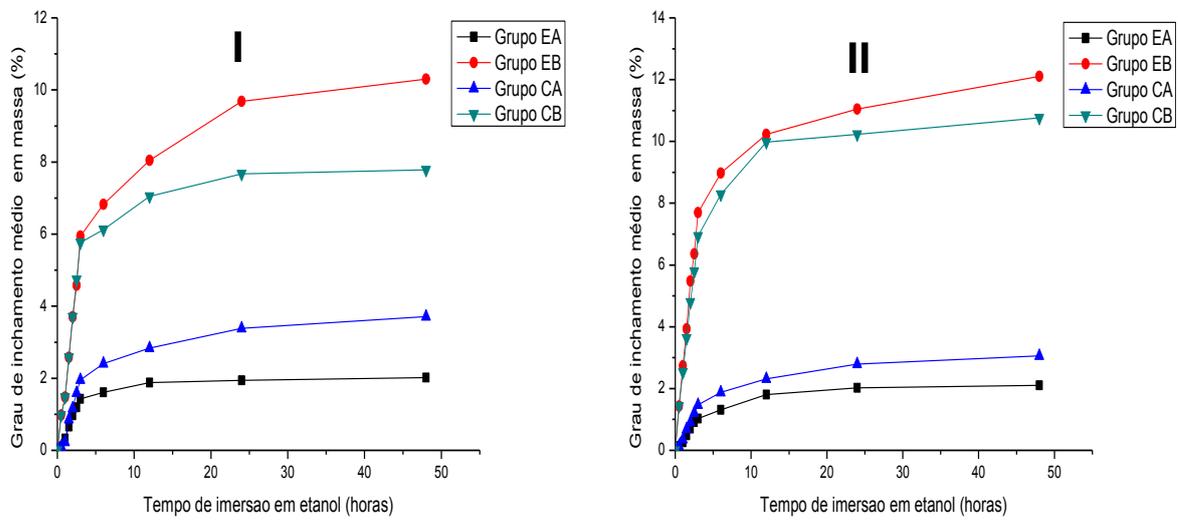


Figura 36: Grau de Inchamento médio dos corpos de prova de PA 66 Radilon RV 300 (I) e PA 66 Radilon HSLW (II) em função do tempo de imersão.

4.2.4. Variação do grau de inchamento (%) médio em massa após 30 dias

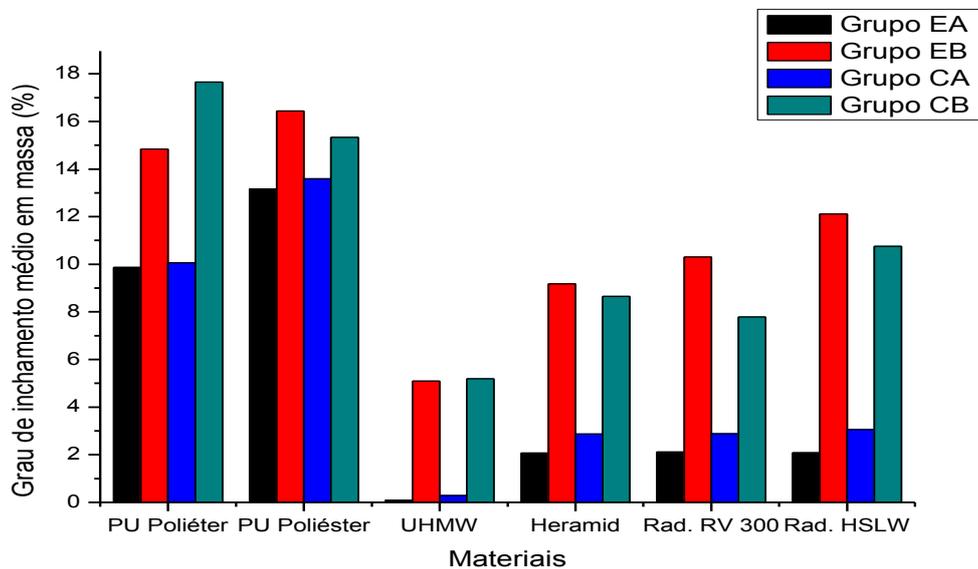


Figura 37: Representação da variação do grau de inchamento em massa médio para os diferentes materiais poliméricos testados após 30 dias de ensaio para os quatro diferentes grupos de ensaio.

A partir dos gráficos obtidos para o grau de inchamento em massa dos materiais e estudo do efeito de interação das variáveis, temperatura e álcool, descrito no anexo, foram gerados os seguintes resultados:

- Os gráficos do comportamento cinético dos materiais para as diferentes temperaturas e diferentes tipos de etanol apresentou curvas logarítmicas para o inchamento em massa médio de todos os materiais em etanol.
- Todos os materiais apresentaram maior grau de inchamento médio a 60°C do que à temperatura ambiente.
- Os corpos de prova de PU poliéter e poliéster, sofreram alto grau de inchamento tanto em massa quanto em volume. Dos materiais analisados, o PU foi o que sofreu maior aumento de massa para os 4 diferentes grupos de ensaio, há de se considerar a boa afinidade da estrutura do etanol com a cadeia de poliuretano, tanto da estrutura de poliéter quanto da estrutura poliéster.
- UHMWPE foi o material que teve o menor inchamento em massa nos 30 dias de ensaio para os 4 diferentes ensaios realizados, a estrutura do UHMWPE tem menor afinidade pelo agente químico etanol tornando menos drástico o ganho de massa do polímero quando imerso em etanol. No ensaio com álcool p.a. à temperatura ambiente o grau de inchamento é praticamente nulo (0,08%), no ensaio com álcool combustível a temperatura ambiente o grau de inchamento médio é 0,28%, o que demonstra a baixa interação álcool-cadeia polimérica nesse material devido à baixa polaridade das cadeias da estrutura do UHMWPE.
- PA 66 tem menor grau de inchamento médio em massa em etanol do que o PU e maior do que o UHMWPE para todos os ensaios.
- À 60°C a poliamida 6.6 com aditivação inorgânica, HSLW, apresentou maior grau de inchamento médio em massa para álcool p.a. e para álcool combustível. PA 6.6 reforçada com 30% de fibra de vidro, RV 300, apresentou o menor grau de inchamento em álcool combustível nessa temperatura. PA 6.6 reforçada com 20% de sílica e 20% de fibra de vidro, Heramid, apresentou menor grau de inchamento em álcool p.a. nessa temperatura.
- O reforço da PA 6.6, como nos casos do RV 300 (fibra de vidro) e Heramid (fibra de vidro e sílica) confere ao material menor grau de inchamento em massa. De

uma maneira geral, a incorporação de carga mineral (sílica) ou carga de reforço (fibra de vidro) diminui a absorção de etanol.

- À temperatura ambiente, os 3 diferentes grades de poliamida 6.6 (Heramid, RV 300 e HSLW) tiveram grau de inchamento médio semelhantes. A tabela 5 apresenta os valores numéricos correspondentes da Figura 37.

4.3. Microscopia Óptica

Nas figuras do apêndice B são mostradas as micrografias superficiais dos materiais poliméricos após envelhecimento em etanol em triplicata durante 30 dias de ensaio. As micrografias permitiram as seguintes comparações:

- Pu poliéter (Figura B1) não sofreu grandes alterações de morfologia após 30 dias de ensaio em contato com etanol p.a. à temperatura ambiente.
- Pu poliéster (Figura B2) após contato com etanol durante 30 dias teve sua morfologia modificada. Antes de entrar em contato com álcool etílico há um pequeno número de cavidades, todas com um pequeno diâmetro. No grupo EA, praticamente não há diferença de morfologia, grupo EB verifica-se um aumento do número de cavidades e aumento do diâmetro das cavidades bem como na morfologia do material do grupo CA. No último caso, grupo CB, verifica-se um aumento mais pronunciado do número de cavidades.
- O aumento do número de cavidades e aumento do diâmetro das cavidades são indicativos da ocorrência de adsorção de álcool nessas regiões.
- A observação por meio do microscópio óptico não permitiu uma boa visualização da estrutura morfológica do UHMWPE (Figura B3). Esse material possui estrutura cristalina e não é possível através da microscopia óptica com o aumento utilizado localizar indicativos de ataque químico do etanol ao material.
- A observação do Heramid e RV 300 (Figuras B4 e B5 respectivamente) permitiu boa visualização das fibras de vidro presentes nesses materiais, visualização de pequenas fissuras predominantemente nas amostras de RV 300 nos ensaios dos grupos EB e CA.

- O polímero HSLW (Figura B6) não imerso em etanol mostrou m superfície bem definida, o mesmo material após imersão mostrou irregularidades em sua estrutura superficial, cavidades no ensaio do grupo CB e fissuras nos ensaios EA e CA.

4.4. Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados com os corpos de prova de PU Poliéster, PU Poliéster, UHMW, PA 6.6 Heramid, PA 6.6 Radilon RV300, PA 6.6 Radilon HSLW para os 4 grupos para ensaios de materiais poliméricos imersos em etanol: EA, EB, CA e CB. Também houve um ensaio para os mesmos corpos de prova dos materiais citados que não entraram em contato com o etanol. Os resultados dos ensaios de tração detalhados estão localizados no apêndice C. Graficamente, os resultados de alongamento na ruptura e carga na ruptura são mostrados nas figuras 39 e 40 respectivamente.

4.4.1. Alongamento na ruptura

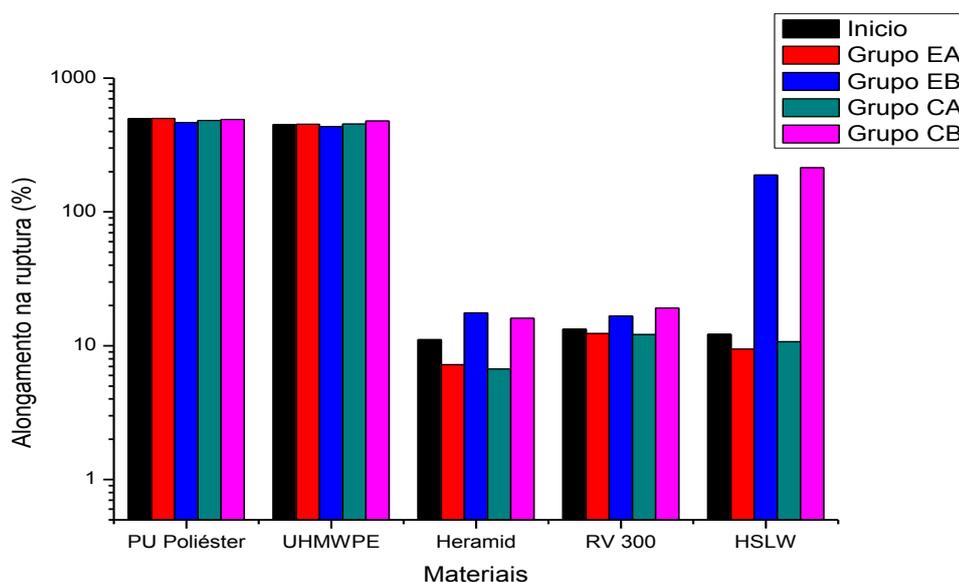


Figura 38: Alongamento na ruptura (%) médio em escala logarítmica para os diversos materiais.

- O alongamento na ruptura médio é maior para os materiais PU poliéster e UHMWPE, diferentemente dos grades de PA 6.6, esses materiais não possuem carga de reforço. Devido à grande diferença de alongamento na ruptura destes 2 materiais para os demais, o gráfico foi construído em escala logarítmica para uma

boa visualização do valor de alongamento de ruptura (%) entre os diversos grupos de um mesmo material.

- Os corpos de prova de PU poliéster e UHMWPE não sofreram variações significativas no alongamento na ruptura após imersão em etanol.
- No ensaio com etanol p.a., Heramid, RV 300 e HSLW tiveram uma redução de alongamento na ruptura.
- Com etanol combustível, os materiais Heramid, RV 300 e HSLW tiveram um maior alongamento na ruptura do que o material não imerso em etanol. Esse fato foi considerável no Heramid e RV 300 e bastante pronunciado no HSLW.
- O álcool combustível teve efeito de plastificante no Heramid, HSLW e RV 300 com efeito acentuado no HSLW, PA 66 com aditivação inorgânica. Moléculas pequenas como o etanol tem o efeito de plastificante localizado devido a boa capacidade de difusão no volume livre do polímero.

4.4.2. Carga de ruptura

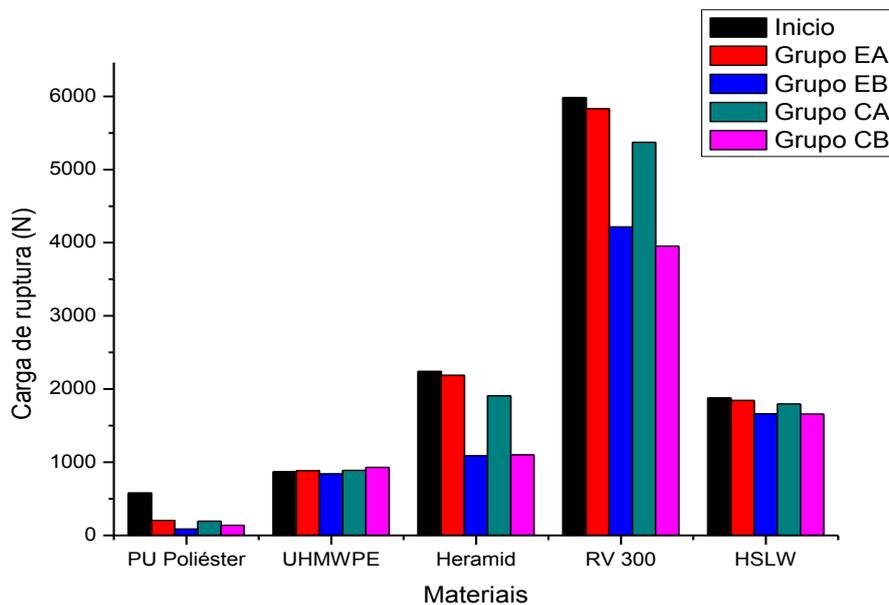


Figura 39: Carga de ruptura média em Newtons para os diversos materiais.

- RV 300 apresenta maior valor de carga de ruptura entre os 5 cinco materiais, a carga de ruptura é afetada pelo agente de reforço presente neste material, 30% de fibra de vidro.

- Comparando os 5 cinco materiais antes da imersão, Pu poliéster foi o que apresentou os menores valores de carga na ruptura média.
- Pu poliéster teve um efeito de diminuição considerável na carga de ruptura após imersão em etanol para todos os ensaios de imersão realizados.
- UHMWPE não sofreu variação significativa na carga de ruptura média após imersão em etanol para nenhum dos diferentes grupos de ensaio.
- Os corpos de prova de Heramid e RV 300 sofreram diminuição na carga de ruptura após imersão em etanol, sobretudo nos dois ensaios à 60°C. Os corpos de prova de HSLW sofreram pequena variação na carga de ruptura após imersão.

4.5. Análise via infravermelho

A espectrometria de infravermelho foi utilizada com o intuito de identificar qualitativamente as fases da estrutura química existentes nos materiais poliméricos antes e depois da imersão em etanol. As reações de oxidação levam a formação de diferentes grupos químicos ligados à cadeia polimérica, os principais são os hidroperóxidos e as cetonas. A vibração da ligação C=O de cetonas (estiramento C=O) aparece no espectro de IV como uma banda intensa, em uma região por volta de 1700 cm^{-1} . Segue abaixo, Figuras 41 (Pu Poliéter), 42 (Pu Poliéster), 43 (UHMWPE), 44 (Heramid), 45 (RV 300), 46 (HSLW) e 47 (ECTFE) os espectros de infravermelho medidos no modo de absorbância.

