

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE BORRACHAS
COMERCIAIS E MISTURAS DE BIODIESEL/DIESEL POR
ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA
NUCLEAR”**

Lorena Mara Alexandre e Silva*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA ORGÂNICA.

**Orientador: Tiago Venâncio
Co-orientador: Marcos Roberto Monteiro**

*** bolsista CAPES**

**São Carlos - SP
2014**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S586ei Silva, Lorena Mara Alexandre e.
Estudo da interação entre borrachas comerciais e misturas de biodiesel/diesel por espectroscopia de ressonância magnética nuclear / Lorena Mara Alexandre e Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
110 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Química orgânica. 2. Biodiesel. 3. Borracha. 4. Ressonância magnética nuclear. I. Título.

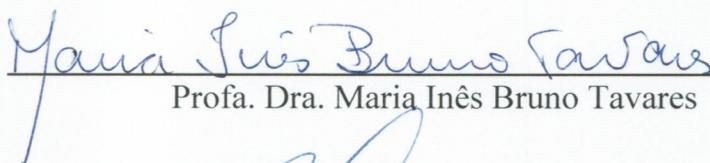
CDD: 547 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

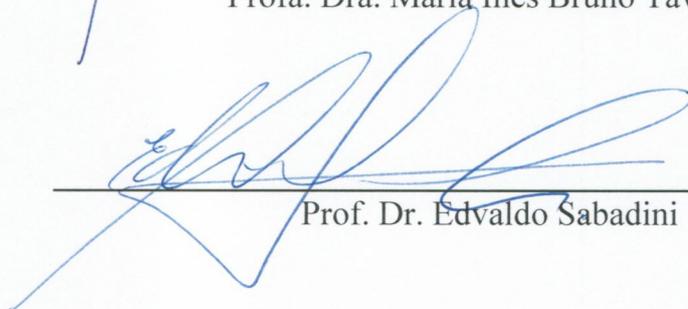
*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de Doutorado da candidata **Lorena Mara Alexandre e Silva**, realizada em 09 de outubro de 2014:*



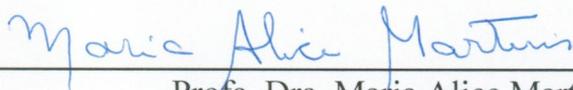
Prof. Dr. Tiago Venâncio



Profa. Dra. Maria Inês Bruno Tavares



Prof. Dr. Edvaldo Sabadini



Profa. Dra. Maria Alice Martins



Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo

Dedicatória

Dedico este trabalho as meus pais:

Jose Líno e Marístela;

Aos meus irmãos:

Díogo e Thíago e

Ao amor da minha vida:

Elenílson

Epigrafe

*“Emancipate yourselves from mental slavery
None but ourselves can free our minds
Have no fear for atomic energy
'Cause none of them can stop the time
How long shall they kill our prophets
While we stand outside and look
Some say it's just a part of it
We've got to fulfill the book”*

Redemption song - Bob Marley

Agradecimentos

Nem só de perseverança os caminhos são feitos. O amor, a amizade, o companheirismo, as parcerias são também peças fundamentais para a caminhada. Por isso, agradeço:

À minha família pelo apoio. Em especial minha mãe Maristela pelo exemplo de tenacidade, amor pela vida e honestidade; ao meu pai José Lino pelo amor, exemplo de integridade e amizade; aos meus irmãos Diogo e Thiago pelo carinho, apoio, amor e amizade. A vocês, meus mais profundos agradecimentos.

Agradeço de maneira muito especial ao amor da minha vida, Elenilson, pela parceria na vida; por caminhar de mãos dadas comigo, sempre me segurando e me empurrando rumo ao desconhecido. Obrigada por fazer parte de mim.

Agradeço também a minha segunda família: meus segundos pais Elenilson e Rosângela e meus irmãos de coração Danuza, Pedro, Fernanda, Suellen, Rodrigo e afilhado Luiz Henrique. Muito obrigada pelo apoio e momentos de alegria e descontração.

Ao meu orientador Prof. Tiago Venâncio, pela amizade, suporte, ensinamentos, desafios e confiança. Muito obrigada por me aceitar como orientanda e por me proporcionar tanto aprendizado.

Ao meu co-orientador Prof. Marcos Roberto Monteiro, pela possibilidade de trabalhar com este projeto, além da amizade, apoio, ensinamentos e confiança.

Ao Prof. Antônio Gilberto Ferreira, pela amizade, apoio, ensinamentos transmitidos e desafios propostos. Muito obrigada por acreditar, nos incentivar e fazer parte da nossa formação.

Aos meus amigos e “agregados” do laboratório de RMN da UFSCar, pela amizade, compartilhamento de conhecimentos, ajuda e excelentes momentos de diversão e risadas: técnicos Luciana e Paulo, Dona Paula, Clayton e Silvia,

Lyege, Sérgio, Luiz e Darlene Keng, Tatielih, Chicão e Wanessa, Sheraz e Nazish, Eduardo, Valéria e Tatiana.

Aos meus parceiros de pesquisa do Instituto de Física da USP de São Carlos Prof. Eduardo Ribeiro de Azevedo e Fabiana Diuk. Muito obrigado por me abrir as portas e proporcionar aprendizado.

Ao Prof. Dr. Andre Simpson e ao técnico Dr. Ronald Soong do *Environmental NMR Center* da Universidade de Toronto, pela confiança, apoio, amizade e ensinamentos.

Aos meus colegas do laboratório de RMN da Universidade de Toronto, pelo auxílio nesta etapa.

Ao destino, que nos fez esbarrar com um casal fantástico: a Elaine e Wagner, que me ofereceram a alegria de colaboração com o grupo do Prof. Demian Ifa da Universidade de York. Muito obrigada pela possibilidade de expansão de fronteiras através das análises no DESI, pela amizade e momentos de alegria.

Aos professores e funcionários do DQ-UFSCar pelos ensinamentos transmitidos.

As funcionárias da secretaria de pós-graduação Ariane, Cristina e Luciani pelo atendimento atencioso.

A agência de fomento CAPES pelas respectivas bolsas doutorado e doutorado *Sandwich* concedidas.

E por último e mais importante, à Deus, por iluminar meu caminho, me dando sabedoria para escolher a direção que leva a verdade e à luz.