4.5.1. PU Poliéter

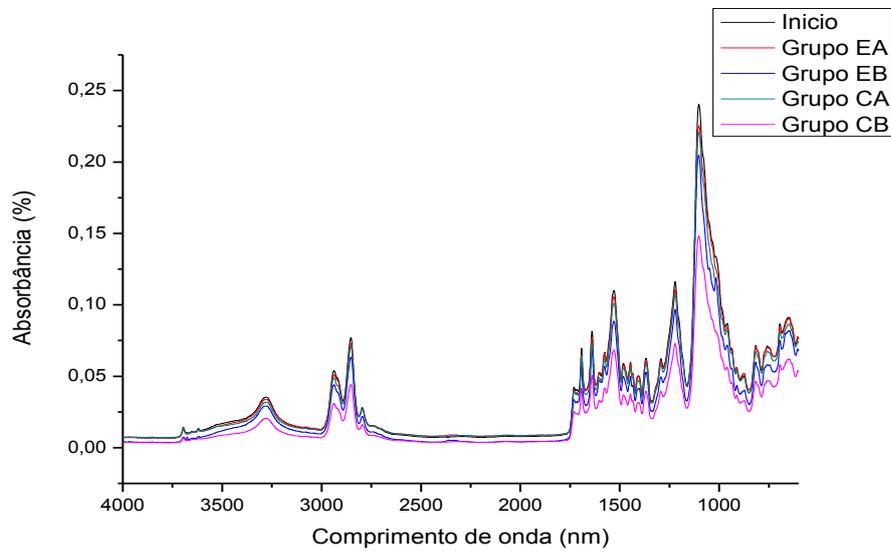


Figura 40: Espectro de infravermelho dos corpos de prova de PU poliéter.

4.5.2. PU Poliéster

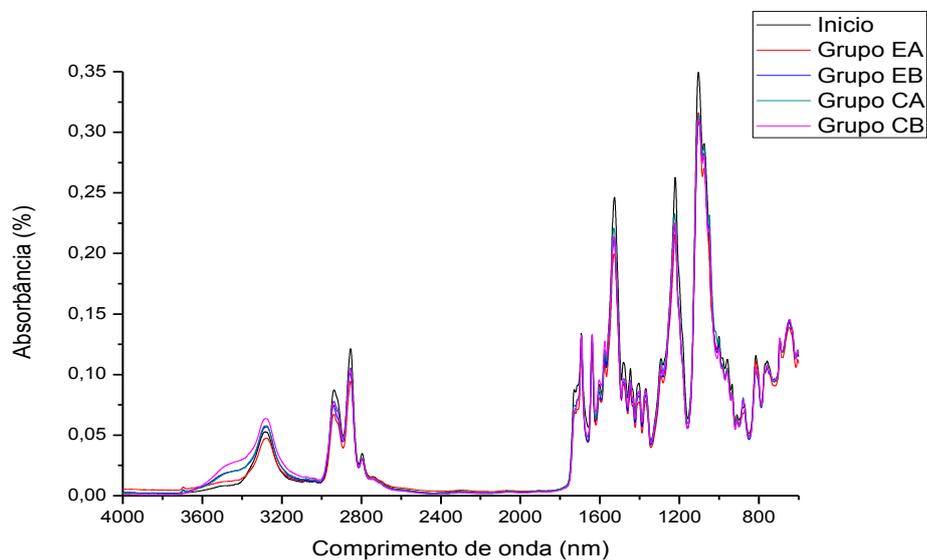


Figura 41: Espectro de infravermelho dos corpos de prova de Pu poliéster.

Pela comparação das bandas de absorção é possível observar uma banda em ambas as amostras de poliuretano, poliéter e poliéster, por volta de 3300 cm^{-1} , a qual é

referente ao estiramento da ligação N-H. A banda média observada entre 2800 e 3000 cm^{-1} pode estar relacionada ao estiramento C-H. As bandas referentes ao estiramento C=O e C-O dos grupos éster e éter encontram-se na região de 1665 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} respectivamente. A banda referente ao estiramento C-N encontra-se na região de 1200 cm^{-1} .

- Os espectros de absorção não mostrou indícios de uma degradação mais intensa do PU após imersão em etanol.
- A amostra de Pu poliéter após imersão em álcool combustível a 60°C apresentou bandas nas mesmas regiões com menores absorbâncias do que no início proporcionando indicio de degradação.
- As amostras de Pu poliéster após imersão em etanol apresentaram uma pequena banda larga na região de 3300 cm^{-1} característica de ligação O-H, a qual não amostra de Pu poliéster no início não apresenta essa banda, gerando um indicativo de ataque químico ao material.

4.5.3. UHMWPE

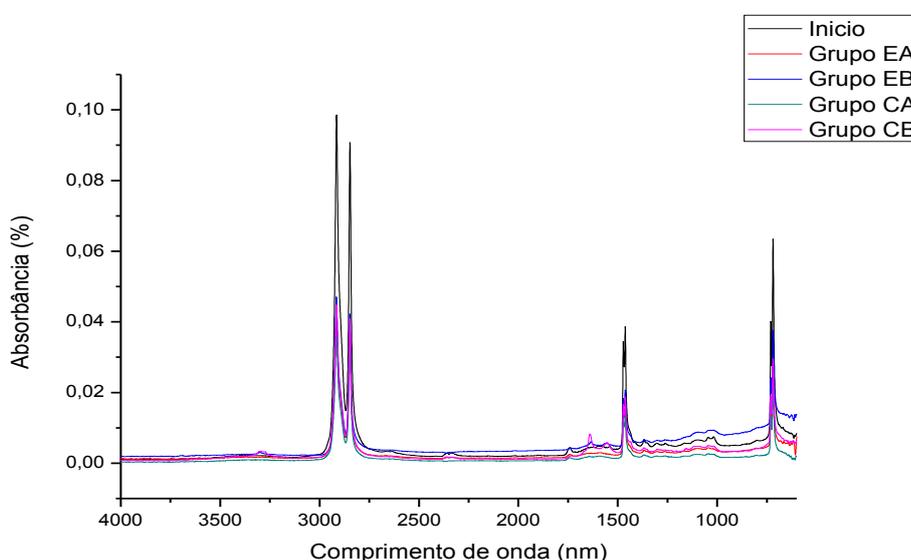


Figura 42: Espectro de infravermelho dos corpos de prova de UHMWPE.

Pela comparação das bandas de absorção nas amostras de UHMWPE é possível observar bandas referentes à ligação C-C em 900 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , respectivamente,

deformação e estiramento. As bandas observadas entre 2800 e 3000 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento C-H.

- Após imersão em etanol, em todos os ensaios, todas as bandas tiveram uma significativa diminuição nas absorbâncias em comparação ao material do início.
- Na região de 1650cm^{-1} aparece uma pequena banda pertencente ao grupo CB, etanol com combustível a 60°C , indicando presença possivelmente de um grupo C=O originado a partir do ataque químico do etanol combustível ao polímero.

4.5.4. PA 6.6 Heramid

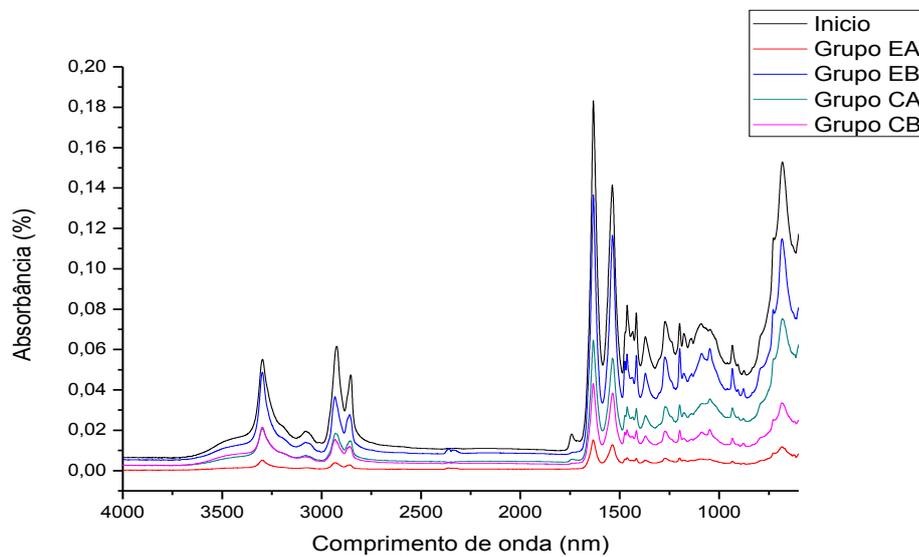


Figura 43: Espectro de infravermelho dos corpos de prova de Heramid.

4.5.5. PA 6.6 Radilon RV 300

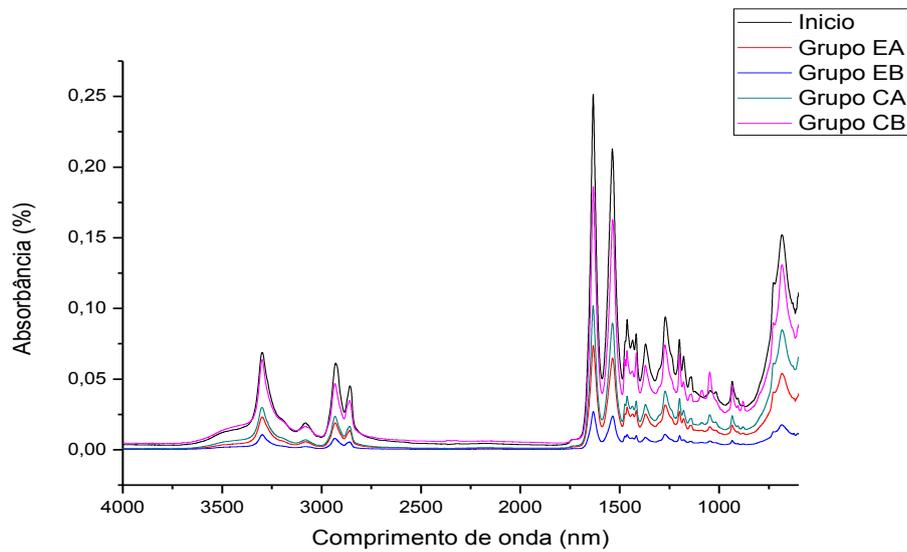


Figura 44: Espectro de infravermelho dos corpos de prova de RV 300.

4.5.6. PA 6.6 Radilon HSLW

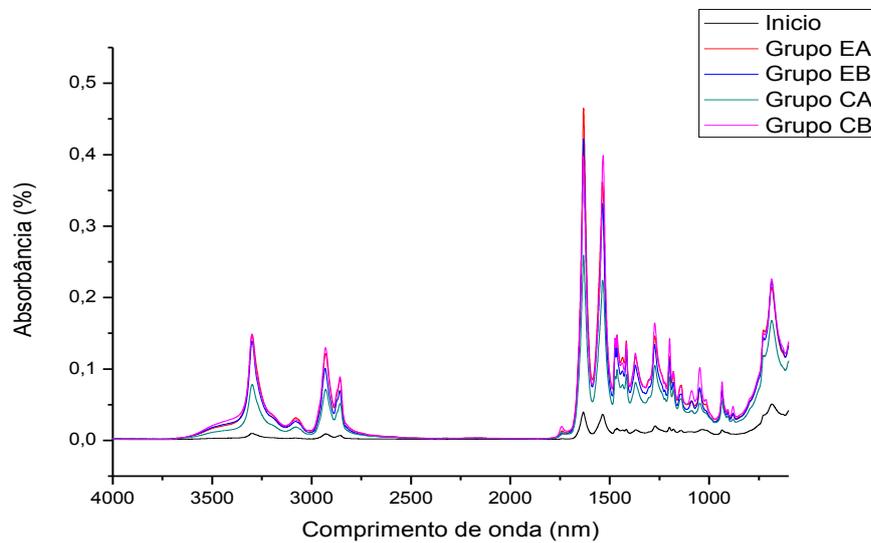


Figura 45: Espectro de infravermelho dos corpos de prova de HSLW.

As diferentes amostras de poliamida 6.6 mostraram bandas nas mesmas regiões do espectro infravermelho. Por volta de 3300 cm^{-1} , a qual é referente ao estiramento da ligação N-H, entre 2800 e 3000 cm^{-1} do estiramento C-H, em 1685 cm^{-1} referente ao

grupo C=O, na região de 1200 cm^{-1} devido ao estiramento C-N e 900 cm^{-1} referente à ligação C-C.

- Os valores das absorvâncias das bandas encontradas no espectro das 3 amostras de poliamida 66 difere devido à diferente composição dos 3 materiais (Heramid, RV 300 e HSLW).
- Diferentemente do caso do PU, há uma evidente diferença de absorvância das bandas no espectro de infravermelho gerado para o mesmo material nos diferentes ensaios.
- Os espectros de infravermelho das amostras de Heramid e RV 300 antes da imersão se sobrepõem aos espectros do mesmo imersos do mesmo material.
- No caso do Heramid a amostra do grupo EA, ensaio em etanol p.a. à temperatura ambiente possui as absorvâncias mais baixas desse material, indicando que houve uma degradação mais intensa do Heramid submetido à este ensaio.
- No caso do RV 300 a amostra do grupo EB, ensaio em etanol p.a. à 60°C possui as absorvâncias mais baixas desse material, indicando que houve uma degradação mais intensa do Heramid submetido à este ensaio.
- Ao contrário das amostras de Heramid e RV 300, no espectro do HSLW, PA 66 com aditivção inorgânica, o espectro das amostras que sofreram imersão em etanol se sobrepuseram ao espectro do material antes da imersão.

O método de análise dos corpos de prova dos materiais poliméricos por infravermelho acoplado com ATR permite analisar a superfície e estrutura dos polímeros. Possivelmente os aditivos inorgânicos incorporados ao material HSLW, ficaram próximos à superfície diminuindo assim o valor da absorvância das bandas características da poliamida 66. Com o ataque químico do etanol aos aditivos incorporados ao material houve uma elevação da absorvância dos picos gerados.

4.5.7. ECTFE

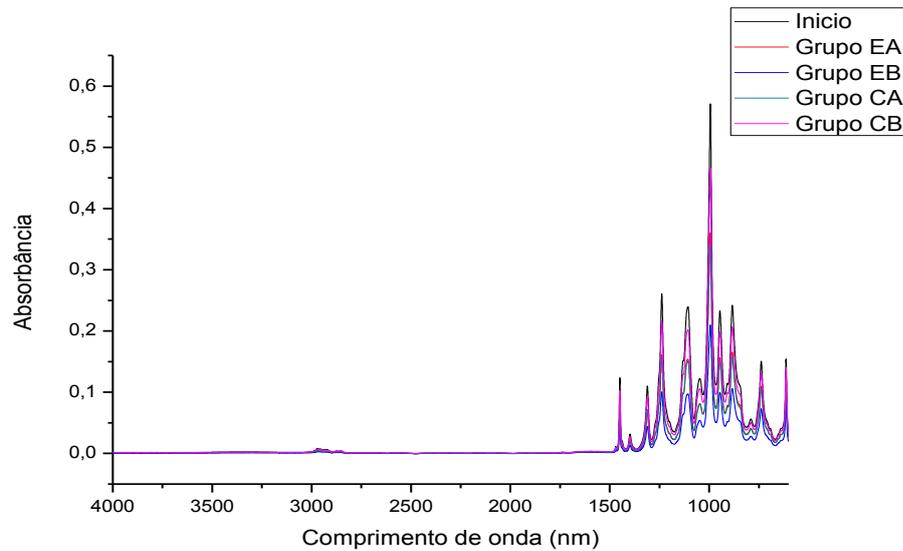


Figura 46: Espectro de infravermelho do corpo de prova de ECTFE medido de acordo com os ensaios mostrados na figura.

O polímero ECTFE possui as seguintes bandas características: entre 2800 e 3000 cm^{-1} correspondente ao estiramento C-H (banda fraca), 1100 cm^{-1} referente à ligação C-F, 760 cm^{-1} referente à ligação C-Cl e entre 1000 e 1500 cm^{-1} correspondente à ligação C-C.

- Os espectros de absorção do ECTFE não mostraram indícios de uma degradação significativa do ECTFE após imersão em etanol. Polímeros fluorados resistem muito bem ao ataque do etanol à cadeia polimérica.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho desejava-se avaliar a influência da imersão de alguns plásticos de engenharia em etanol através do estudo das propriedades químicas e físicas, visando identificar o material mais adequado para cada aplicação de acordo com os resultados obtidos.

Ficou evidente que os seis materiais utilizados, PU poliéter, PU poliéster, UHMWPE, PA 6.6 Heramid, PA 6.6 RV 300 e PA 6.6 HSLW tiveram diferentes comportamentos em imersão em etanol. Além disso, os diferentes ensaios realizados para cada material, grupo EA (etanol de pureza analítica a temperatura ambiente), grupo EB (etanol de pureza analítica a 60 °C), grupo CA (álcool combustível a temperatura ambiente), grupo CB (álcool combustível a 60 °C) geraram diferentes resultados.

Os polímeros submetidos à imersão a temperatura de 60 °C mostraram-se muito mais suscetíveis à degradação provocada pelo etanol. A temperatura foi um fator muito mais importante para a degradação do que a natureza do etanol, etanol de pureza analítica e álcool combustível geraram degradações em níveis muito próximos para os polímeros analisados neste trabalho.

Os corpos de prova de PU não apresentaram modificações químicas significativas após imersão em etanol e mantiveram boa flexibilidade mesmo após imersão em etanol como pode-se verificar no ensaio de tração do material. Porém, dentre os polímeros analisados PU foi o que teve maior elevação do grau de inchamento em massa e em volume após imersão em etanol durante os 30 dias ensaio.

Os corpos de prova de PU também sofreram escurecimento sobretudo nos ensaios à 60 °C, diminuição da carga de ruptura após imersão e por meio do microscópio óptico foram observadas cavidades em sua microestrutura, o que sugere adsorção de etanol nesses pontos observados. PU não se mostrou suscetível ao ataque químico provocado etanol mas as moléculas de etanol possuem um alto nível de penetração nesse material devido a semelhança entre polímero e solvente diminuindo bastante o desempenho das peças de poliuretano quando imersas durante 30 dias em etanol.

Os corpos de prova de UHMWPE não apresentaram alterações de seu aspecto visual e de microestrutura observadas no microscópio óptico, o material manteve grau de inchamento em massa à temperatura ambiente praticamente zero e propriedades como

alongamento na ruptura e carga na ruptura se mantiveram praticamente inalteradas após imersão dos corpos de prova durante 30 dias em etanol. Somente nos ensaios à 60 °C foi verificado um ganho de massa considerável e a espectroscopia de infravermelho revelou diminuição da absorbância das bandas características do UHMWPE.

A baixa polaridade das cadeias de UHMWPE e consequente invariação das propriedades mecânicas fazem desse polímero uma alternativa interessante para aplicação que envolva contato com etanol em temperatura ambiente. Apesar da alteração da absorbância evidente no espectro de infravermelho esse polímero manteve desempenho satisfatório trabalhos que tragam exposição desse material ao etanol de pureza analítica e álcool combustível a temperatura ambiente.

As 3 diferentes amostras de PA 6.6 (Heramid, Radilon RV 300 e Radilon HSLW) apresentaram diferentes resultados nos ensaios realizados. Os 3 materiais tiveram elevada porcentagem de ganho de massa sendo mais acentuado nos ensaios a 60 °C. A microscopia óptica mostrou pequenas fissuras nos corpos de prova de RV 300 após imersão. A 60 °C o álcool teve um efeito plastificante nos 3 materiais sendo bastante acentuado para o polímero HSLW, o qual também obteve mudança de seu aspecto visual ganhando uma coloração amarelada a 60 °C. A espectroscopia de infravermelho mostrou alterações na estrutura química dos 3 materiais e carga de ruptura dos materiais após imersão se manteve próxima ao do material de origem apenas no ensaio com etanol de pureza analítica em temperatura ambiente.

A alta polaridade das cadeias de poliamida tornam esse polímero suscetível ao inchamento e ataque químico provocado pelo etanol, embora as cargas aplicadas a este material auxiliem nesse ponto. A poliamida reforçada, sobretudo RV 300 (PA 6.6 com 30% de fibra de vidro) tem vantagens sobre os demais polímeros analisados neste trabalho em aplicações que necessitam, além da exposição do material ao etanol, de esforço mecânico.

ECTFE foi utilizado como polímero de referência muito utilizado para aplicações que necessitam de uma maior resistência ao ataque químico de solventes e degradação química. Devido à dificuldade e consequente alto custo da produção de corpos de prova de ECTFE por injeção e extrusão. Não foram verificadas as propriedades mecânicas e de inchamento desse material.

5.1. Sugestões para trabalhos futuros

- estudo de adesão dos diferentes materiais, plásticos de engenharia, ao material de aço carbono para sistemas de revestimento.
- avaliação das propriedades mecânicas e químicas de material constituído de aço inoxidável após contato com etanol e álcool combustível em condições agressivas.
- estudo das propriedades químicas e físicas de compósitos metal-polímero após contato com etanol para aplicação de revestimento anti-corrosivo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, A. K.; **Prog. Energ. Combust.** 2007, 33, 233.

AHARONI, S. M. 6.Nylon. **n-Nylons: Their Synthesis, Structure, and Properties.** Chichester: John Wiley & Sons, 1997. Cap. 2.6, p. 170-325.

AMARAL, S. T. G.; “**Corrosão de vários materiais metálicos em álcool etílico hidratado combustível e sua inibição a 25°C**”, [Dissertação]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre; 1984.

AMBROZIN, A. R. P.; KURI S. E.; MONTEIRO M. R., “**Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis**”, *Quím. Nova*, vol.32 no.7, São Paulo, 2009.

ARAKI, T., Sanemasa, H., Kumegawa, M., Oka, N., Shimizu, T., **Material for fluorine-containing coating composition and method for coating by using same**, US 6069215, 2000.

ATTIX, F.H. Introduction to radiological physics and radiation dosimetry, Wiley-Interscience: New York; 1996.

ATUSHI, F., NAKO, S. **Patent for producing a tetrafluoroethylene/perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer**, European Patent Application 1 178 058 A1, 2002.

BASTOS, V. D. **Etanol, Alcoolquímica e Biorrefinarias.** BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 25, p. 5-38, mar. 2007.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science.** New York: John Wiley & Sons, 1984, 578 p.

BIODIESELBr, Etanol Brasileiro, **Álcool Combustível.** Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/energia/alcool/etanol.htm>>. Acesso em 05 de julho de 2012.

BOLETIM TÉCNICO 4.04, “**Resistência Química**” – Polialden Petroquímica S. A. Abril/1998.

BOLETIM TÉCNICO 4.07, “**Expondo à Luz do Sol**” – Polialden Petroquímica S. A., Abril, 1998.

BOYCE, K., “**Underwriters Laboratories Research Program on Material Compatibility and Test Protocols for E85 Dispensing Equipment**”, Underwriters Laboratories Inc., 2007.

BRUMMETT, C.; KANEZAKI, N.; MARUYAMA, T.; SHIMIZU, T.; **Society of Automotive Engineers**, [Special Publication] SP 2004, SP-1847, 37.

BRYDSON, J. A. Polyamides and polyimides. **Plastic Materials**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999. Cap. 18, p. 478-530.

CALLISTER Jr., W. D. Ciência e engenharia de materiais: **Uma introdução**. 5ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC S.A., 2002.

CAMARGO Jr., S. S.; FERREIRA, M.; LACHTERMACHER, M.; QUINTELA, J. - in Abstracts of the International Pipeline Conference IPC2000, Calgary, Canadá, (2000).

CANAUD, C. **Dossiê técnico: tecnologia do poliuretano**. In: DOSSIÊ técnico. Rio de Janeiro: SBRT, 2007. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br/dossie-tecnico/downloadsDT/MTM3>>. Acesso em: 6 ago. 2012.

CANEVAROLLO S.V.Jr. In: Ciência dos Polímeros “**Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**”, Artliber Editora LTDA. p. 21–51, 91-106., São Carlos, 2006.

CANGEMI J.M., SANTOS A.M., NETO, S.C., **Poliuretano: De Travesseiros a Preservativos, um Polímero Versátil**. In: QUÍMICA NOVA NA ESCOLA; Vol. 31, N° 3, AGOSTO, 2009.

CARVALHO, E. P. **Formulação de uma estratégia para garantir o aumento da produção**. In: Seminário "Uma estratégia para o etanol brasileiro". Rio de Janeiro: Casa do Brasil, nov. 2006.

CATÁLOGO DE PRODUTOS UTEC® (Braskem S.A.).

CHARLES E. CARRAHER, J. **Polymer Chemistry**. Sixth Edition, Revised and Expanded. New York: Marcel Dekker, Inc. 2003.

CHEMICAL ENGINEERING. **"The path to biorefineries"**. Disponível em: <www.che.com>, p. 27-30, julho de 2012.

COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M. C.; ALVES T. L.; GOMES, A. S.; **Polím.: Ciên. Tecnol** p.12, 248, 2000.

DE PAOLI, M. A. - **"Degradação e Estabilização de Polímeros"**, Editora Artliber, São Paulo (2008).

DELGADO, R. C. O. B.; ARAÚJO, A. S.; FERNANDES Jr., V. J.; **Fuel Process. Technol.** 2007, 88, 365.

DODGE, J. **Polyurethanes and Polyureas**. In: Rogers, M. E.; Long, T. E. (Ed.). Synthetic Methods in Step-Growth Polymers. United States of America: John Wiley & Sons, 2003. p. 197-258.

FARIA, D.L.A., **Degradação do tecido filtrante de poliamida empregado na separação do minério de ferro** - Relatório de Consultoria Técnica – Departamento de Química, USP, São Paulo, 2005. 35 páginas.

FERREIRA, M.; CAMARGO Jr., BARBOSA, B. M., GOMES, R. V. B., LACHTERMACHER, M.; QUINTELA, J., “**Propriedades Mecânicas de Epóxis Utilizadas no Recobrimento Interno de Oleodutos e Gasodutos**”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, nº 3, p. 180-187, 2002.

FIGUEIREDO L. A. D., **Estudo da Estabilidade de Revestimentos com Polímeros Fluorados em Moldes de Espumas de Poliuretano** [Dissertação]. Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2008.

FINK, J. K., **High Performance Polymers**. Leoben : William Andrew, 2008.

FERREIRA F. C. M., **Comportamento sob abrasão em Polietileno de Ultra-alto Peso Molecular (UHMWPE) irradiado** [Dissertação]. Instituto Militar de Engenharia (IME): Rio de Janeiro; 2007.

GESNER B. D., **Polymer Stabilization**, ed. W. L. Wawkins, Interscience, 1964.

GIESSE R., DE PAOLI, M.A. **Polym. Degrad.Stab.** **21** (1988) 181.

GOGOLEWSKI, S.; JANVANOVIC, M.; PERREN, S. M.; DILTON, J. G.; Hughes, G. (1993) **Polymer Degradation and Stabilization**, vol. 40, p. 313-322.

GOLDMAN, M., GRONSKY, R., LONG, G.G, PRUITT, L. **The effects of hydrogen peroxide and sterilization on the structure of ultra-high molecular weight polyethylene**. *Polym Degrad Stab.* V.62, p.97-104, 1996.

GORNI, A. A., **A Evolução dos Materiais Poliméricos ao Longo do Tempo**; <http://www.gorni.eng.br/hist_pol.html em 20-02-12>. Acesso em 06 de agosto de 2012.

HARPER, C. A. **Handbook of plastics, elastomers, and composites**. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1996. 677 p.

INOVAÇÃO UNICAMP. “**Brasil tem vantagem tecnológica em etanol, mas está em vias de perdê-la, diz Prêmio Nobel. Presidente da Embrapa concorda**”. 21.11.2005. III Conferência de Ciência, Tecnologia e Inovação. Disponível em: <<http://www.inovacao.unicamp.br/report/news-IIIconferencia2.shtml>>. Acesso em 06 de agosto de 2012.

JAHNKE, H.; SCHOEBORN, M.; **Werkst. Korros.** 1985, 36, 561.

JULIANA X. N. DE FARIAS, FRANCINE K. SANSON, RICARDO B. R. CALUMBY, **Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM): Propriedades, Processamento e Aplicações**, 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Centro de Inovação e Tecnologia da Braskem, Camaçari, 2007.

KAMM, B., KAMM, M, GRUBER, P. (eds.). **Biorefineries – biobased industrial processes and products: status quo and future directions**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

KAPLAN, A.; **Modern Plastics Enciclopedia '99**, McGraw-Hill Book Company, Highstown, November, 1998.

KAUFFMAN, G.B.; **Wallace Hume Carothers and Nylon, the First Completely Synthetic Fiber**. Journal of Chemical Education v.65, n 9, 803–808. 1988.

KROSHWITZ, J. “**Enciclopédia de los polímeros e ingeniería**”, John Willey & Sons, Nova York, Volume 17, 1985;

LEIVO, E., WILENIUS, T., KINOS, T., VUORISTO, P., MANTYLA, T. **Properties of thermally sprayed fluoropolymer PVDF, ECTFE, PFA and FEP coatings**. Progress in Organic Coatings, 49, 69-73 (2004).

MACEDO, I. C. “**Situação atual e Perspectivas do Etanol**”, Estudos Avançados 21 (59), 2007.

MANO, E. B.; MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**, São Paulo, Edgard Blucher Ltda, 2001.

MARINO, L.; CRNKOVIC, O. R.; SPINELLI, D, “**Corrosão em meio alcoólico dos materiais dos tanques de combustível de veículos automotores**”. Trabalhos apresentados no 9^o Senacor-Abraco, Rio de Janeiro, (1982), 383-394.

NAGDI, K. *Manuale della Gomma. Tecniche Nuove*, 1987.

NAKASATO I. Y., “**Polímeros de Alto Desempenho para Aplicações em Condições Agressivas**” [Trabalho de Formatura]. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo: São Paulo; 2012.

NAVARRO, R. F. **Aspectos da Degradação de Polímeros**. Campina Grande: Editora da Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

PUC – Rio – Certificação Digital N. 0312428/CB – Cap. 2. Disponível na internet via: http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0312428_05_cap_02.pdf, em linha em 06 de Agosto de 2012.

RAUBER. R. **Caracterização de Painéis Aglomerados com Madeira de Eucalipto e Sólidos Granulares de Poliuretano**. [Dissertação]. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria; 2011.

ROLIM J. S. “**Polímeros de Alto Desempenho**”, [Trabalho de conclusão de curso], Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; São Paulo; 2008.

SALVADOR, U, “**Química Orgânica 3**”, Editora Saraiva, 2000;

SANDERSON R. T., **Polar Covalence**, 1983

SANDRES, G. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 2004.

SANT'ANNA J.A. E WIEBECK H., "**Plástico substituindo o metal na produção de peças: Como fazer a seleção de materiais nesta troca, tendências e exemplos**", Plastshow 2006.

SANTOS, A. S.; VALLE, M. L. M.; GIANNINI, R. G.; **Economia Energia (19)**: 2000, acesso www.ecen.com

SANTOS, C.G., **Avaliação do efeito da adição de cal à polpa de minério sobre os tecidos filtrantes utilizados no processo de pelotização** – Relatório de Consultoria Técnica – Departamento de Química, UFOP, Ouro Preto, 2001.

SCHEIRS, J. **Fluoropolymers - Technology, Markets and Trends**. Rapra, Shawbury, 2001.

SCHNABEL, W. *Polymer degradation – Principles and practical applications*. Munich: Hanser Verlag; 1981.

SCHWEITZER, PHILIP A. **Corrosion Engineering Handbook**. s.l. : CRC Press, 2007.

SIMON, A. A.; SILVA. E. D.; TELES, F. C. V.; "**Alcoolduto: Um novo conceito em economia de distribuição**", Centro Universitário de Lins-Unilins, Lins, 2010.

SINGH, G. & SAMDAL, O. R. - **Internal coating justified by operational costs**, Oil and Gas Journal, pp. 50-55, abril, (1988).

TAKESHITA, E. V.; [Dissertação de Mestrado], Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2006.

WHELAND, R.C., KAKU, M., KUNO, T., USCHOLD, R.E., IWATO, S., **Fluoropolymer coatings containing telomers**, WO 050497, 2006.

VAN DE GRAMPEL, R.D., **Surfaces of Fluorinated Polymer Systems**, Technische Universiteit Eindhoven, 2002.

VILAR, WALTER. **Química e tecnologia dos Poliuretanos**, Rio de Janeiro, Dezembro, 2004.

WIEBECK, H..HARADA, J. **Plásticos de Engenharia**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

WITZKO, R., **Fluorkunststoffbeschichtung mit Fullstof Aktivkohle zur Verhinderung der Korrosion**, European Patent Application 0282952, 1988.

7. ANEXOS

7.1. ANEXO A – Variação de massa dos corpos de prova imersos em etanol

Tabela A1: Massa média dos corpos de prova imersos em álcool etílico P.A. à temperatura ambiente (grupo EA).