^1H	Átomo de hidrogênio
^{13}C	Isótopo do átomo de carbono com 7 nêutrons
1D	Uma dimensão
2D	Duas dimensões
ABNT - NBR	Associação brasileira de normas técnicas - norma brasileira
ASTM	<i>American society for testing and materials</i>
B_0	Campo magnético principal
AQ	<i>Acquisition time</i> – tempo de aquisição
BS EN	<i>British standard european norm</i>
CCDM	Centro de caracterização e desenvolvimento de materiais
CMP	<i>Comprehensive multi phase</i>
CNPE	Conselho nacional de política energética
CP	Polarização Cruzada
CPMG	Carr-Purcell-Meiboom-Gill
CPTOSS	<i>Cross polarization - total sideband suppression</i>
D	Tensor de acoplamento dipolar
d1	Tempo de espera entre cada aquisição
D_2O	Água deuterada
D20	Tempo de difusão
DBX	D: diesel; B: biodiesel e X: porcentagem do biodiesel na mistura
D_H	Constantes de acoplamento dipolar homonuclear
DQ	<i>Double-quantum</i>
D_{res}	Acoplamentos dipolares residuais
DT-RMN	RMN no domínio do tempo
DOSY	<i>Diffusion ordered spectroscopy</i>
EPDM	Borracha etileno propilenodieno

ES-RMN	RMN no Estado Sólido
FID	Decaimento de indução livre
gHSQC	<i>Gradiente Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
gpz6	Pulso de gradiente 6 no eixo z
H	Hamiltoniano
HPDEC	<i>High powered decoupling</i>
HR-MAS	<i>High Resolution Magic Angle Spinning</i>
Hz	Hertz
I	Spin Nuclear qualquer
<i>I</i>	Spin Nuclear <i>I</i>
I _{DQ}	Transições de duplo quantum
I _{ref}	Decaimento de referência
iDE	Difusão editada inversa
iT2f	Carr-Purcell-Meiboom-Gill inversa
K	Kelvin
kg	Kilograma
L	Momento angular
MQ	<i>Multiple-quantun</i>
MSE	<i>Magic sandwich eco</i>
NBR	Borracha acrilonitrilo butadieno
NF	Negro de fumo
NFa	Agregados de negro de fumo
ns	Número de scans
PGSE	Pulsed field gradiente spin echo
ppm	Partes por milhão
r	Distância internuclear
RADE	Difusão editada para seleção da fase altamente rígida
RDC	<i>Residual Dipolar Coupling</i>
RMN	Ressonância magnética nuclear
rf	Radiofrequência
S:	Spin nuclear S

SQ	<i>Single-quantum</i>
SAE	Sociedade de engenheiros automotivos
sol	Fração de cadeias poliméricas livres e solventes
SW	Janela espectral
τ	Tempo de eco na CPMG
T	Tesla
T_1	Relaxação longitudinal
T_2	Relaxação transversal
$T_{1\rho}$	Relaxação governada pelo decaimento do ^1H
T2f	Outra designação para a CPMG
T_{CH}	Tempo para a transferência de magnetização entre o hidrogênio e o carbono mais próximo no estado sólido
TD	Pontos no domínio do tempo
TD(F1)	Pontos no domínio do tempo na direção indireta ^{13}C
TD(F2)	Pontos no domínio do tempo na direção direta ^1H
T_{DQ}	Período de evolução do DQ
SBR	Borracha de estireno butadieno
VNR	Borracha natural vulcanizada
VNRX.Y,	X: porcentagem de biodiesel em diesel; Y: tempo de exposição da borracha
XA.B	X: borracha comercial utilizada; A: porcentagem de biodiesel em diesel; B: tempo de exposição da borracha nas misturas, em dias.
zg	Excitação simples do ^1H em um único pulso
zpgp30	Excitação simples do ^{13}C em um único pulso
α	Parâmetro de regularização
μs	Micro segundos
μ	Momento Magnético
δ	Deslocamento químico

ν_0	Velocidade de precessão
γ	Constante magnetogírica
γ_I	Constante magnetogírica do spin I
γ_S	Constante magnetogírica do spin S
h	Constante de Plank
\hbar	Constante de Plank dividida por 2π
μ_0	Permeabilidade magnética
θ	Ângulo entre o vetor internuclear e o B_0
σ	Tensor de deslocamento químico anisotrópico
ω_I	Velocidade angular do spin I
ω_S	Velocidade angular do spin S

TABELA 1 – Caracterização do diesel S50.	28
TABELA 2 – Caracterização do biodiesel de soja.	29
TABELA 3 – Experimentos de RMN utilizados para investigar o efeito dos combustíveis nos elastômeros.	63
TABELA 4 – Deslocamentos químicos da NR antes e após a exposição e diesel e biodiesel.	92
TABELA 5 – Deslocamentos químicos da SBR antes e após a exposição e diesel e biodiesel.	93

FIGURA 1 – Unidade isoprênica que da origem a borracha natural.	2
FIGURA 2 – Representação da copolimerização do estireno com o butadieno resultando na borracha SBR.	3
FIGURA 3 – Representação do polímero EPDM.	3
FIGURA 4 – Representação da copolimerização do butadieno com o acrilonitrilo resultando na borracha NBR.	4
FIGURA 5 – Formação das ligações cruzadas no processo de vulcanização sulfúrica.	4
FIGURA 6 – Estrutura molecular representativa da superfície do negro de carbono ou negro de fumo	6
FIGURA 7 – Esquema da reação de transesterificação para produção de biodiesel.	8
FIGURA 8 – Representação da distribuição dos níveis energéticos do fenômeno de RMN para um núcleo com número quântico de spin $I=1/2$.	12
FIGURA 9 – Diagrama da sequencia de pulsos MQ-RMN. Os esquemas de excitação e de reconversão do DQ são idênticas e consistem de dois blocos de pulsos de 90 e 180°, intercalados. As fases utilizadas no primeiro bloco são invertidas para o segundo para que ocorra a seleção da coerência do DQ.	14
FIGURA 10 – Diagrama das sequencias de pulsos: a) FID e b) FID-MSE. No FID, após a aplicação do pulso de 90° o sinal (decaimento do FID) é adquirido. No FID-MSE, após o bloco do FID, um bloco MSE é realizado onde são aplicados pulsos de 180° consecutivos para a refocagem do sinal que relaxa mais rápido.	16
FIGURA 11 – Representação esquemática da CPMG. Nesta sequência, um pulso de 90° inicial gera a magnetização e em seguida, consecutivos pulsos de 180° são aplicados para que a relaxação decaia em função de T_2 .	16
FIGURA 12 – Sequência de pulsos $T_1 \times T_2$. Nesta sequência um bloco inicial que consiste da aplicação de um pulso de 180°, seguido por um tempo no qual ocorre a evolução da magnetização em função de T_1 , é seguida por um bloco de CPMG onde um pulso de 90° inicial gera a	18

- magnetização e em seguida, consecutivos pulsos de 180° são aplicados para que a relaxação decaia em função de T_2 .
- FIGURA 13 – Espectro de pó representado diferentes orientações que o núcleo pode assumir em relação ao eixo principal. 21
- FIGURA 14 – Borracha comercial fornecida (esquerda) e corte (direita) inserido nos balões para a realização dos ensaios de exposição. 27
- VNR.
- FIGURA 15 – a) Sistema de refluxo montado para a realização dos experimentos de exposição; b) Fluxograma demonstrando os tratamentos as condições de exposição da VNR às misturas de diesel:biodiesel. 30
- FIGURA 16– Corpo de prova da amostra de borracha natural: antes (esquerda) e após a exposição (direita) à mistura de combustíveis DB20. 33
- FIGURA 17 – Decaimentos em função do tempo de evolução (τ_{DQ}) das coerências de duplo quantum (I_{DQ}) e de todas as coerências do sistema (I_{ref}) para a VNR antes da exposição às misturas de combustíveis. 34
- FIGURA 18 – Decaimentos em função do tempo de evolução (τ_{DQ}) das coerências de duplo quantum (I_{DQ}) para a VNR antes e após o contato por 8 horas em biodiesel (VNR100.8h) e por 30 dias em diesel (VNR0.30) e biodiesel (VNR100.30). 35
- FIGURA 19 – Decaimentos em função do tempo de evolução (τ_{DQ}) das coerências de duplo quantum (I_{DQ}) e de todas as coerências do sistema (I_{ref}) para a VNR antes da exposição às misturas (■) e após a exposição por 30 (símbolos abertos) e por 90 dias (símbolos cheios). 36
- FIGURA 20 – Curvas de DQ normalizadas com o ajuste para a borracha natural antes do contato (VNR) e para a média dos elastômeros expostos por: a) 30 dias; b) 60 dias e c) 90 dias. 37
- FIGURA 21. Distribuição dos acoplamentos dipolares residuais da borracha antes do contato (VNR) e após 30, 60 e 90 dias. 38
- FIGURA 22. Decaimentos oriundos do FID-MSE DB0 (100% de 40

- diesel), DB20 (20% de biodiesel em diesel) e DB100 (100% de biodiesel).
- FIGURA 23 – a) Distribuições da relaxação transversal (T_2) na borracha VNR antes da exposição aos combustíveis. b) representação dos diferentes domínios de relaxação da VNR. 42
- FIGURA 24 - Perfis de distribuição de T_2 em função do tempo para os primeiros 100 minutos de contato da borracha natural com: a) diesel e b) biodiesel. 43
- FIGURA 25 – Comparação entre as curvas de relaxação da VNR antes da exposição (VNR) e após a exposição por 30 e 90 dias nas diferentes misturas de combustível. 44
- FIGURA 26 – Expansão da região referente às componentes de relaxação T_2 mais curtas para a VNR. 45
- FIGURA 27 – a) Expansão da distribuição de T_2 para a VNR100.30 e para a VNR100.90 e b) Expansão da última componente de T_2 para o combustível confinado no elastômero (conjunto de dados em torno de 0,2 s) e combustíveis puros (conjunto de dados em torno de 1 s). 47
- FIGURA 28 - Mapas de correlação 2D de $T_1 \times T_2$ para as misturas de combustíveis puros (antes da exposição às borrachas) de a) DB0; b) DB5; c) DB20 e d) DB100. 49
- FIGURA 29 - Mapas de correlação 2D de $T_1 \times T_2$ para: a) VNR antes da exposição e após o contato por 90 dias em b) 100% de diesel; c) 5% de biodiesel em diesel; d) 20% de biodiesel em diesel e e) 100% de biodiesel. 50
- FIGURA 30 – Valor de T_1 , T_2 e relação T_1/T_2 para a VNR antes e após a exposição. 51
- FIGURA 31 - a) Espectro de RMN de ^{13}C da borracha natural vulcanizada e as respectivas atribuições e b) expansões das regiões referentes aos compostos aromáticos e alifáticos da VNR antes e após o contato por 90 dias com as misturas. As linhas pontilhadas são referentes aos sinais da VNR; (\blacktriangle) é referente aos sinais do diesel e (\bullet) é referente aos sinais do biodiesel. 52
- FIGURA 32 – Espectros de ^{13}C RMN obtidos com a CPTOSS para a 54

borracha antes (VNR) e após a exposição por 30 e 90 dias em diesel (VNR0.30 e VNR0.90) e biodiesel (VNR100.30 e VNR100.90).	
FIGURA 33 – Expansão da região aromática do espectro de ^{13}C RMN obtidos com a CPTOSS para a borracha antes (VNR) e após a exposição por 30 e 90 dias em diesel (VNR0.30 e VNR0.90) e biodiesel (VNR100.30 e VNR100.90). *: sinal somente da borracha;	55
* * : sinas da borracha e do biodiesel sobrepostos.	
FIGURA 34 – Comparação entre os espectros de RMN de ^{13}C dos combustíveis antes do contato com a VNR: diesel (DB0), biodiesel (DB100) e as misturas após o contato com a VNR por 90 dias: DB0.90: 100% de diesel após o contato com a VNR; DB5.90: 5% biodiesel em diesel após o contato com a VNR; DB20.90: 20% biodiesel em diesel após o contato com a VNR; DB100.90: 100% de biodiesel após o contato com a VNR.	56
FIGURA 35 – Modelo representativo para os agregados de negro de fumo com as diversas interações físicas e químicas. Adaptado de O'Brien, 1976 ¹ . A – Ligações físicas; B – Adsorções múltiplas; C – Dobras curtas; D – Ligações químicas; E – Dobras longas; F – Cadeias laterais; G – Ligações inter-partículas; H – Borracha com ligações cruzadas.	57
FIGURA 36 – Fluxograma apresentando os tratamentos aos quais as amostras de borrachas foram submetidas.	61
FIGURA 37 – Modos de preparação das amostras nos rotores: a) amostra sólida e b) amostra líquida	62
FIGURA 38 – Foto da disposição dos cortes das borrachas no DESI.	65
FIGURA 39 – Espectros de RMN de ^1H do diesel e do biodiesel.	66
FIGURA 40 – Espectros de RMN de ^1H das borrachas antes da exposição aos combustíveis.	67
FIGURA 41 – RMN de ^1H (zg) das borrachas antes da exposição (topo de cada conjunto) e espectro com aplicação do filtro de T2 (T2f-borracha).	69
FIGURA 42 – Espectro de ^1H com aplicação do filtro de T ₂ das	70

borrachas após a exposição em diesel (ex. T2f-VNR0) e em biodiesel (ex. T2f-VNR100) com a) VNR; b) NBR; c) SBR e d) EPDM. * : sinais dos elastômeros. Os demais sinais são atribuídos aos combustíveis.	
FIGURA 43 – Espectro difusão editada inversa (iDE) das borrachas antes da exposição.	72
FIGURA 44 – Espectros editados por difusão inversa (iDE) das borrachas após a exposição ao diesel.	73
FIGURA 45 – Espectro difusão editada inversa (iDE) das borrachas após a exposição ao biodiesel.	74
FIGURA 46 – Espectros de RMN- ¹ H com filtro de T2 inversamente editados (iT2f) das borrachas antes da exposição aos combustíveis.	76
FIGURA 47 – Espectros de RMN- ¹ H com filtro de T2 inversamente editados (iT2f) das borrachas após a exposição ao diesel.	77
FIGURA 48 – Espectros de RMN- ¹ H com filtro de T2 inversamente editados (iT2f) das borrachas após a exposição ao biodiesel. Asterisco: sinais da borracha; duplo asterisco: sinais do combustível.	79
FIGURA 49 – Espectro de RMN- ¹ H da fase altamente rígida editado por difusão (RADE) das borrachas após a exposição ao diesel. Asterisco: sinais da borracha.	81
FIGURA 50 – Espectro de RMN- ¹ H da fase altamente rígida editado por difusão (RADE) das borrachas após a exposição ao biodiesel. Asterisco: sinais da borracha.	83
FIGURA 51 – ¹³ C HPDEC da EPDM antes e após o contato com o diesel (EPDM0) e biodiesel (EPDM100).	85
FIGURA 52 – ¹³ C HPDEC da NR antes e após o contato com o diesel (NR0) e biodiesel (NR100).	85
FIGURA 53 – ¹³ C HPDEC da NBR antes e após o contato com o diesel (NBR0) e biodiesel (NBR100).	86
FIGURA 54 – ¹³ C HPDEC da NBR antes e após o contato com o diesel (NBR0) e biodiesel (NBR100).	86
FIGURA 55 – ¹³ C CP-MAS com filtro de T2 para a borracha antes e	87

após a exposição aos combustíveis.