Massa média (g)/ Tempo (horas)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	6	12	24	48	720
PU POLIÉTER	4,835	4,947	4,938	5,028	5,056	5,083	5,123	5,158	5,187	5,192	5,294	5,312
PU POLIÉSTER	3,834	3,883	3,901	3,921	3,935	3,948	3,964	4,082	4,191	4,324	4,335	4,338
UHMW	6,797	6,797	6,797	6,797	6,797	6,798	6,798	6,799	6,802	6,803	6,802	6,803
HERAMID	11,662	11,672	11,687	11,712	11,738	11,752	11,784	11,785	11,821	11,891	11,902	11,903
RADILON RV 300	11,867	11,882	11,894	11,933	11,970	11,999	12,024	12,046	12,078	12,085	12,094	12,105
RADILON HSLW	9,669	9,673	9,680	9,703	9,724	9,745	9,755	9,782	9,831	9,851	9,859	9,857

Tabela A2: Massa média dos corpos de prova imersos em álcool etílico P.A. à 60°C (grupo EB).

Massa média (g)/ Tempo (horas)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	6	12	24	48	720
PU POLIÉTER	4,911	5,162	5,263	5,348	5,405	5,488	5,517	5,565	5,613	5,636	5,638	5,640
PU POLIÉSTER	3,834	3,974	4,002	4,058	4,102	4,119	4,158	4,231	4,358	4,453	4,462	4,464
UHMW	6,797	6,992	7,014	7,041	7,067	7,095	7,124	7,143	7,144	7,142	7,143	7,143
HERAMID	11,661	11,793	11,933	12,059	12,190	12,316	12,420	12,555	12,608	12,718	12,729	12,732
RADILON RV 300	11,855	11,971	12,030	12,160	12,294	12,398	12,560	12,664	12,809	13,003	13,076	13,076
RADILON HSLW	9,657	9,795	9,921	10,037	10,186	10,272	10,340	10,524	10,644	10,723	10,826	10,827

Tabela A3: Massa média dos corpos de prova imersos em álcool combustível a temperatura ambiente (grupo CA).

Massa média (g)/ Tempo (horas)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	6	12	24	48	720
PU POLIÉTER	5,373	5,468	5,527	5,637	5,685	5,708	5,720	5,748	5,761	5,801	5,883	5,914
PU POLIÉSTER	3,834	3,883	3,901	3,921	3,935	3,948	3,964	4,063	4,199	4,309	4,354	4,355
UHMW	6,797	6,797	6,797	6,797	6,797	6,798	6,798	6,799	6,797	6,806	6,816	7,816
HERAMID	11,673	11,674	11,688	11,725	11,774	11,800	11,850	11,890	11,904	11,939	11,996	11,996
RADILON RV 300	11,855	11,867	11,882	11,957	11,994	12,044	12,087	12,141	12,192	12,256	12,197	12,195
RADILON HSLW	9,656	9,670	9,691	9,723	9,744	9,774	9,799	9,839	9,880	9,927	9,951	9,952

Tabela A4: Massa média dos corpos de prova imersos em álcool combustível à 60°C (grupo CB).

Massa média (g)/ Tempo (horas)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	6	12	24	48	720
PU POLIÉTER	5,971	6,425	6,590	6,679	6,714	6,781	6,805	6,831	6,896	6,973	7,025	7,025
PU POLIÉSTER	3,834	3,974	4,002	4,058	4,102	4,119	4,158	4,193	4,238	4,317	4,441	4,42
UHMW	6,797	6,997	6,992	7,021	7,041	7,074	7,130	7,131	7,140	7,149	7,150	7,150
HERAMID	11,661	11,792	11,885	11,941	11,990	12,071	12,199	12,353	12,490	12,654	12,670	12,672
RADILON RV 300	11,855	11,971	12,030	12,160	12,294	12,417	12,538	12,581	12,691	12,765	12,778	12,780
RADILON HSLW	9,657	9,795	9,900	10,007	10,120	10,215	10,326	10,453	10,620	10,643	10,695	10,695

Tabela A5: Grau de inchamento médio em massa após 30 dias de imersão em etanol

Materiais	Grau de Inchamento médio em massa (%)			
	Grupo EA	Grupo EB	Grupo CA	Grupo CB
PU Poliéter	9,86556	14,83836	10,06886	17,6515
PU Poliéster	13,15811	16,43192	13,58842	15,33203
UHMWPE	0,08827	5,09048	0,2813	5,19347
Heramid	2,07512	9,17589	2,864	8,65277
Rad. RV 300	2,10881	10,29945	2,88486	7,78574
Rad. HSLW	2,08161	12,11556	3,0551	10,75903

7.2. Anexo B – Microscopia dos corpos de prova após 30 dias de imersão em etanol

7.2.1. PU Poliéter

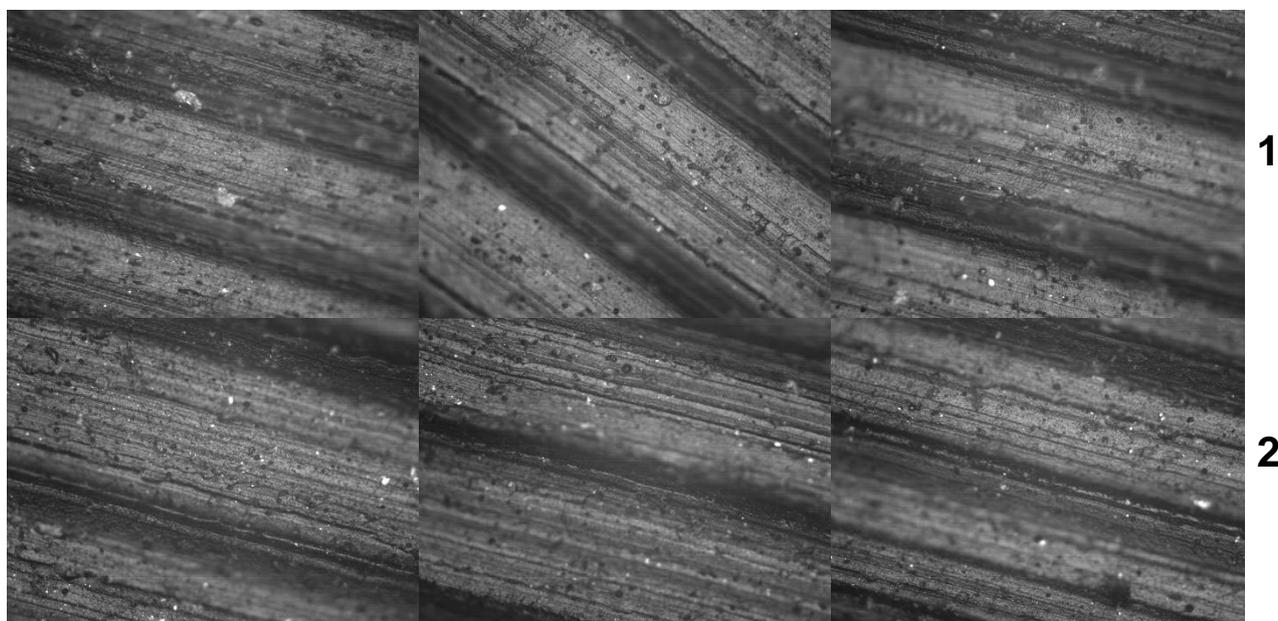


Figura B1: Microscopia óptica das amostras de PU poliéter antes da imersão (1) e após imersão em etanol correspondente ao grupo EA (2).

4.3.2. PU Poliéster

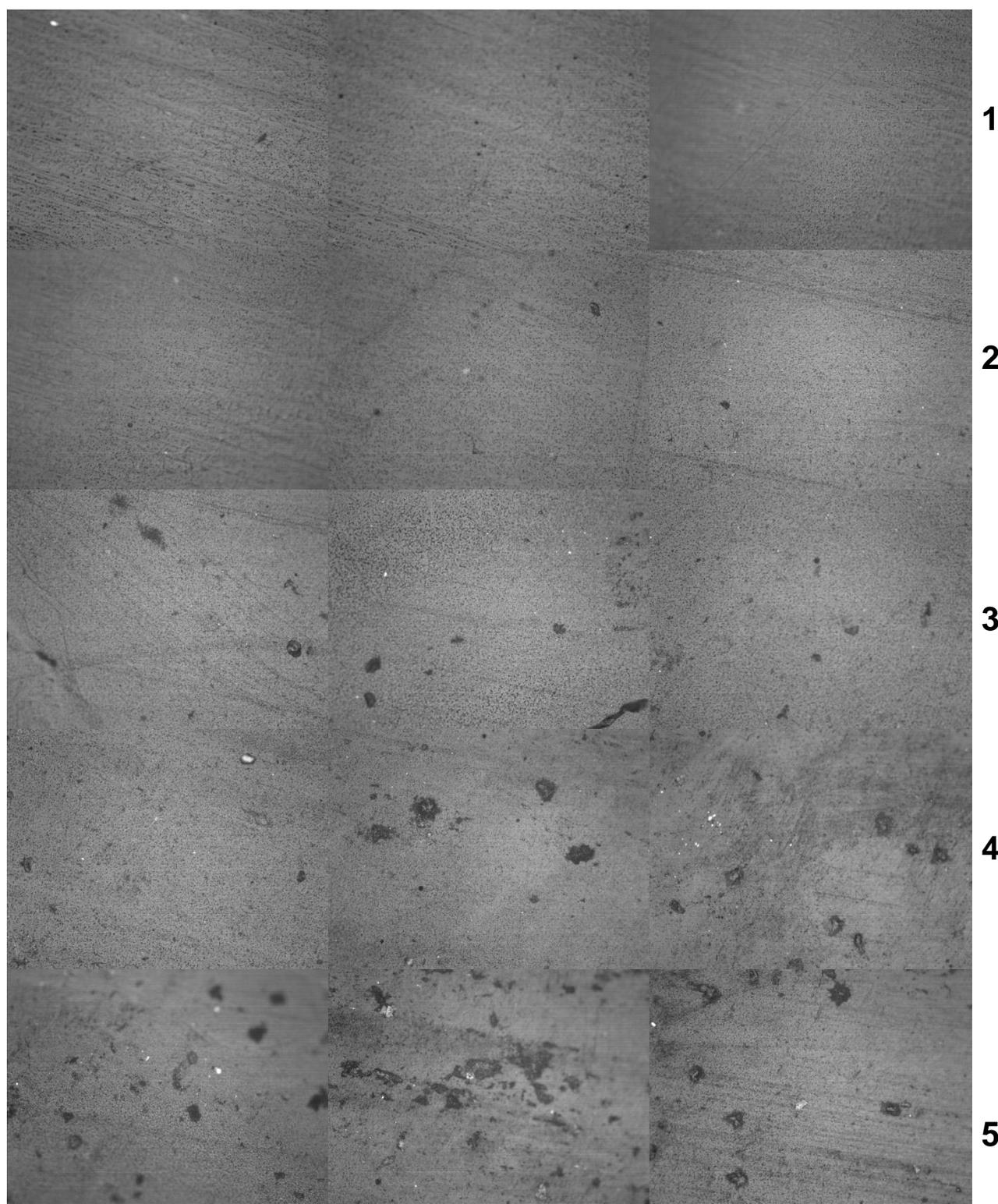


Figura B2: Microscopia óptica das amostras de PU poliéster para os grupos: (1) sem imersão em etanol, (2) grupo EA, (3) grupo CA, (4) grupo EB e (5) grupo CB.

4.3.3. UHMWPE

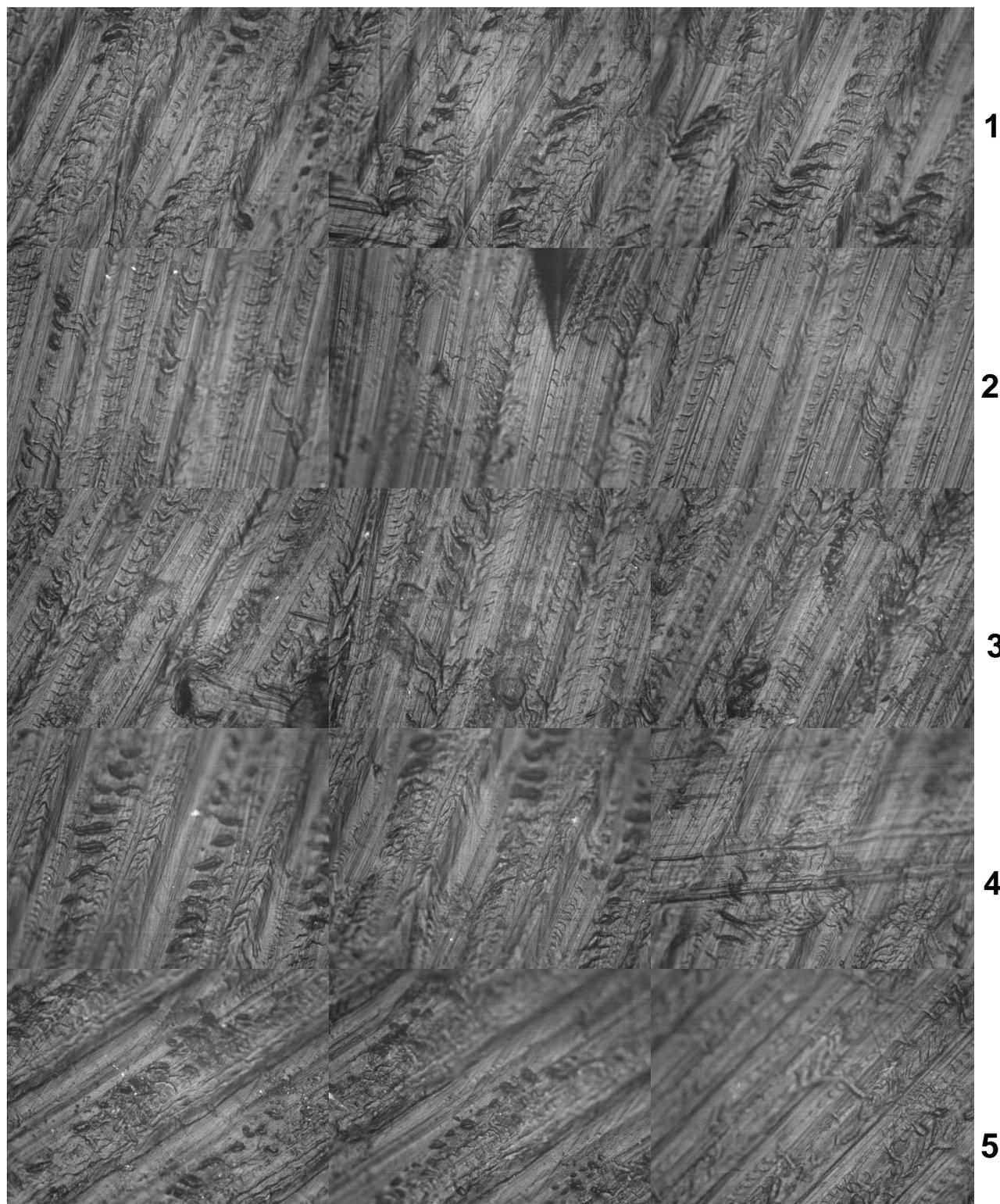


Figura B3: Microscopia óptica das amostras de UHMWPE para os grupos: (1) sem imersão em etanol, (2) grupo EA, (3) grupo CA, (4) grupo EB e (5) grupo CB.