FIGURA 56 - Curvas de tempo de contato versus intensidade do sinal normalizadas para as regiões: a) alifáticas e b) aromáticas para a EPDM, e para região alifática (c) da SBR. 88

FIGURA 57 – Gráfico de barras para os valores de T_{CH} obtidos para as regiões: a) alifáticas e b) aromáticas da EPDM, e da região c) alifática da SBR. 90

FIGURA 58 – 1H - ^{13}C gHSQC das borrachas antes da exposição. 91

FIGURA 59 – 1H - ^{13}C gHSQC dos combustíveis antes da exposição. 91

FIGURA 60 – 1H - ^{13}C gHSQC da VNR antes (preto) e após a exposição ao biodiesel (vermelho) e ao diesel (azul) e expansões das regiões alifática e aromática. 92

FIGURA 61 – 1H - ^{13}C gHSQC da SBR antes (preto) e após a exposição ao biodiesel (vermelho) e ao diesel (azul) e expansões das regiões aromática e alifática. 93

FIGURA 62 – 1H 2D DOSY da VNR e NBR para as borrachas antes da exposição (contorno preto em menores valores de coeficiente de difusão); após a exposição em diesel (contorno verde), em biodiesel (alaranjado) e os combustíveis puros diesel (contorno em rosa) e biodiesel (contorno preto em maiores coeficientes de difusão), antes da exposição às borrachas. 95

FIGURA 63 – 1H 2D DOSY da SBR e EPDM para as borrachas antes da exposição (contorno preto em menores valores de coeficiente de difusão); após a exposição em diesel (contorno verde), em biodiesel (alaranjado) e os combustíveis puros diesel (contorno em rosa) e biodiesel (contorno preto em maiores coeficientes de difusão), antes da exposição às borrachas. 96

FIGURA 64 – Coeficientes de difusão dos combustíveis livres (puro) e aprisionados na estrutura dos elastômeros. 97

FIGURA 65 – Imagens formadas a partir dos íons referentes ao biodiesel para a EPDM, VNR e NBR. 99

FIGURA 66 - Imagens formadas a partir dos íons referentes ao biodiesel oxidado para a EPDM e NBR. 100

ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE BORRACHAS COMERCIAIS E MISTURAS DE BIODIESEL/DIESEL POR ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR. Hoje em dia o biodiesel tem se consolidado como uma matriz energética importante em muitos países. Os elastômeros integram uma classe importante de materiais, com aplicação em diversas áreas e principalmente, são vastamente utilizados em motores automobilísticos. Assim, a compatibilidade dos elastômeros com biodiesel é uma preocupação crescente. Para obter e correlacionar informações importantes das fases compartimentadas no sistema borracha/combustível, foram empregados a RMN em baixo, alto campo e tecnologias emergentes como a sonda híbrida de RMN compreensiva de multifases e obtenção de imagens por espectrometria de massas (DESI). Estas técnicas permitiram, pela primeira vez, entender as alterações estruturais e químicas que o biodiesel induz na estrutura de borrachas vulcanizadas. Para a borracha natural vulcanizada, os experimentos de baixo campo demonstraram que os danos não ocorrem nas ligações cruzadas do polímero e que o biodiesel provoca grandes modificações na interação entre o enchimento e a borracha. A RMN de alta resolução permitiu a comprovação da exsudação do material de enchimento e seus agregados. Com a RMN compreensiva aplicada às borrachas natural (NR), nitrílica (NBR), estireno-butadieno (SBR) e etileno propileno dieno (EPDM), foi possível estudar as diferentes fases coexistentes no sistema complexo combustível/borracha, bem como a interface entre as fases. Estes dados indicaram que está ocorrendo a exsudação de agregado de negro de carbono e, deste modo, a procura de cargas com maior afinidade com elastômeros parece ser um dos parâmetros mais importantes na pesquisa por materiais compatíveis com o biodiesel. Assim, foi possível verificar que o elastômero que apresenta menor susceptibilidade ao biodiesel, em termos moleculares, foi a EPDM, seguido da SBR, VNR e, por fim a NBR. Além disso, apesar de trabalhos publicados afirmarem que o diesel tem maior efeito na EPDM, foi verificado a presença de moléculas de biodiesel incrustadas na estrutura do elastômero, o que pode causar a longos prazos, maior relaxação das cadeias elastoméricas. Ademais, o DESI demonstrou que o biodiesel incrustado na EPDM está na forma oxidada e não oxidada e, provavelmente, esta oxidação tem maior efeito na estrutura da borracha.

STUDY OF INTERACTION BETWEEN COMMERCIAL RUBBER AND MIXTURES OF BIODIESEL/DIESEL THROUGH NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY. Nowadays biodiesel has taken steps toward the consolidation as energetic matrices of many countries. Elastomers are one of the most important groups of materials used in engines and the compatibility of these materials with biodiesel is a growing concern. Thus, to correlate important information about compartmentalized phases of rubber/fuel system, low and high field NMR and emerging technologies such as hybrid NMR probe and imaging through mass spectrometry (DESI), were employed. This work permitted, for the first time, to understand the structural and chemical changes that diesel and mainly biodiesel induces in the structure of vulcanized rubber. For natural rubber (NR), the low-field NMR experiments have shown that the damage did not occur at the polymer crosslinking but biodiesel mostly affects the interaction between the filler and rubber. The high resolution NMR also allowed verifying the exudation of the filler and filler aggregates. The use of Comprehensive Multi-Phase NMR applied to NR, nitrilic rubber (NBR), styrene-butadiene rubber (SBR) and ethylene-propylene-diene rubber (EPDM), permitted to study the different phases coexisting in the complex fuel/rubber system as well as the interface between these phases. These data indicated that the carbon black aggregates are being exudate and thus, the demand for fillers with higher affinity with the elastomers seems to be one of the most important parameters in the search for materials more compatible with biodiesel. Thus, in molecular level it can be seen that the elastomer less affected by the presence of biodiesel was EPDM, followed by SBR, NR and NBR. Besides it was observed the inclusion of biodiesel molecules into the EPDM structure, in contrast to other data in literature. This finding can infer about the long-term degradation of the elastomeric structure. Furthermore, DESI demonstrated that biodiesel trapped at the EPDM is in the oxidized and unoxidized forms, and probably this oxidation has a greater effect on the structure of the rubber.

LISTA DE ABREVIATURAS -----	viii
LISTA DE TABELAS -----	xii
LISTA DE FIGURAS -----	xiii
RESUMO -----	xx
ABSTRACT -----	xxi

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

1.1. ELASTÔMEROS -----	1
1.1.1. A vulcanização -----	4
1.1.2. Aditivos utilizados na fabricação de borrachas -----	5
1.1.3. Formação e distribuição da cadeia polimérica -----	5
1.1.4. Degradação dos elastômeros -----	7
1.2. OS COMBUSTÍVEIS -----	7
1.3. EFEITO DO BODIESEL NA BORRACHA -----	9
1.4. A RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR -----	10
1.4.1. A RMN no domínio do tempo (DT-RMN) -----	13
1.4.2. A RMN no estado sólido (ES-RMN) -----	19
1.4.3. A RMN em multifases (CMP – Comprehensive Multi Phase) -----	22
1.5 DESSORÇÃO POR <i>ELETROSPRAY</i> (DESI) -----	24

CAPÍTULO 2 – VNR-RMN DE ALTO E BAIXO CAMPO

2.1. OBJETIVOS -----	26
2.2. METODOLOGIAS -----	27
2.2.1. Obtenção das amostras -----	27
2.2.2. Análises -----	31
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES -----	33
2.3.1. ¹ H DQ RMN -----	33
2.3.2. FID-MSE -----	40
2.3.3. CPMG -----	41
2.3.4. Mapas de correlação T ₁ xT ₂ -----	48
2.3.5. RMN de ¹³ C NMR de alta resolução -----	51
2.4. CONCLUSÕES -----	58

CAPÍTULO 3 – RMN COMPREENSIVA APLICADA A VNR, NBR, SBR E EPDM	
--	--

Sumário

3.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	60
3.1.1. Preparo das amostras	60
3.1.2. Experimentos de RMN compreensiva	61
3.1.3 Experimentos de DESI	64
3.2. RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
3.2.1. Seleção de diferentes fases via 1D ¹ H CMP-NMR e técnicas de edição	65
3.2.2. 1D ¹³ C CMP-NMR	86
3.2.3. Experimentos bidimensionais	90
3.2.4 Dessorção por <i>eletrospray</i> (DESI)	98
4. CONCLUSÕES	101
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

Capítulo 1

Introdução

1.1. ELASTÔMEROS

Em meados de 1500, Pietro d'Anghiera relatou que índios mexicanos jogavam com bolas elásticas, mostrando que a borracha natural havia sido descoberta por índios antes mesmo do descobrimento da América^{1,2}. De todos os grandes achados botânicos da época, a descoberta da borracha natural, sem dúvida, foi o maior deles. Este tipo de substância, conhecida também como elastômero, integra uma importante classe de materiais, com um vasto número de aplicações, e são imprescindíveis para a fabricação de muitos dispositivos, com os mais variados tipos de utilização. Contudo, sem as transformações tecnológicas devidas, a borracha apresentava-se instável, permanecendo assim, durante três séculos, um produto meramente curioso³. Assim, para a obtenção de um produto com características desejáveis, em 1839, Charles Goodyear propôs o processo de vulcanização sulfúrica⁴ que consiste em uma reação química do enxofre nos grupos olefínicos das moléculas constituintes dos elastômeros, de forma irreversível, resultando em uma borracha menos plástica e mais elástica⁵. Tal fato resultou em uma grande expansão da indústria de borracha na época⁴.

A borracha natural (NR) é um polímero obtido principalmente da seiva (látex) da seringueira (*Hevea brasiliensis* da família *Euforbiácea*). É composta, em média, por 94% de hidrocarbonetos, em que o cis-2-metil-1,3-butadieno (isopreno), o monômero da borracha, é o mais abundante. Além disto, ainda podem estar presentes proteínas, lipídeos, aminoácidos, água, dentre outros.

As unidades isoprênicas que se repetem para formar a borracha natural são conectadas através dos átomos de carbono 1 e 4 em um arranjo cabeçacauda, assumindo a conformação *cis* (FIGURA 1). A conformação *trans* pode ser encontrada em árvores do gênero *Dichopsis*⁶. Atualmente, 70% da produção de borracha é revertida para a fabricação de pneus, 12% para luvas, 9% é utilizada para fabricação de componentes mecânicos, 4% para componentes de suporte e carga e 5% para as demais aplicações⁶.

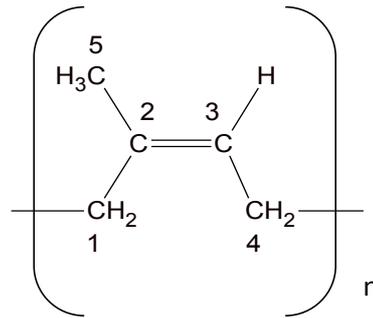


FIGURA 1 – Unidade isoprênica, cuja polimerização resulta na formação da cadeia poliisoprênica que leva a formação da borracha natural.

Contudo, a demanda crescente pela produção de borracha natural foi responsável por compelir o preço do produto, atravancando o desenvolvimento da época. Assim, houve um grande esforço no sentido de produzir borracha sintética. Os pioneiros no desenvolvimento de elastômeros sintéticos foram os russos e os alemães. No entanto, tais produtos não eram economicamente viáveis quando comparados à borracha natural. Somente com a primeira guerra mundial que a Alemanha, temendo a dependência com relação à borracha natural, supriu o país com seu próprio produto sintético, possibilitando, mais tarde, a expansão do uso da borracha sintética⁶. Deste modo, as vantagens técnicas e econômicas oferecidas pela borracha sintética, em algumas aplicações, foi crucial para alavancar o desenvolvimento dessa indústria⁷, sendo de suma importância até os dias atuais.

A borracha sintética pode ser obtida através da polimerização de uma grande variedade de monômeros. Por conta disso, o desenvolvimento de estratégias sintéticas, o uso de novos sistemas catalíticos para a obtenção destes materiais, bem como toda a pesquisa em torno da busca por novos elastômeros é constante⁷, sempre visando um mercado consumidor crescente. Tendo em vista a infinidade de borrachas existentes, somente aquelas utilizadas na presente pesquisa serão citadas logo a baixo.

- Borracha de estireno-butadieno (SBR): borracha composta de unidades de estireno-butadieno (FIGURA 2). O conteúdo de estireno pode variar de 40 a 85%. É resistente ao envelhecimento e à abrasão, sendo utilizada em peças mecânicas, forros de carpetes e tapetes, em isolamento de fios, em solados de calçados, adesivos, modificadores de asfalto etc⁸.

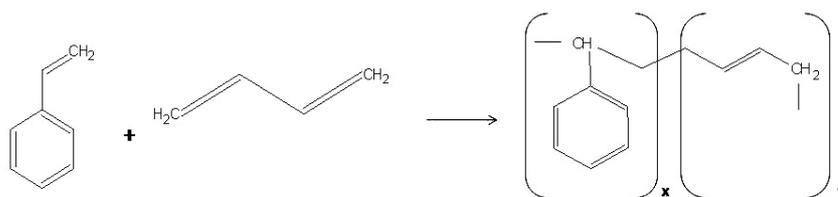


FIGURA 2 – Representação da copolimerização do estireno com o butadieno resultando na borracha SBR.

- Borracha etileno-propileno-dieno (EPDM): borracha formada pela copolimerização do etileno e propileno, além de uma cadeia saturada do tipo polimetileno[-(CH₂)_x-] e um terceiro monômero, um dieno, que introduz insaturação na cadeia (FIGURA 3)^{9,10}. Dentre os dienos mais utilizados tem-se o 1,4 hexadieno, o dicitlo-pentadieno e o etilideno norborneno. Devido a esta diversidade estrutural, a EPDM é utilizada para produzir uma grande variedade de elastômeros e polímeros termoplásticos com diferentes propriedades físicas e mecânicas⁶.