4.3.4. PA 6.6 HERAMID

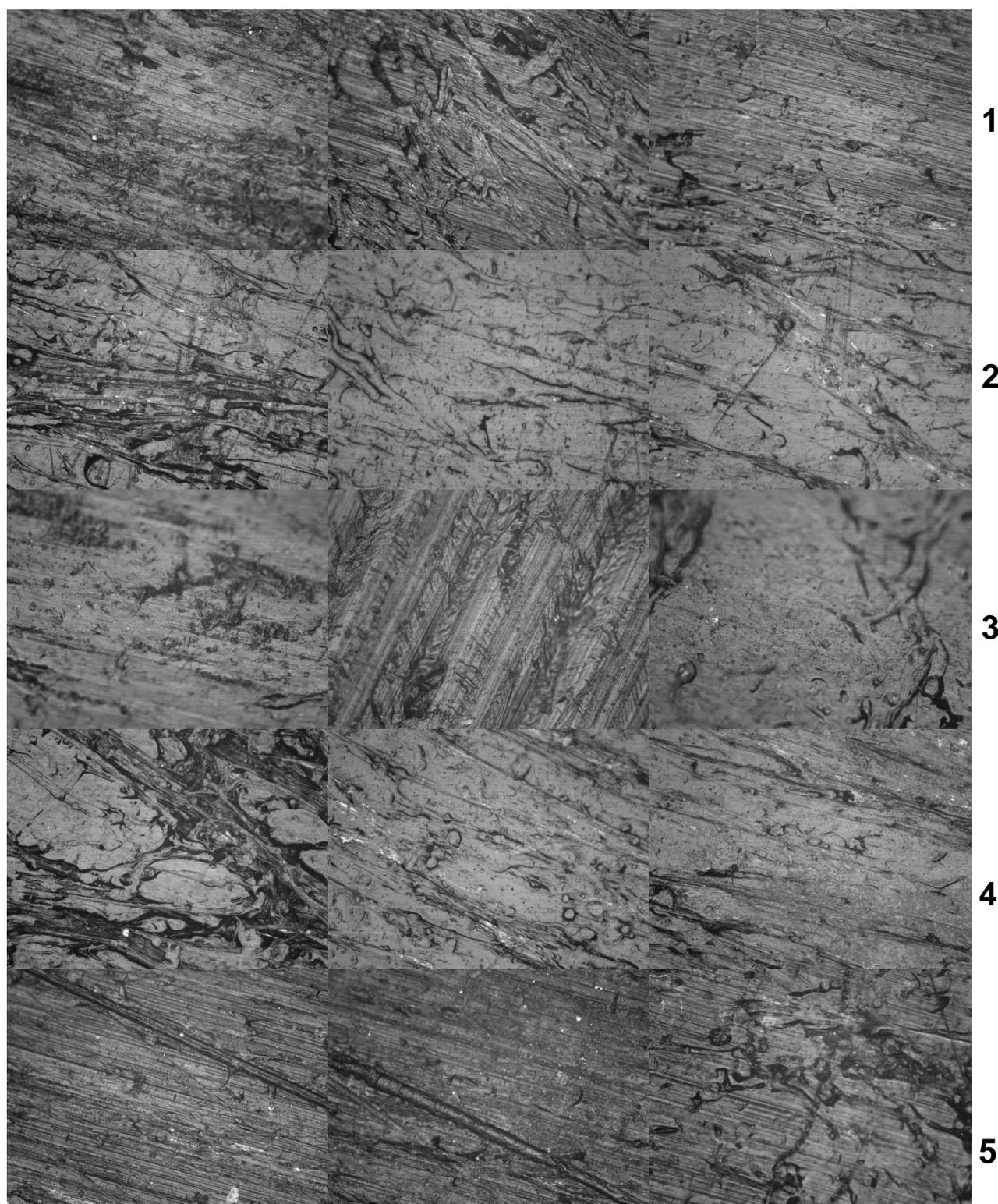


Figura B4: Microscopia óptica das amostras de PA 6.6 Heramid para os grupos: (1) sem imersão em etanol, (2) grupo EA, (3) grupo CA, (4) grupo EB e (5) grupo CB.

4.3.5. PA 6.6 Radilon RV 300

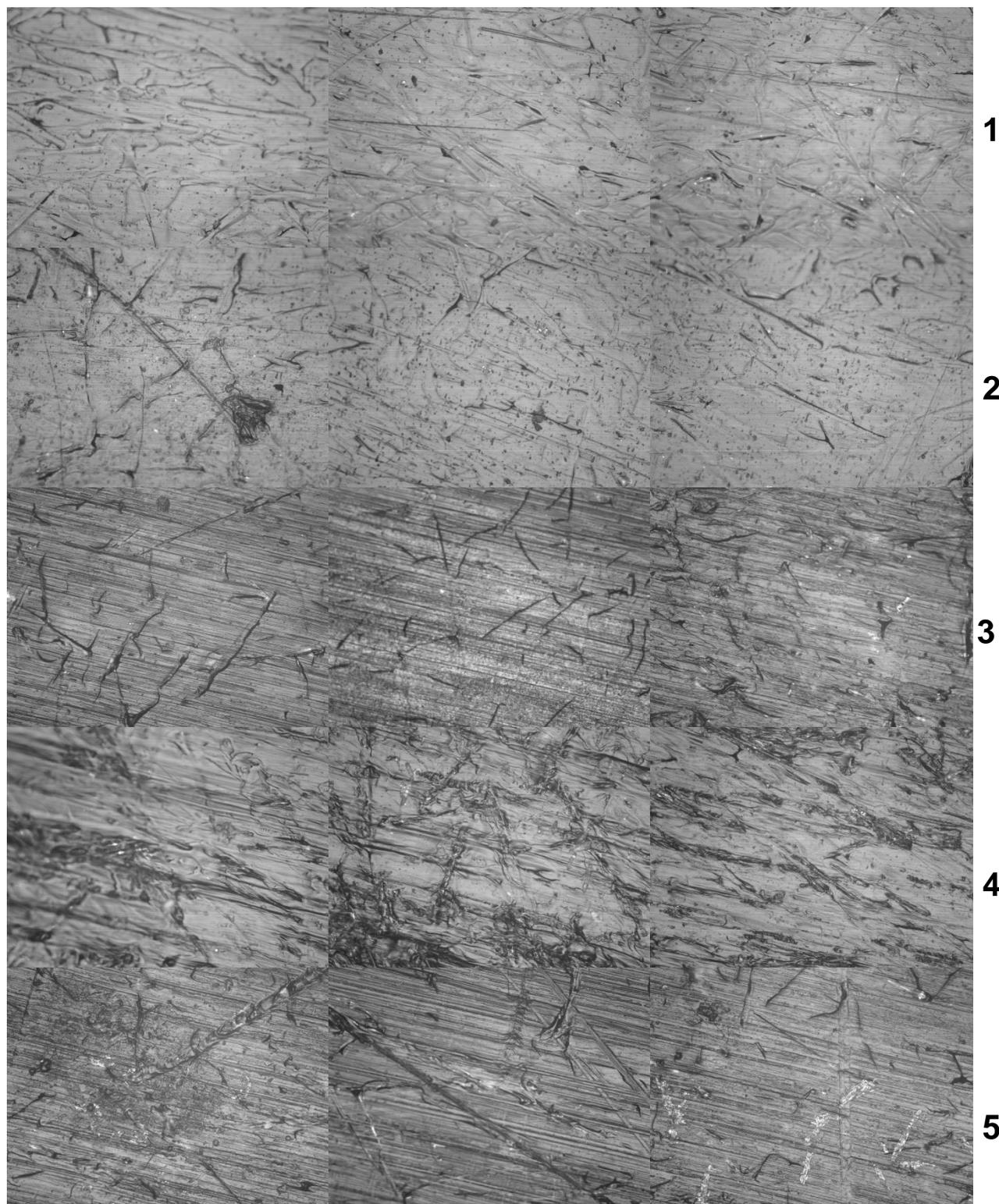


Figura B5: Microscopia óptica das amostras de PA 6.6 Radilon RV 300 para os grupos: (1) sem imersão em etanol, (2) grupo EA, (3) grupo CA, (4) grupo EB e (5) grupo CB.

4.3.6. PA 6.6 Radilon HSLW

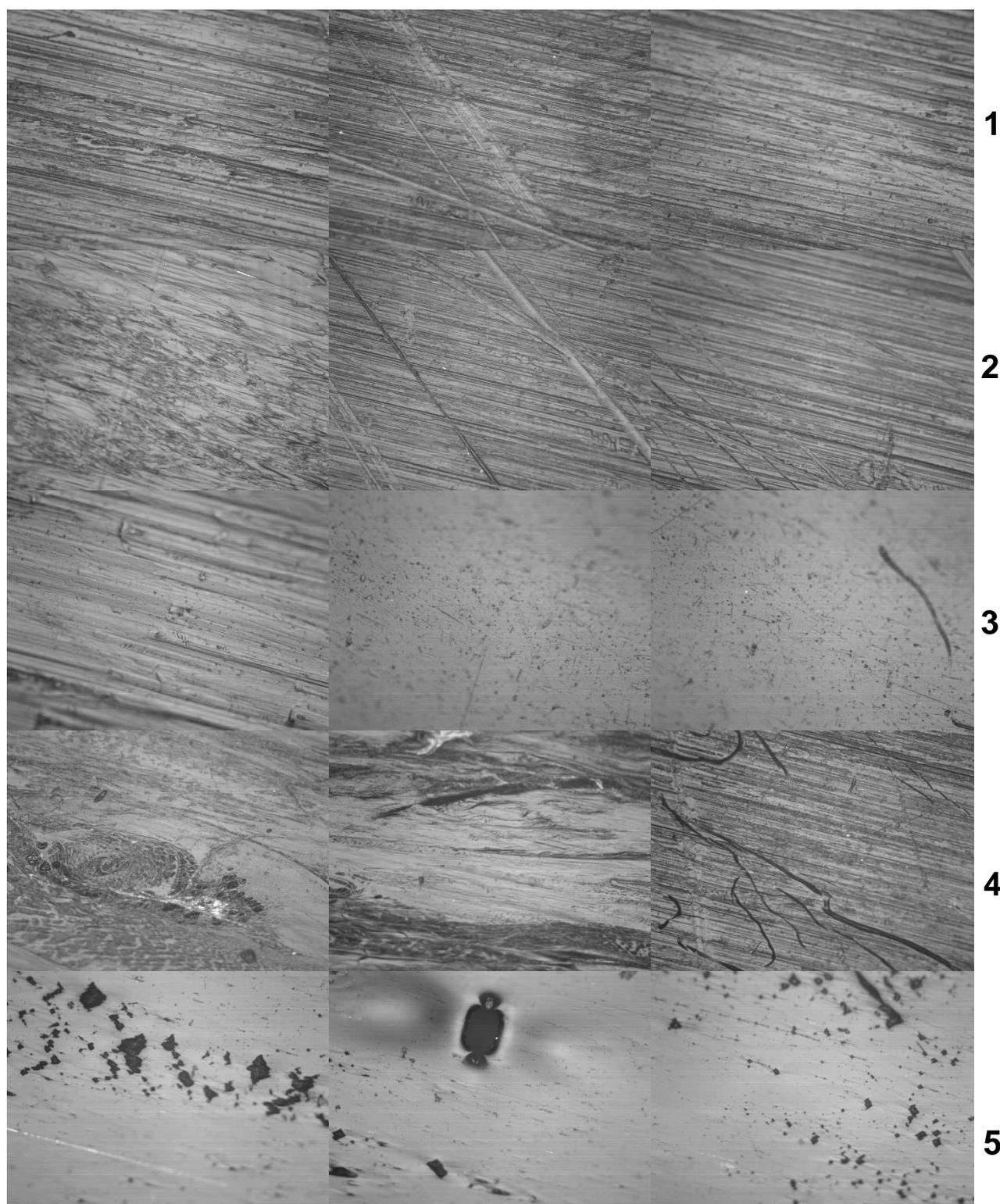


Figura B6: Microscopia óptica das amostras de PA 6.6 Radilon HSLW para os grupos: (1) sem imersão em etanol, (2) grupo EA, (3) grupo CA, (4) grupo EB e (5) grupo CB.

7.3. Anexo C – Resultado do ensaio de tração fornecido pelo equipamento INSTRON 5567

7.3.1. PU Poliéster

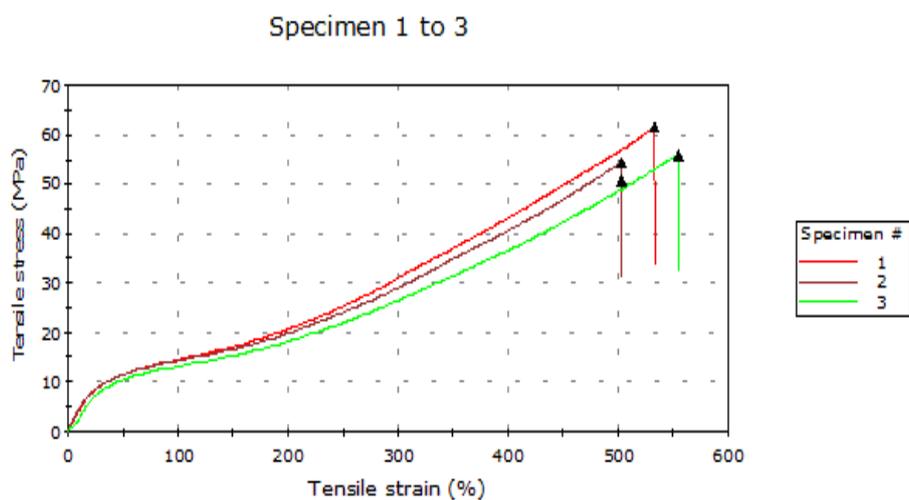


Figura C1: Ensaio de tração do PU Poliéster não imerso em etanol.

Tabela C1: Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do PU poliéster não imerso em etanol.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	180,00	434,60	180,36	462,05	38,15
2	201,33	503,54	201,41	609,26	50,90
3	221,83	554,58	221,83	667,77	55,79
Coefficiente de Variação	10,40	12,10	10,31	18,29	18,86
Média	201,10	497,57	201,20	579,69	48,28
Desvio padrão	20,92	60,21	20,74	106,00	9,11

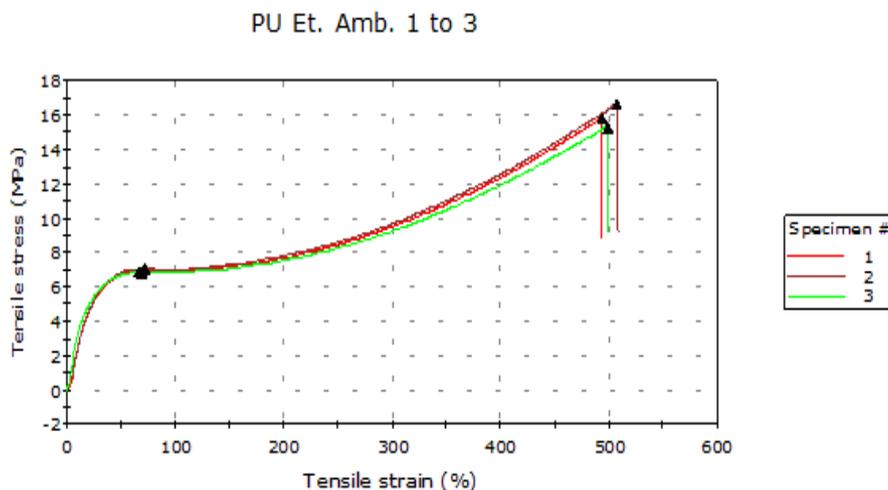


Figura C2: Ensaio de tração do PU Poliéster grupo EA.

Tabela C2: Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do PU Poliéster grupo EA.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	26,92	493,54	197,42	203,97	15,84
2	28,83	508,13	203,25	214,81	16,68
3	27,58	499,79	199,92	197,04	15,30
Coefficiente de Variação	3,50	1,46	1,46	4,36	4,36
Média	27,78	500,49	200,19	205,27	15,94
Desvio padrão	0,97	7,32	2,93	8,95	0,70

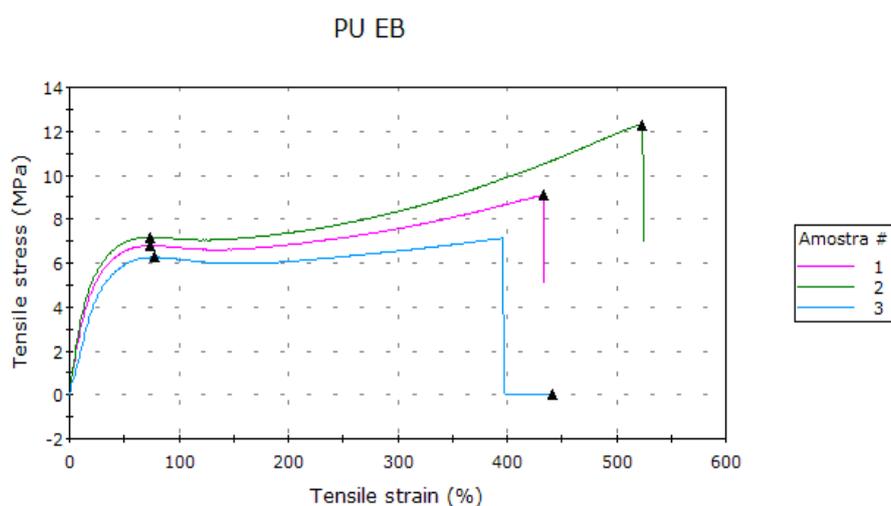
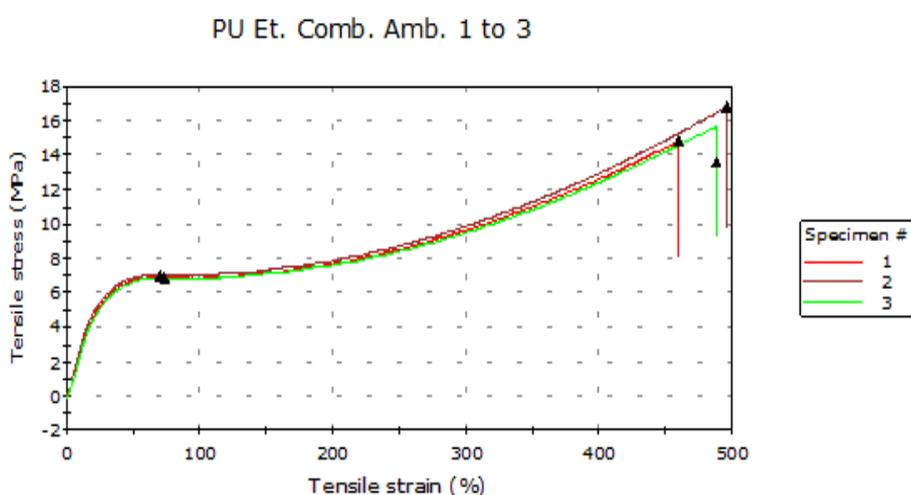


Figura C3: Ensaio de tração do PU Poliéster grupo EB.