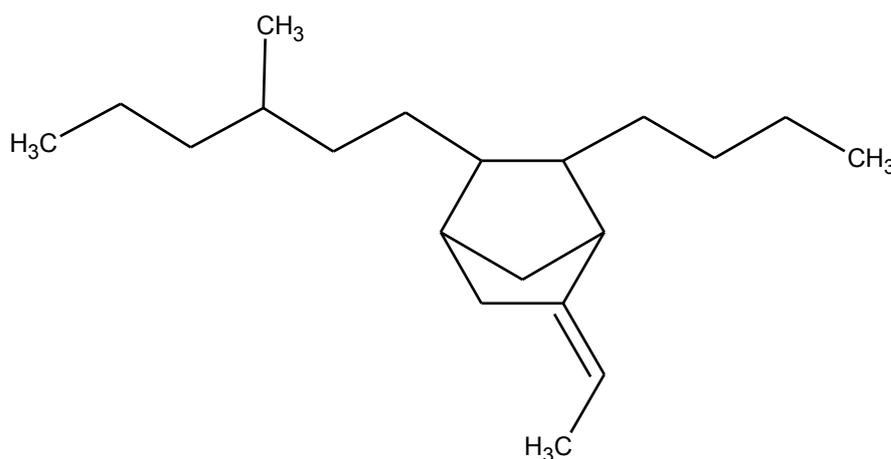


FIGURA 3 – Representação do monômero da EPDM.

- Borracha acrilonitrilo-butadieno (NBR): É um copolímero de butadieno e acrilonitrilo (FIGURA 4). A proporção dos polímeros depende da propriedade desejada. O aumento da proporção de acrilonitrilo leva a maior resistência a fluidos apolares e o aumento do butadieno induz maior resistência do copolímero às baixas temperaturas^{6,11}.

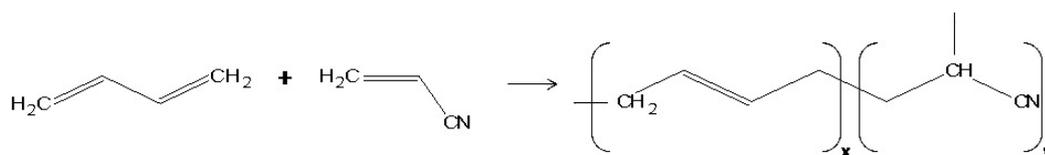


FIGURA 4 – Representação da copolimerização do butadieno com o acrilonitrilo resultando na borracha NBR.

1.1.1. A vulcanização

A vulcanização é um processo de formação de ligações químicas, chamadas de ligações cruzadas, entre as cadeias poliméricas para a obtenção de uma rede de cadeias inter cruzadas (FIGURA 5). Este processo amplia a elasticidade ao mesmo tempo que diminui a plasticidade, reduzindo assim, a quantidade de deformação permanente após a aplicação de uma força¹². Os agentes vulcanizantes podem ser compostos de enxofre, um radical orgânico polivalente, peróxidos, um íon metálico, etc. O processo de vulcanização usualmente é realizado pela mistura do agente vulcanizante com a borracha, utilizando para tanto altas temperaturas e pressão. O acompanhamento de tal etapa é altamente importante para se obter um balanço das propriedades poliméricas desejadas^{6,11}.

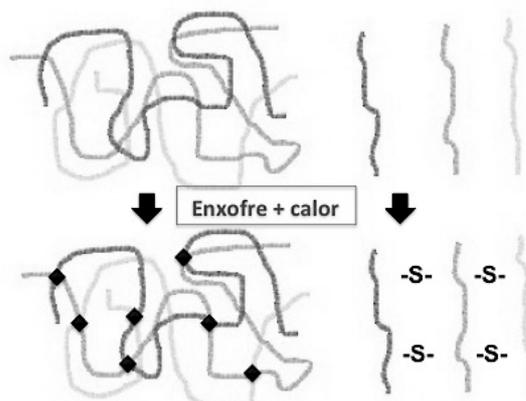


FIGURA 5 – Formação das ligações cruzadas no processo de vulcanização sulfúrica.

A vulcanização causa grandes mudanças na estrutura molecular de um polímero. As longas cadeias poliméricas (com massas molares da ordem de 100000 a 500000 Daltons) se unem através das ligações cruzadas, com um espaçamento correspondente a massa molecular média de 4000 a 10000 Daltons entre as junções

químicas. Por causa da formação dessa rede polimérica, a borracha se torna praticamente insolúvel em qualquer solvente¹².

1.1.2. Aditivos utilizados na fabricação de borrachas

Além dos agentes de vulcanização, diversos outros compostos são adicionados como os enchimentos ou agentes de reforço, antioxidantes, plastificantes, aceleradores e, se necessários, adesivos e aderentes.

A carga comumente utilizada é o negro de carbono (ou, mais popularmente conhecido como negro de fumo), pois proporciona alto grau de reforço, aumentando a resistência à abrasão, ao rasgamento, à tração e rigidez. Os antioxidantes são utilizados para aumentar o tempo de vida do elastômero e são aplicados especialmente a polímeros insaturados, em que os mais utilizados são as aminas, os fenóis e os fosfatos^{6,11}. As características conferidas pelos plastificantes, em geral, depende do agente utilizado. Compostos oriundos do petróleo aumentam o escoamento e melhoram as propriedades de processamento do polímero; ésteres são utilizados para melhorar o desempenho dos polímeros em altas e baixas temperaturas e o ácido esteárico é empregado como ativador da cura (processo de vulcanização) e para desgrudar mais facilmente as borrachas do maquinário, tornando-se, portanto, o plastificante mais utilizado. Os aceleradores servem para controlar o tempo em que a vulcanização deve iniciar, bem como sua velocidade, o número e o tipo de ligações cruzadas a serem formadas. Os aceleradores mais utilizados são os da classe dos tiazóis, sulfenamidas, guanidinas, carbamatos, fosfatos, entre outros^{6,11}.

1.1.3. Formação e distribuição da cadeia polimérica

Um elastômero não vulcanizado pode ser considerado como a simples união de longas cadeias macromoleculares. Pela formação da reticulação entre as cadeias é possível produzir uma rede em que todas as moléculas estão ligadas e, portanto, não podem se mover independentemente. Assim, as propriedades mecânicas de elastômeros são influenciadas tanto pela quantidade de ligações cruzadas quanto pela heterogeneidade em relação às ligações propriamente ditas e aos aditivos adicionados.

A adição de cargas ou enchimentos nos elastômeros é realizada através da substituição de parte da matriz polimérica por partículas (minerais) finamente divididas, com o intuito de melhorar a abrasão, rasgamento, resistência ao corte e ruptura, rigidez e dureza^{13,14}. A carga mais utilizada na atualidade é a de negro de carbono ou negro de fumo, que é obtido através da decomposição térmica controlada de hidrocarbonetos aromáticos. As cadeias poliméricas tendem a aglomerar-se na superfície do negro de fumo e, em altas concentrações, ocorre a formação de uma rede contínua de enchimento-polímero. Como resultado ocorre a formação de camadas compostas por anéis hexagonais de carbono (FIGURA 6) com diversos grupos funcionais de caráter mais polar^{12,15}. Assim, as interações entre o polímero e o enchimento dependem da atividade superficial do negro de fumo, e a origem molecular do mecanismo de reforço ainda não é completamente compreendida^{16,17}.