Tabela C3: Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do PU Poliéster grupo CA.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	30,83	433,73	180,00	109,83	9,07
2	30,83	524,10	217,50	148,98	12,30
3	32,08	441,06	183,04	0,38	0,03
Coeficiente de Variação	2,31	10,76	10,76	89,15	89,15
Média	31,25	466,30	193,51	86,40	7,13
Desvio padrão	0,72	50,19	20,83	77,02	6,36

**Figura C4:** Ensaio de tração do PU Poliéster grupo CA.**Tabela C4:** Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do PU Poliéster grupo CB.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	28,83	460,21	184,08	190,66	14,80
2	28,00	496,67	198,67	216,25	16,79
3	29,58	489,15	195,66	174,85	13,58
Coeficiente de Variação	2,75	3,99	3,99	10,77	10,77
Média	28,81	482,01	192,80	193,92	15,06
Desvio padrão	0,79	19,25	7,70	20,89	1,62

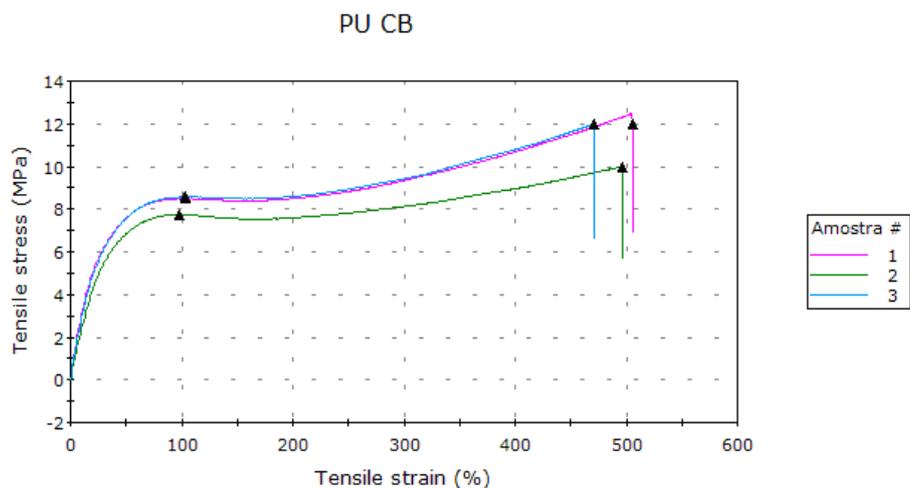


Figura C5: Ensaio de tração do PU Poliéster grupo CB.

Tabela C5: Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do PU Poliéster grupo CB.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	42,92	506,02	210,00	144,77	11,95
2	40,42	496,99	206,25	120,83	9,98
3	42,92	470,88	195,42	145,17	11,99
Coefficiente de Variação	3,43	3,71	3,71	10,18	10,18
Média	42,08	491,30	203,89	136,93	11,30
Desvio padrão	1,44	18,25	7,57	13,94	1,15

7.3.2. UHMWPE

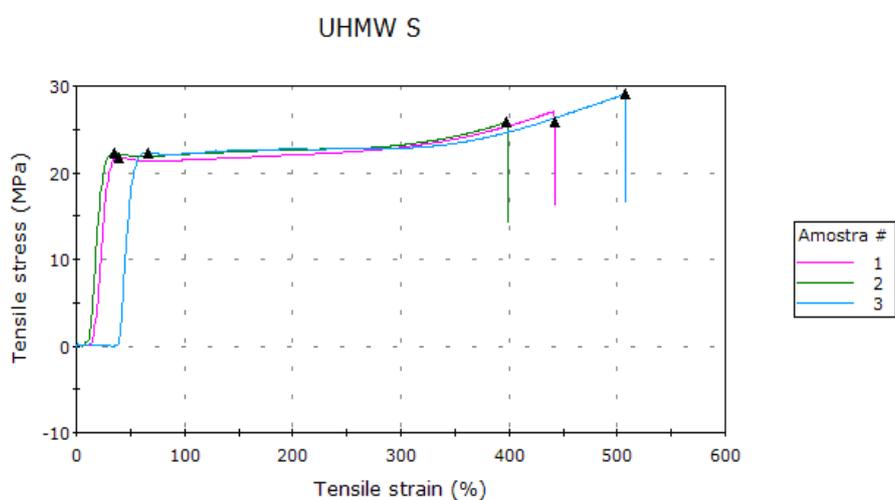
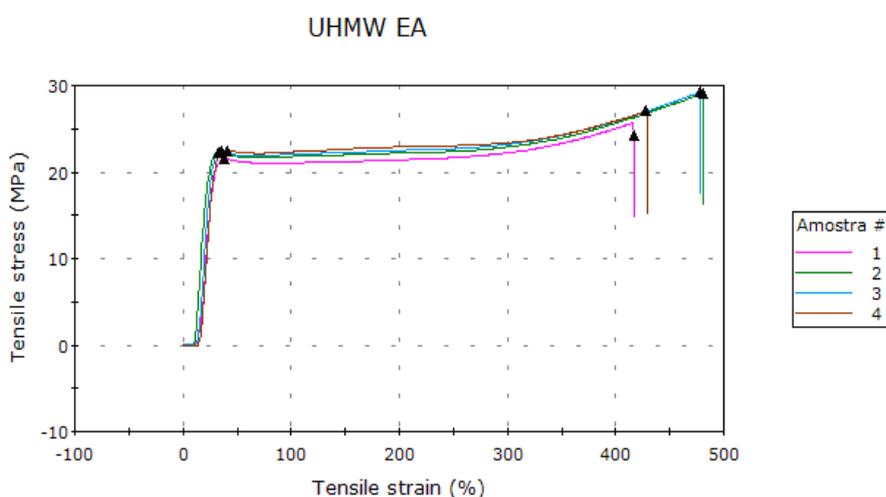


Figura C6: Ensaio de tração do UHMWPE não imerso em etanol.

Tabela C6: Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do UHMWPE não imerso em etanol.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	15,27	442,30	174,27	836,34	25,93
2	13,71	397,75	156,71	831,93	25,79
3	26,05	507,75	200,05	938,71	29,10
Coefficiente de Variação	36,63	12,32	12,32	6,95	6,95
Média	18,35	449,27	177,01	868,99	26,94
Desvio padrão	6,72	55,33	21,80	60,41	1,87

**Figura C7:** Ensaio de tração do UHMWPE grupo EA.**Tabela C7:** Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do UHMWPE grupo EA.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	15,34	417,09	164,33	781,66	24,23
2	13,25	481,18	189,59	941,00	29,17
3	13,91	477,77	188,24	943,07	29,23
4	16,05	428,21	168,71	872,23	27,04
Coefficiente de Variação	8,76	7,35	7,35	8,60	8,60
Média	14,64	451,06	177,72	884,49	27,42
Desvio padrão	1,28	33,15	13,06	76,05	2,36

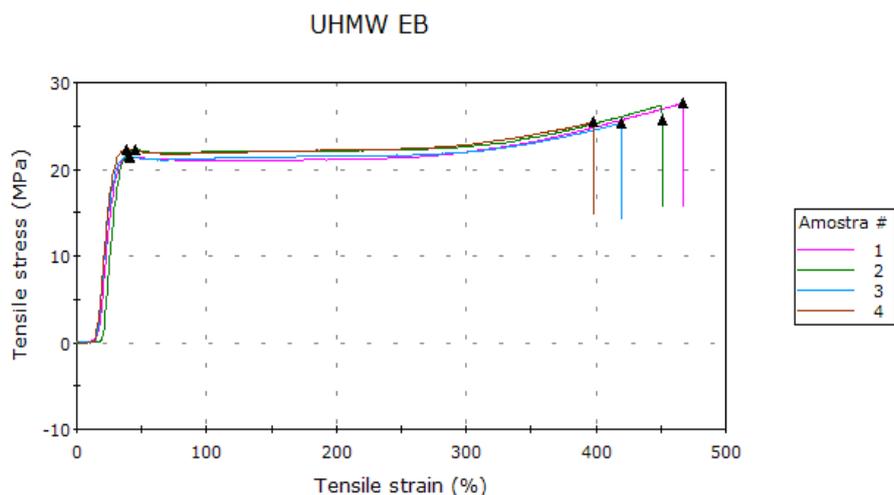


Figura C8: Ensaio de tração do UHMWPE grupo EB.

Tabela C8: Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do UHMWPE grupo EB.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	16,03	467,07	184,03	891,93	27,65
2	17,79	451,18	177,77	829,77	25,72
3	16,03	419,71	165,37	817,98	25,36
4	15,20	398,14	156,87	820,25	25,43
Coeficiente de Variação	6,70	7,14	7,14	4,17	4,17
Média	16,26	434,03	171,01	839,98	26,04
Desvio padrão	1,09	30,98	12,21	35,01	1,09

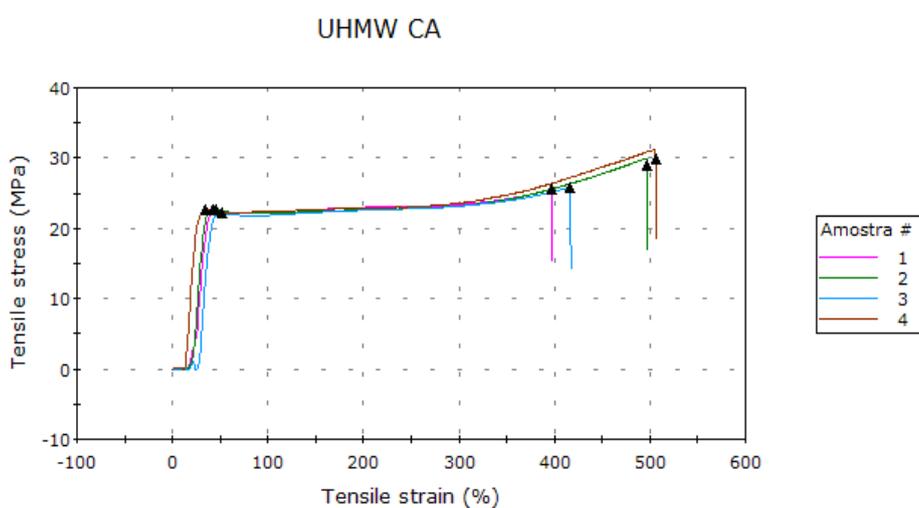
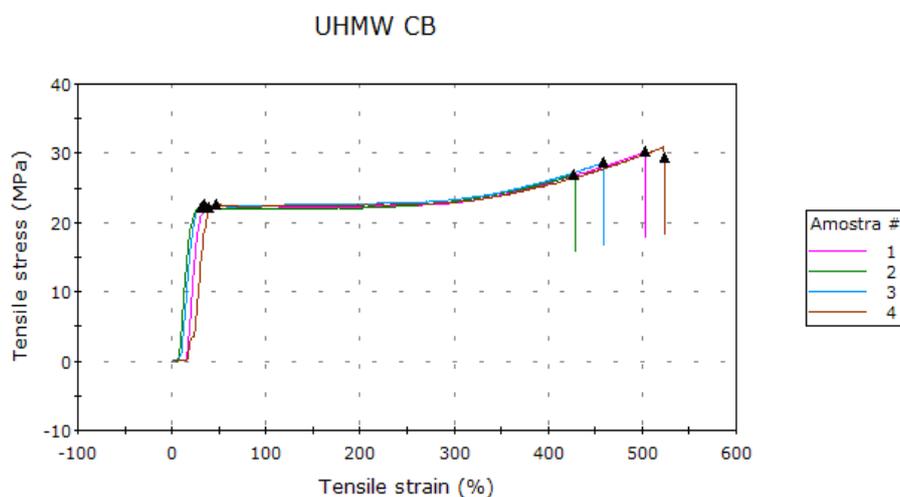


Figura C9: Ensaio de tração do UHMWPE grupo CA.

Tabela C9: Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do UHMWPE grupo CA.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	18,01	396,80	156,34	823,79	25,54
2	16,91	497,14	195,87	937,58	29,06
3	20,27	416,94	164,27	833,45	25,84
4	13,83	506,29	199,48	960,46	29,77
Coefficiente de Variação	15,51	12,22	12,22	7,90	7,90
Média	17,26	454,29	178,99	888,82	27,55
Desvio padrão	2,68	55,50	21,87	70,25	2,18

**Figura C10:** Ensaio de tração do UHMWPE grupo CB.**Tabela C10:** Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do UHMWPE grupo CB.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	15,74	503,57	198,41	974,41	30,21
2	12,35	428,14	168,69	870,33	26,98
3	13,38	458,66	180,71	923,97	28,64
4	18,63	523,55	206,28	948,33	29,40
Coefficiente de Variação	18,58	9,02	9,02	4,77	4,77
Média	15,03	478,48	188,52	929,26	28,81
Desvio padrão	2,79	43,16	17,00	44,36	1,38

7.3.3. PA 6.6 HERAMID

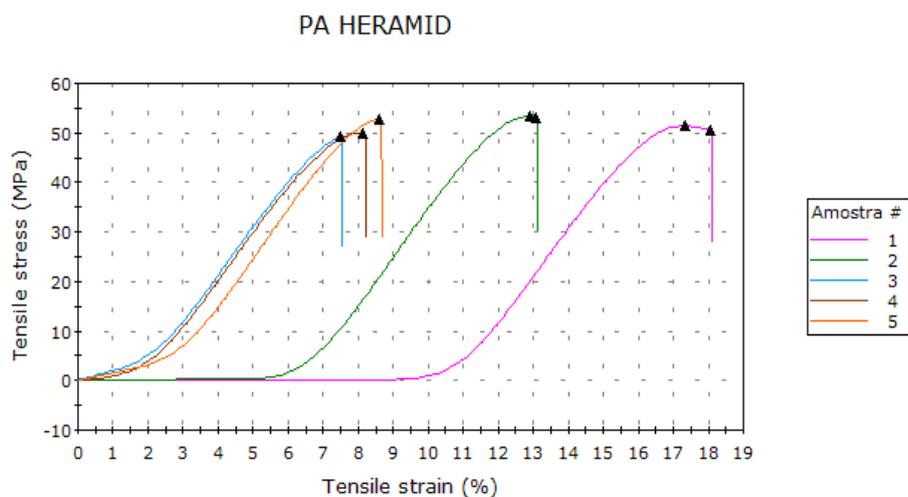


Figura C11: Ensaio de tração do Heramid não imerso em etanol.

Tabela C11: Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do Heramid não imerso em etanol.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	14,18	18,05	14,76	2205,83	50,43
2	10,55	13,10	10,71	2325,03	53,15
3	6,13	7,49	6,13	2156,59	49,30
4	6,66	8,15	6,66	2188,92	50,04
5	7,04	8,61	7,04	2313,41	52,89
Coefficiente de Variação	38,33	40,40	40,40	3,41	3,41
Média	8,91	11,08	9,06	2237,96	51,16
Desvio padrão	3,42	4,48	3,66	76,38	1,75

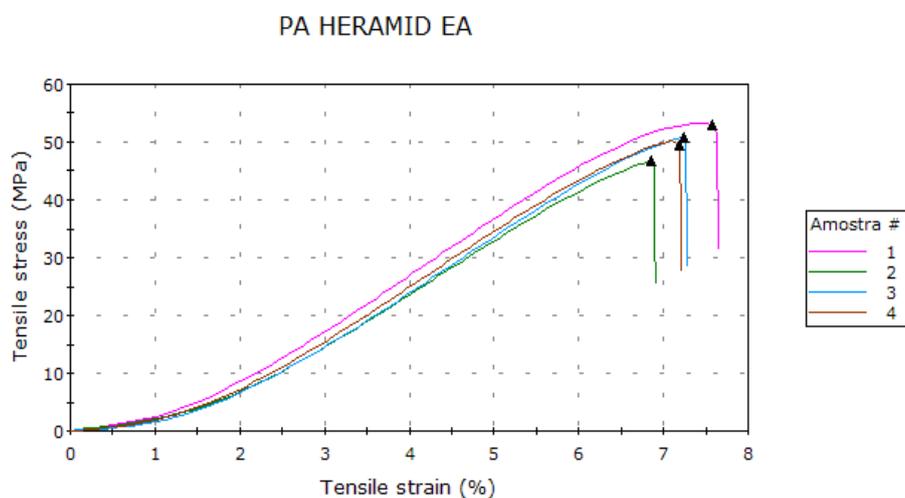
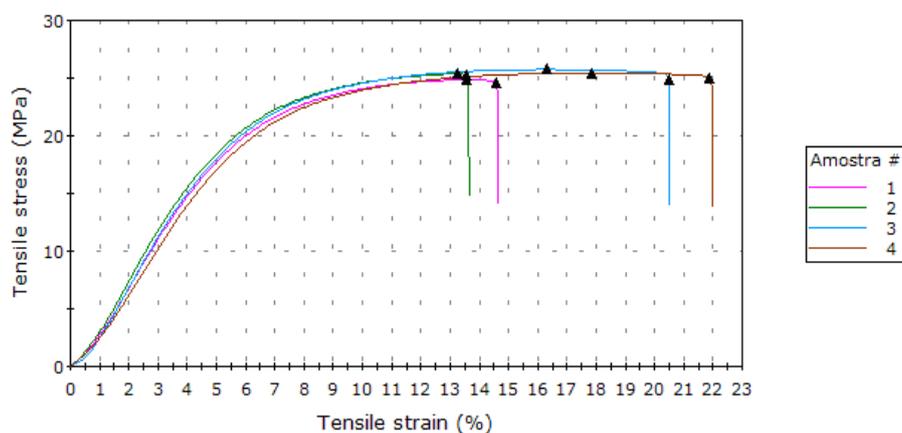


Figura C12: Ensaio de tração do Heramid grupo EA.

Tabela C12: Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do Heramid grupo EA.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	-----	7,57	6,19	2316,41	52,95
2	-----	6,85	5,61	2043,68	46,72
3	-----	7,25	5,93	2227,94	50,93
4	-----	7,19	5,88	2168,22	49,57
Coefficiente de Variação	-----	4,08	4,08	5,23	5,23
Média	-----	7,22	5,90	2189,06	50,04
Desvio padrão	-----	0,29	0,24	114,45	2,62

PA HERAMID EB

**Figura C13:** Ensaio de tração do Heramid grupo EB.**Tabela C13:** Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do Heramid grupo EB.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	11,08	14,57	11,92	1073,16	24,53
2	10,83	13,55	11,08	1103,62	25,23
3	13,33	20,48	16,75	1088,75	24,89
4	14,58	21,90	17,92	1090,98	24,94
Coefficiente de Variação	14,52	23,71	23,71	1,15	1,15
Média	12,46	17,62	14,42	1089,13	24,90
Desvio padrão	1,81	4,18	3,42	12,50	0,29

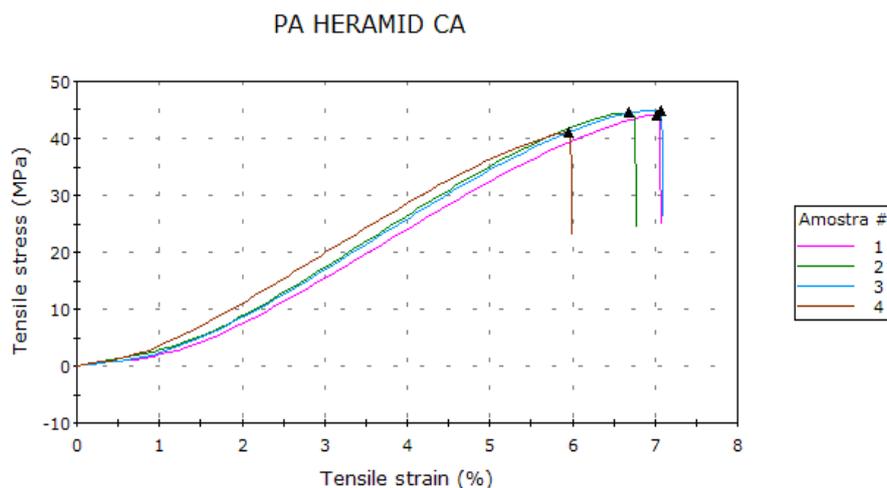


Figura C14: Ensaio de tração do Heramid grupo CA.

Tabela C14: Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do Heramid grupo CA.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	-----	7,03	5,75	1928,31	44,08
2	-----	6,69	5,47	1948,39	44,54
3	-----	7,08	5,79	1960,61	44,82
4	-----	5,95	4,87	1797,70	41,10
Coefficiente de Variação	-----	7,77	7,77	3,94	3,94
Média	-----	6,69	5,47	1908,75	43,64
Desvio padrão	-----	0,52	0,42	75,22	1,72

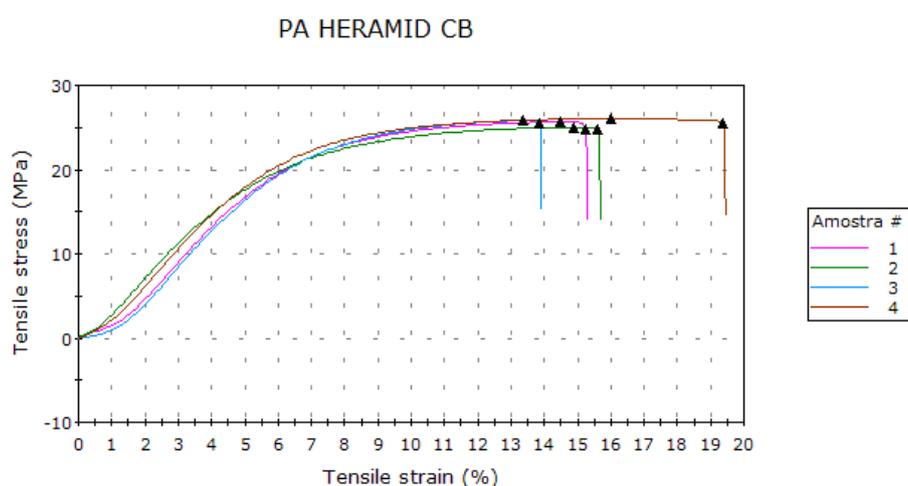
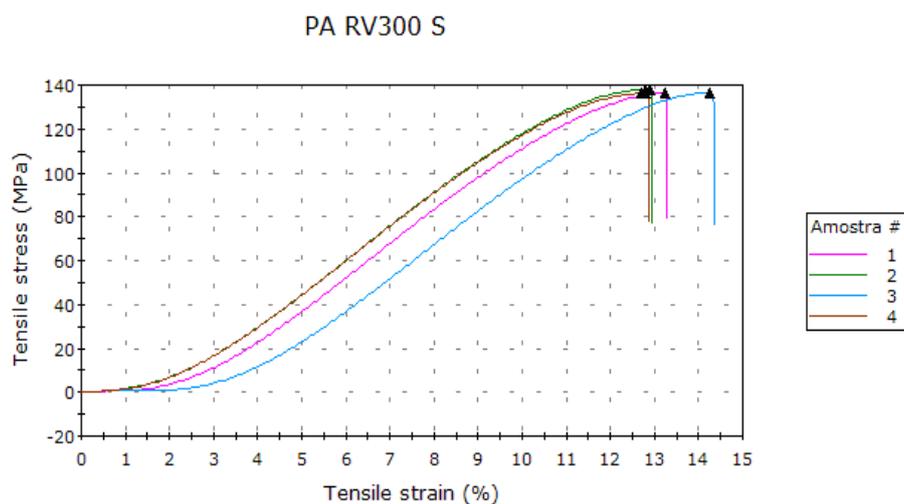


Figura C15: Ensaio de tração do Heramid grupo CB.

Tabela C15: Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do Heramid grupo CB.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	11,83	15,26	12,49	1084,19	24,79
2	12,17	15,59	12,75	1087,34	24,86
3	10,92	13,85	11,33	1112,48	25,43
4	13,08	19,36	15,83	1119,06	25,58
Coeficiente de Variação	7,46	14,68	14,68	1,60	1,60
Média	12,00	16,02	13,10	1100,77	25,16
Desvio padrão	0,89	2,35	1,92	17,58	0,40

7.3.5. PA 6.6 RADILON RV 300

**Figura C16:** Ensaio de tração do RV 300 grupo não imerso em etanol.**Tabela C16:** Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do RV 300 não imerso em etanol.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	-----	13,26	10,84	5978,25	136,67
2	10,48	12,91	10,56	6022,06	137,67
3	11,67	14,27	11,67	5979,55	136,70
4	10,39	12,80	10,47	5952,30	136,07
Coeficiente de Variação	6,62	5,03	5,03	0,48	0,48
Média	10,85	13,31	10,89	5983,04	136,78
Desvio padrão	0,72	0,67	0,55	28,88	0,66

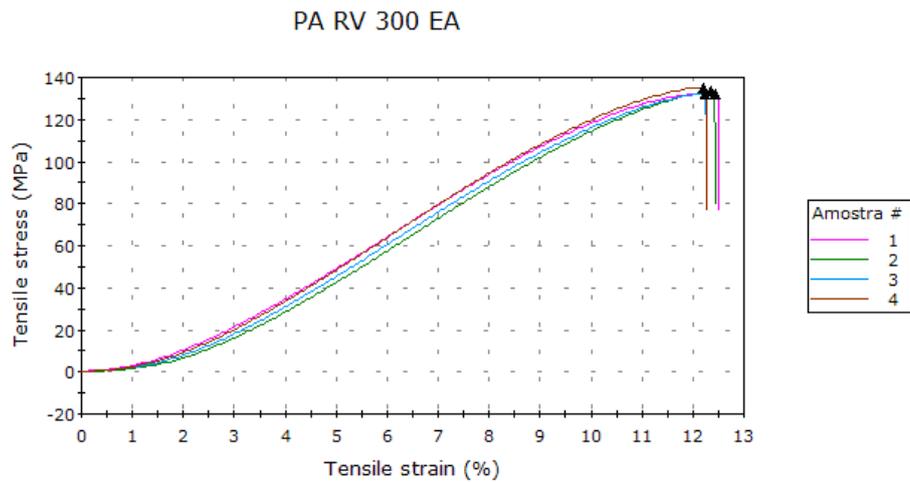


Figura C17: Ensaio de tração do RV 300 grupo EA.

Tabela C17: Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do RV 300 grupo EA.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	-----	12,44	10,17	5784,41	132,23
2	10,10	12,35	10,10	5831,46	133,31
3	10,01	12,24	10,01	5791,27	132,39
4	10,00	12,22	10,00	5909,33	135,09
Coefficiente de Variação	0,58	0,83	0,83	0,98	0,98
Média	10,04	12,31	10,07	5829,12	133,26
Desvio padrão	0,06	0,10	0,08	57,36	1,31

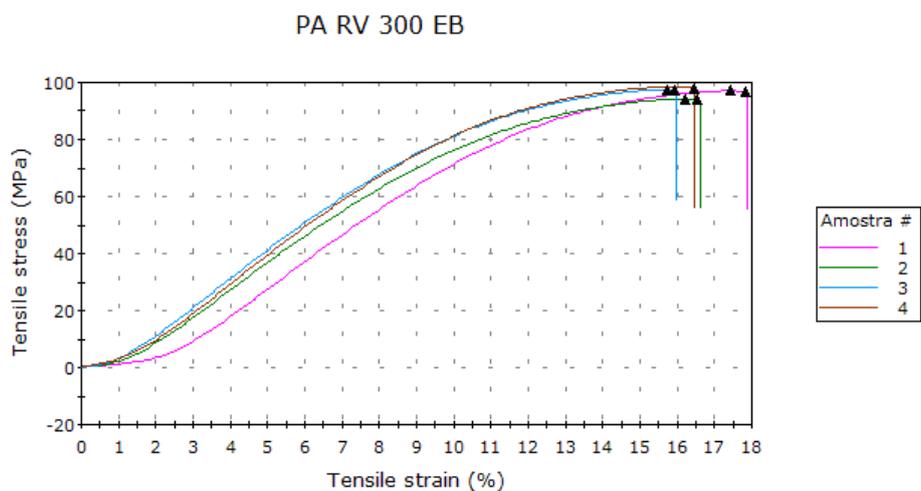
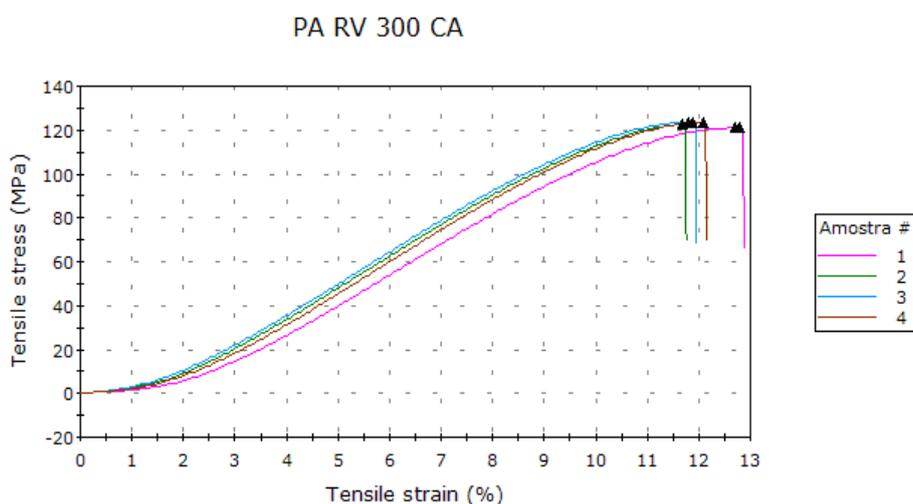


Figura C18: Ensaio de tração do RV 300 grupo EB.

Tabela C18: Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do RV 300 grupo EB.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	14,25	17,82	14,58	4221,55	96,51
2	13,27	16,52	13,51	4110,34	93,96
3	12,86	15,93	13,03	4257,81	97,34
4	-----	16,44	13,45	4269,67	97,61
Coeficiente de Variação	5,29	4,84	4,84	1,72	1,72
Média	13,46	16,68	13,64	4214,84	96,35
Desvio padrão	0,71	0,81	0,66	72,62	1,66

**Figura C19:** Ensaio de tração do RV 300 grupo CA.**Tabela C19:** Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do RV 300 grupo CA.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	10,38	12,80	10,47	5295,26	121,05
2	9,55	11,67	9,55	5372,00	122,81
3	9,65	11,90	9,73	5411,40	123,71
4	9,89	12,09	9,89	5405,32	123,57
Coeficiente de Variação	3,77	4,00	4,00	0,99	0,99
Média	9,87	12,12	9,91	5371,00	122,78
Desvio padrão	0,37	0,48	0,40	53,38	1,22

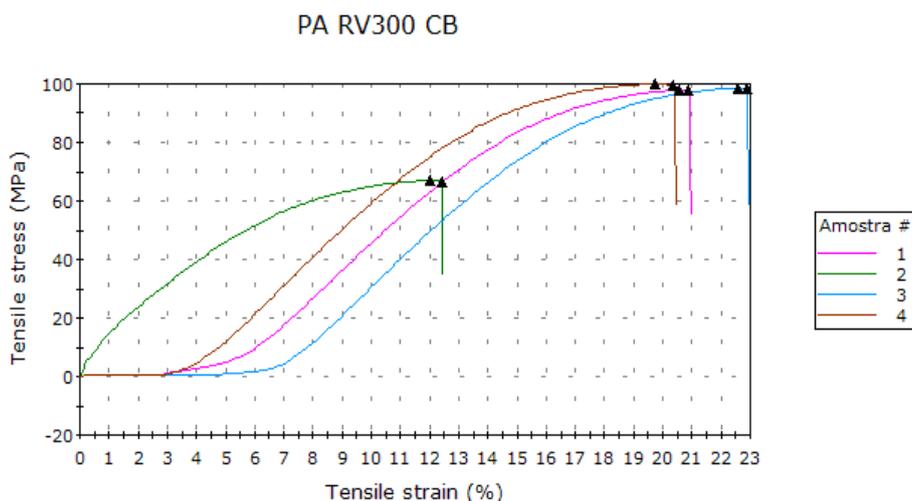


Figura C20: Ensaio de tração do RV 300 grupo CB.