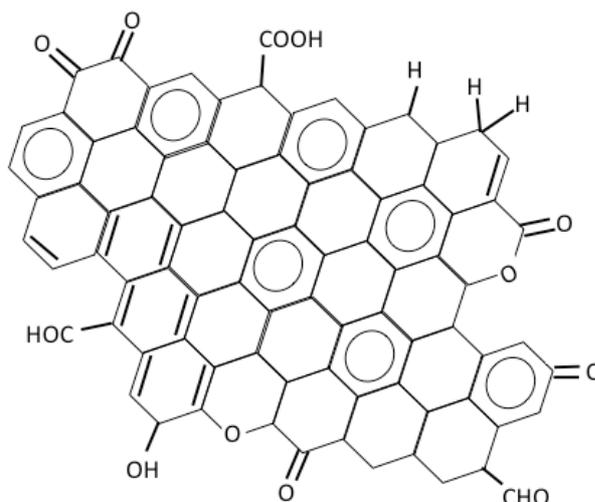


FIGURA 6 – Proposta de estrutura molecular representativa da superfície do negro de carbono ou negro de fumo.

Deste modo, além da formação das ligações químicas oriundas da vulcanização, também surgem interações físicas como as dos emaranhamentos temporários e presos em cadeia; interações causadas pela proximidade das cadeias poliméricas com o material de enchimento; fortes interações moleculares inter-cadeias, etc.¹⁸ Todas essas unidades dão origem aos nodos e a densidade de distribuição destes nodos é um fator crucial na determinação das propriedades de deformação, bem como de inchamento do polímero.

1.1.4. Degradação de elastômeros

Com o desenvolvimento tecnológico, os derivados de elastômeros estão sendo utilizados para os mais variados tipos de aplicações e assim, passam a ser suscetíveis a diversos ambientes químicos que podem induzir degradações. Atualmente, existem normas que tratam da fabricação e controle de qualidade de borrachas e dentre elas, as normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) D 573¹⁹ e D 1349²⁰ que versam sobre o envelhecimento acelerado em estufa.

A degradação por envelhecimento de sistemas elastoméricos é um processo químico complexo, dependente da interação entre o material e o ambiente, podendo ocorrer sob influência do calor, oxigênio, luz, ozônio, tensão mecânica, etc. Tal degradação acarreta modificações, dependentes do tempo, das propriedades químicas e físicas²¹, resultando em um polímero mais macio e pegajoso, ou enrijecido e quebradiço, com baixa flexibilidade e pouco alongamento²². Devido a sua importância prática e também por ser facilmente controlado em condições de laboratório, o envelhecimento causado por ação do calor é o mais estudado²³.

1.3. OS COMBUSTÍVEIS

O petrodiesel é um fluido cuja utilização em motores automotivos é plenamente consolidada, sendo este produto oriundo da destilação fracionada do petróleo com temperaturas entre 200 e 350°C. É composto de uma mistura de moléculas de hidrocarbonetos, que variam de 8 a 21 átomos de carbono. A viscosidade e o ponto de ebulição do petrodiesel aumenta com o aumento do número de átomos de carbono.

O Biodiesel, por sua vez, tem se consolidado como uma importante fonte energética alternativa aos combustíveis fósseis, visto que há uma crescente demanda por mecanismos de desenvolvimento sustentável que visam a economia de energia, bem como a preservação ambiental. O biodiesel é considerado ambientalmente viável, já que é oriundo de fontes renováveis, biodegradáveis e não tóxicas. Além disso, contribui para redução de gases relacionados ao efeito estufa, pois possui baixíssimos conteúdos de enxofre, possibilitando também reduções de até 78% das emissões de CO₂, quando comparado com o diesel convencional,

proveniente do petróleo. Outras vantagens são ainda: alto ponto de inflamabilidade, fato que o torna mais seguro para o armazenamento e transporte; excelente poder lubrificante e alto número de cetanos^{24,25,26,27}. Entretanto, ainda existem problemas associados a este combustível como o ligeiro aumento da emissão dos NO_x, a baixa estabilidade oxidativa²⁸ e a alta produção da glicerina como sub-produto de sua síntese. A instabilidade do biodiesel ocorre devido à presença de moléculas insaturadas, dentre outros componentes, e pode ser induzida pela presença de ar, luz, metais, absorção de água e etc.

O Biodiesel é constituído de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, os quais são obtidos através de reações de transesterificação²⁹ de óleos vegetais, gorduras animais²⁷ e até mesmo óleo de cozinha usado^{30,31}. Apesar da utilização de óleos vegetais como combustível para motores já ter sido proposta em meados de 1900 por Rudolf Diesel, somente na década de 80 seu uso foi ampliado²⁸.

A transesterificação é uma reação química bastante conhecida em que álcoois lineares monohidroxilados, em geral de cadeias curtas, como o metanol, etanol, butanol e etc. reagem com triacilglicerídeos (presentes em óleos e gorduras) na presença de um catalisador ácido ou básico^{32,33,34}. Na FIGURA 7 há uma representação da transesterificação onde R₁, R₂ e R₃ são longas cadeias de hidrocarbonetos designadas como ácidos graxos como o palmítico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico²⁹. Como subproduto da transesterificação, além da produção de glicerina (ou glicerol)³⁵, ainda podem estar presente mono-, di-, triglicerídeos, ácidos graxos livres, água, álcool, catalisador residual e outras impurezas.

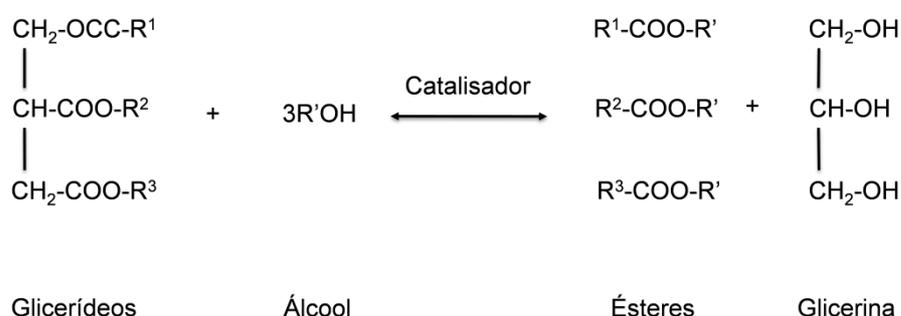


FIGURA 7 – Esquema da reação de transesterificação para produção de biodiesel.