Tabela C20: Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do RV 300 grupo CB.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	16,83	20,88	17,08	4268,36	97,58
2	9,82	12,41	10,15	2910,08	66,53
3	18,48	22,90	18,73	4295,15	98,19
4	16,16	20,37	16,66	4340,67	99,23
Coeficiente de Variação	24,78	24,12	24,12	17,61	17,61
Média	15,32	19,14	15,66	3953,56	90,38
Desvio padrão	3,80	4,62	3,78	696,29	15,92

7.3.6. PA 6.6 RADILON HSLW

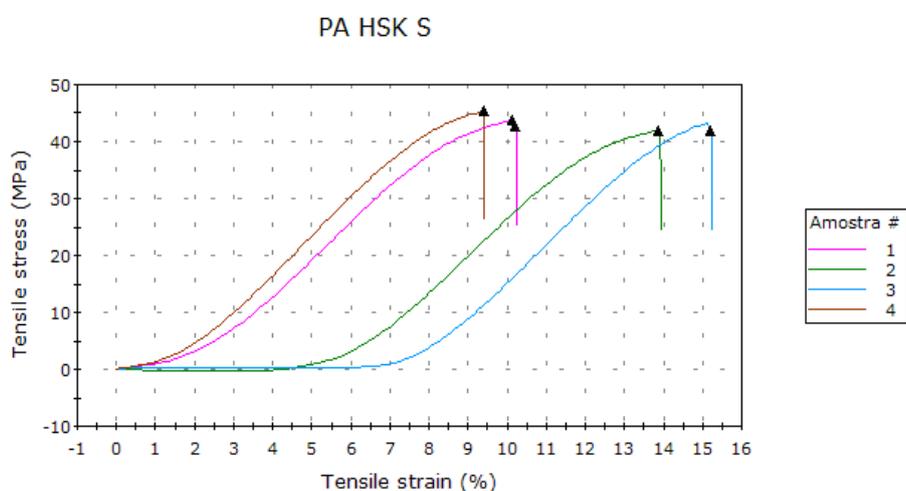
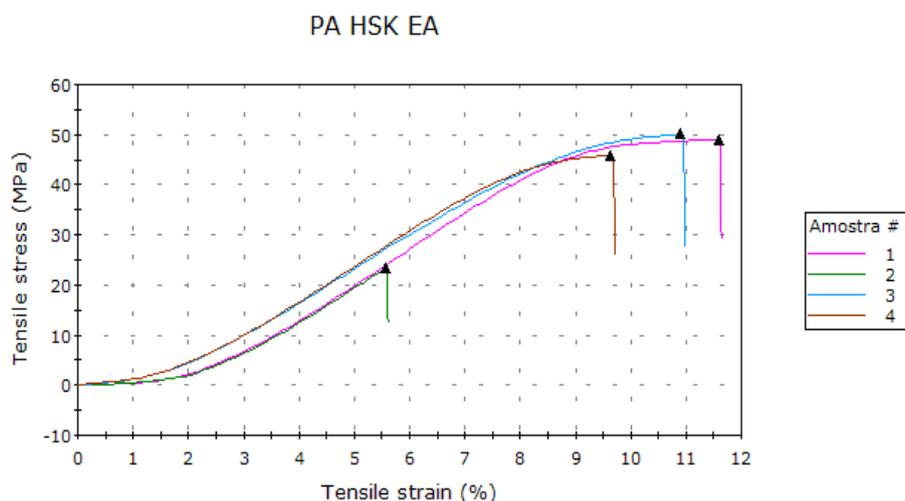


Figura C21: Ensaio de tração do HSLW não imerso em etanol.

Tabela C21: Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do HSLW não imerso em etanol.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	8,28	10,22	8,36	1862,90	42,59
2	11,33	13,86	11,33	1833,47	41,91
3	-----	15,22	12,45	1832,57	41,89
4	7,68	9,39	7,68	1983,66	45,35
Coefficiente de Variação	21,54	23,08	23,08	3,82	3,82
Média	9,10	12,17	9,96	1878,15	42,94
Desvio padrão	1,96	2,81	2,30	71,74	1,64

**Figura C22:** Ensaio de tração do HSLW grupo EA.**Tabela C22:** Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do HSLW grupo EA.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	9,49	11,61	9,49	2148,25	49,11
2	-----	5,56	4,55	1020,93	23,34
3	8,91	10,89	8,91	2191,27	50,09
4	-----	9,65	7,89	2008,35	45,91
Coefficiente de Variação	4,52	28,67	28,67	30,02	30,02
Média	9,20	9,42	7,71	1842,20	42,11
Desvio padrão	0,42	2,70	2,21	553,05	12,64

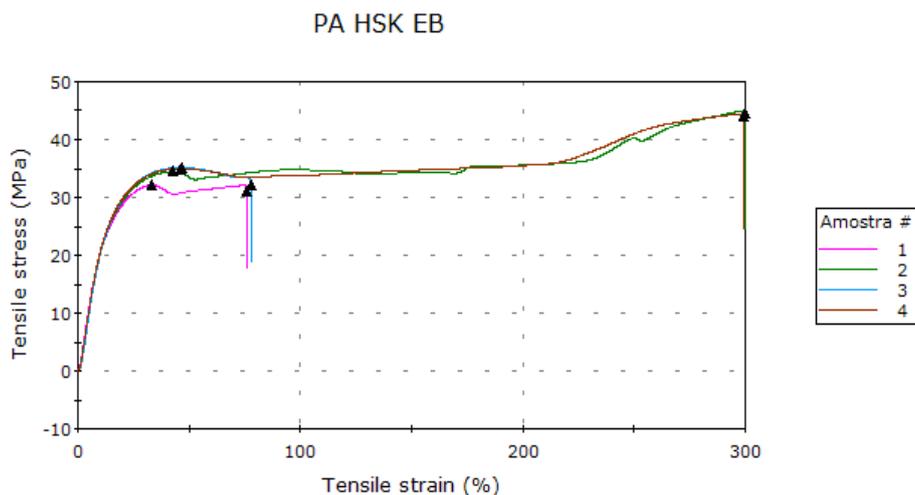


Figura C23: Ensaio de tração do HSLW grupo EB.

Tabela C23: Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do HSLW grupo EB.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	27,25	76,20	62,33	1363,54	31,17
2	35,08	299,71	245,17	1947,41	44,52
3	38,08	77,82	63,65	1402,52	32,06
4	37,67	299,21	244,75	1932,54	44,18
Coefficiente de Variação	14,56	68,23	68,23	19,38	19,38
Média	34,52	188,23	153,98	1661,50	37,98
Desvio padrão	5,03	128,43	105,06	322,00	7,36

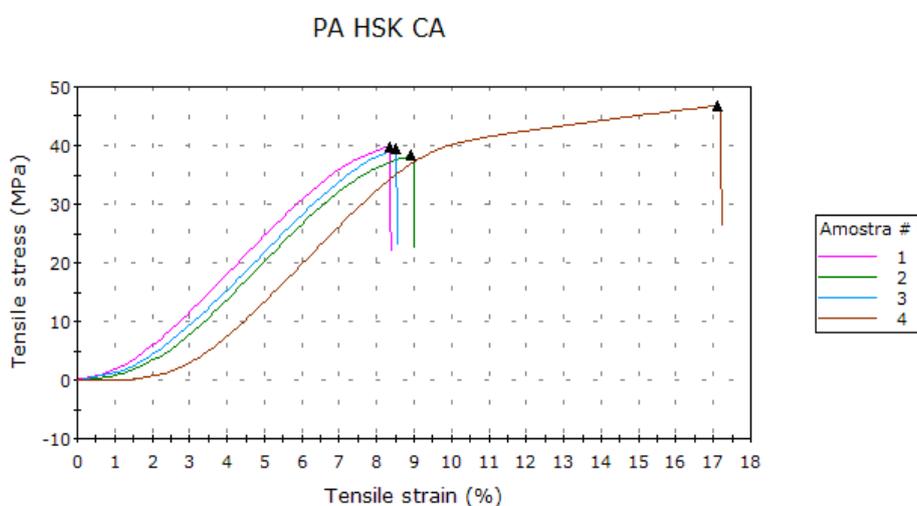
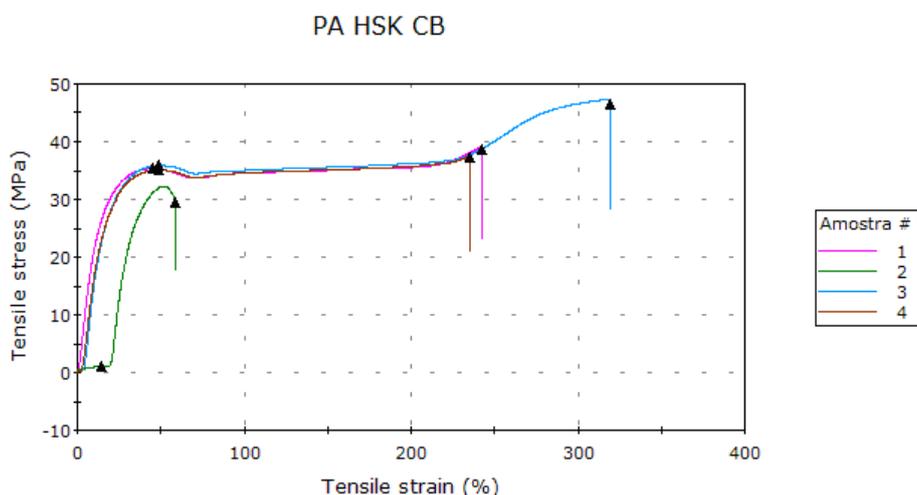


Figura C24: Ensaio de tração do HSLW grupo CA.

Tabela C24: Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do HSLW grupo CA.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	-----	8,35	6,83	1739,57	39,77
2	-----	8,94	7,31	1674,88	38,29
3	-----	8,52	6,97	1727,82	39,50
4	14,01	17,13	14,01	2045,25	46,76
Coeficiente de Variação	-----	39,79	39,79	9,35	9,35
Média	14,01	10,73	8,78	1796,88	41,08
Desvio padrão	-----	4,27	3,49	167,95	3,84

**Figura C25:** Ensaio de tração do HSLW grupo CB.**Tabela C25:** Resultados obtidos por meio do ensaio de tração do HSLW grupo CB.

	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (Mpa)
1	36,75	242,46	198,33	1695,11	38,75
2	11,75	58,37	47,75	1283,05	29,33
3	40,17	319,67	261,49	2027,98	46,36
4	40,08	235,33	192,50	1627,07	37,20
Coeficiente de Variação	42,62	51,66	51,66	18,42	18,42
Média	32,19	213,96	175,02	1658,30	37,91
Desvio padrão	13,72	110,53	90,41	305,40	6,98

7.4. Anexo D – Especificações Etanol Hidratado Carburante – ANP

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 9.2.2011 - DOU 10.2.2011

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO	
			NBR	ASTM
Aspecto	-	Límpido e Isento de Impurezas (LII)	Visual	Visual
Cor	-	(3)	Visual	Visual
Acidez total, máx.(em miligramas de ácido acético)	mg/L	30	9866	-
Condutividade elétrica, máx.	µS/m	350	10547	-
Massa específica a 20°C (4) (5) (6)	kg/m3	807,6 a 811,0	5992 e 15639	D4052
Teor alcoólico (5) (6) (7) (8)	% volume	95,1 a 96,0	5992 e 15639	-
	% massa	92,5 a 93,8		
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	6,0 a 8,0	10891	-
Teor de etanol, mín. (9)	% volume	94,5	-	D5501
Teor de água, máx. (9) (10)	% volume	4,9	15531 15888	E203
Teor de metanol, máx. (11)	% volume	1	cromatografia	
Resíduo por evaporação, máx. (12) (13)	mg/100 mL	5	8644	-
Goma Lavada (12) (13)	mg/100 mL	5	-	D381
Teor de hidrocarbonetos, máx. (12)	% volume	3	13993	-
Teor de cloreto, máx. (12) (14)	mg/kg	1	10894	D7328 D7319
Teor de sulfato, máx. (14) (15)	mg/kg	4	10894	D7328 D7319
Teor de ferro, máx. (14) (15)	mg/kg	-	11331	-
Teor de sódio, máx. (14) (15)	mg/kg	-	10422	-
Teor de cobre, máx. (15) (16)	mg/kg	-	11331	-

1) A ANP poderá acrescentar características adicionais, métodos complementares e/ou impor novos limites às especificações dispostas na Tabela III, deste Regulamento Técnico, para o caso de etanol combustível produzido a partir de métodos ou processos distintos ao da rota fermentativa, que utiliza o caldo e/ou melaço de cana-de-açúcar como matéria-prima.

- (2) Laranja após adição do corante especificado segundo a Tabela IV deste Regulamento Técnico.
- (3) Não pode conter qualquer corante e, em caso de dúvidas, uma amostra do produto deve ser analisada em laboratório quanto à presença de corante.
- (4) Os limites mínimo para a massa específica e máximo para o teor alcoólico do etanol hidratado combustível serão, respectivamente, de 805,0 kg/m³ e 96,6 % em volume (94,7 % massa) na importação, distribuição e revenda do produto, somente quando o teor de hidrocarbonetos for maior do que zero e menor do que o limite permitido, ficando inalterados os respectivos limites superior e inferior.
- (5) Será aceita a comercialização de etanol hidratado combustível com limites de massa específica de 799,8 a 802,7 kg/m³ e de teor alcoólico de 95,5 a 96,5 % massa (97,1 a 97,8 % volume), o qual deverá atender aos demais requisitos da qualidade exigidos para o etanol hidratado combustível, sendo permitida, nesse caso, a utilização da nomenclatura etanol hidratado combustível premium.
- (6) No caso de etanol hidratado combustível premium, ou seja, o que atender aos limites indicados na nota 5 desta especificação, será aceita a comercialização com limites de massa específica de 796,4 a 802,7 kg/m³ e de teor alcoólico de 95,5 a 97,7 % massa (97,1 a 98,6 % volume) na importação, distribuição ou revenda, quando o teor de hidrocarbonetos for maior do que zero e menor do que o limite permitido.
- (7) A unidade °INPM é equivalente à unidade % massa para o teor alcoólico.
- (8) Para o etanol anidro combustível, quando o teor de hidrocarbonetos for maior do que zero e menor do que o limite permitido, o item teor alcoólico não será considerado para a importação, distribuição e revenda.
- (9) Análise obrigatória quando o etanol combustível for originado de importação, bem como em caso de dúvida quando da possibilidade de contaminação por metanol ou outros produtos ou por solicitação da ANP.
- (10) No caso de etanol anidro combustível importado a metodologia ASTM E1064 poderá ser utilizada para determinação do teor de água.
- (11) A análise do teor de metanol para etanol combustível somente é obrigatória na certificação de produto pelo importador e em caso de dúvida quando da possibilidade de contaminação por metanol, o que não isenta de responsabilidade cada agente econômico

que comercializa o combustível em atender o limite previsto na especificação ao longo de toda a cadeia.

(12) Análise obrigatória na importação, distribuição e revenda, não sendo exigida esta para emissão do Certificado da Qualidade pelo fornecedor de etanol, sendo a determinação do teor de cloreto obrigatória apenas no caso de transporte aquaviário por navegação marítima.

(13) No caso de etanol combustível aditivado a determinação da característica resíduo por evaporação poderá ser substituída pela de goma lavada na emissão do Certificado da Qualidade ou do Boletim de Conformidade.

(14) A análise dos teores de cloreto, sulfato, ferro e sódio para etanol anidro combustível somente são obrigatórias na certificação pelo importador, o que não isenta de responsabilidade cada agente econômico que comercializa o combustível em atender os limites previstos na especificação ao longo de toda a cadeia.

(15) O fornecedor de etanol deverá transcrever no Certificado da Qualidade, para o etanol hidratado combustível, o resultado obtido na última determinação quinzenal, conforme previsto no § 13 do art. 4º da presente Resolução.

(16) Item obrigatório somente quando o etanol anidro combustível for produzido, armazenado ou transportado em equipamentos ou linhas que contenham ligas metálicas compostas por cobre, conforme § 14 do art. 4º.