No Brasil, a lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 possibilitou a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira³⁶. Atualmente, a porcentagem

de biodiesel obrigatoriamente adicionada no diesel é de 6%. Ademais, há ainda uma resolução que prevê a expansão da participação do biodiesel na matriz energética nacional, promulgada pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) na resolução de nº 6 de 16/9/2009.³⁷

1.3. EFEITO DO BIODIESEL NA BORRACHA

O efeito de diesel e outros óleos nas propriedades mecânicas de borrachas vulcanizadas já são bem conhecidos, contando até com normas pré-estabelecidas como a ASTM D471 - 12a³⁸ que estabelece metodologias analíticas para avaliar tal efeito. Além disto, a sociedade de engenheiros automotivos (SAE) desenvolveu um sistema para a classificação dos principais elastômeros em função da resistência a óleos⁶ a SAE J200. De acordo com tal sistema de classificação, os elastômeros utilizados neste estudo variam de altamente resistentes a óleos a altas (EPDM) e baixas temperaturas (VNR e SBR) e a NBR que apresenta baixa resistência a baixas temperaturas.

Como já explorado anteriormente, já é sabido que o biodiesel é detentor de diversas vantagens quando comparado com o diesel convencional³⁹. Contudo, a compatibilidade do biodiesel com vários dos materiais utilizados na construção de motores automotivos, é uma preocupação crescente^{40,41,42,43,44}. Assim, diversos fatores devem ser controlados^{43,45,46} para que a degradação de borrachas⁴⁷ inerentes aos motores, por exemplo, seja desacelerada.

Neste sentido, diversos estudos têm sido realizados para testar a compatibilidade do biodiesel com as partes integrantes dos motores, dentre eles, as borrachas. MARU et al, (2009)⁴¹, estudou a compatibilidade do petrodiesel e do biodiesel com polietilenos de alta densidade sugerindo que o diesel é mais deletério para tais materiais; FRAME & McCROMICK (2005)⁴⁸ estudaram o efeito do biodiesel em diversos tipos de elastômeros mostrando que as borrachas estudadas apresentam compatibilidade em misturas até DB20 (20 % de biodiesel em diesel); TRAKARNPRUK & PORNTANGJITLIKIT (2007)⁴⁹ verificaram que as propriedades mecânicas de diversos elastômeros foram afetadas quando em contato com DB10 oriundo do óleo de palma.

Desta forma, nos trabalhos citados anteriormente bem como vários outros reportados em recentes publicações^{50,51,52,53,54,55,56,57}, investigações são

realizadas com o foco apenas nas propriedades físicas e mecânicas das borrachas, não havendo, portanto, estudos que tratem de alterações químicas. Os poucos trabalhos que incluem algum comentário sobre modificações químicas, o fazem apenas como suposições. Portanto, é imprescindível que se faça um estudo voltado para este objetivo e, neste contexto, a Ressonância Magnética Nuclear pode ser uma importante ferramenta, uma vez que fornece informações sobre os aspectos estruturais (tanto químico quanto físico) e de dinâmica molecular.

Dentro de todo o contexto explorado anteriormente, a Ressonância Magnética Nuclear tem sido utilizada para o acompanhamento de reações de transesterificação por RMN de hidrogênio-1^{26,58} e carbono-13⁵⁹ e baixa resolução⁶⁰; na avaliação de controle de qualidade de misturas de biodiesel com diesel⁶¹; na determinação da proporção de diferentes tipos de biodiesel no diesel⁶². Contudo, o uso da RMN no estudo do efeito do biodiesel em borrachas utilizadas em motores automobilísticos, ainda não foi reportado.

1.4. A RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é indubitavelmente, uma das mais importantes técnicas para desvendar estruturas moleculares em todos os estados físicos da matéria⁶³. Além disto, tanto análises qualitativas quanto quantitativas são passíveis de serem aplicadas nos mais diversos tipos de amostras de natureza orgânica e inorgânica como por exemplo: materiais, alimentos, amostras biológicas, combustíveis, produtos farmacêuticos, produtos naturais, dentre outros^{64,65}. A RMN tem se consolidado ainda como uma ferramenta de grande utilidade no estudo de dinâmica molecular envolvendo polímeros⁶⁶, proteínas⁶⁷, etc.

A RMN é uma técnica que depende das propriedades magnéticas do núcleo atômico, portanto deve possuir um momento magnético diferente de zero ($\mu \neq 0$). O fenômeno tem por princípio básico, medir a interação de um campo eletromagnético de radiofrequência oscilante com um conjunto de núcleos magnéticos inseridos em um campo magnético externo, de acordo com o que será descrito a seguir⁶⁸.

Em 1902, o físico Pieter Zeeman ganhou o prêmio Nobel pela descoberta de que certos núcleos se comportam diferentemente quando submetidos

a um campo magnético externo, fornecendo evidências experimentais importantes para a existência dos números quânticos. Na década de 40, Felix Bloch e Edward Purcell, de maneira independente, observaram sinais de absorção de radiofrequência (rf) pela água e a parafina, fornecendo bases para a construção do primeiro espectrômetro de ressonância magnética nuclear, o que os levou a também receberem o prêmio Nobel em 1952^{69,70}. Tão logo a RMN tenha sido descoberta, foi reconhecido que sinais estreitos de RMN são esperados para moléculas que se reorientam rapidamente em relação ao campo magnético principal enquanto que moléculas de movimento restrito devem apresentar sinais alargados. Contudo, ALPERT em 1947⁷¹ observou que, à temperatura ambiente, a largura de linha dos prótons da borracha natural é mais parecida com a de um espectro de líquido do que de sólido. Nos dias atuais a RMN é vastamente aplicada no estudo de polímeros, já que fornece informações não somente estruturais, mas de heterogeneidade, dinâmica, determinação da massa molecular entre os *cross-links*, efeito dos enchimentos na estrutura, etc.

O fenômeno de RMN só é possível em núcleos que tenham um número quântico de spin nuclear diferente de zero ($I \neq 0$) e para aqueles átomos que possuem número ímpar de prótons e/ou nêutrons. Tal desigualdade de carga e o movimento giratório do spin nuclear resulta em um pequeno campo magnético que tem associado a ele, um momento angular que gera um momento magnético μ . Este momento magnético pode ser descrito em termos do número de spin I , que assume $2I+1$ orientações^{69,72}.

Considerando aqueles casos em que o núcleo magnético tem número quântico de spin nuclear $I=1/2$, pode-se fazer a seguinte consideração: quando submetidos a um campo magnético externo (B_0), os núcleos magnéticos se alinham contra ou a favor do B_0 , levando a formação de dois estados de energia dados por $-1/2$ e $+1/2$. Como os núcleos estão girando e tem um momento angular, o torque exercido pelo campo magnético resulta em um movimento circular chamado de precessão. A velocidade angular (ω) referentes a esse movimento de precessão tem uma frequência associada ($\omega=2\pi\nu$) e é proporcional ao B_0 de acordo com a equação 1:

$$\nu_0 = -\gamma B_0 / 2\pi$$

Equação 1

em que ν_0 é a frequência de precessão (frequência de Larmor) em hertz, γ é a constante magnetogírica ($\gamma = \mu/L$, em que L =momento angular) e B_0 é o campo magnético externo. A diferença de energia entre dois estados de energia ($-1/2$ e $+1/2$) é dada por:

$$\Delta E = h\nu_0 = h\gamma B_0/2\pi \quad \text{Equação 2}$$

em que h é a constante de Plank. A FIGURA 8 mostra a representação dos dois estados de energia assumidos pelos spins nucleares.

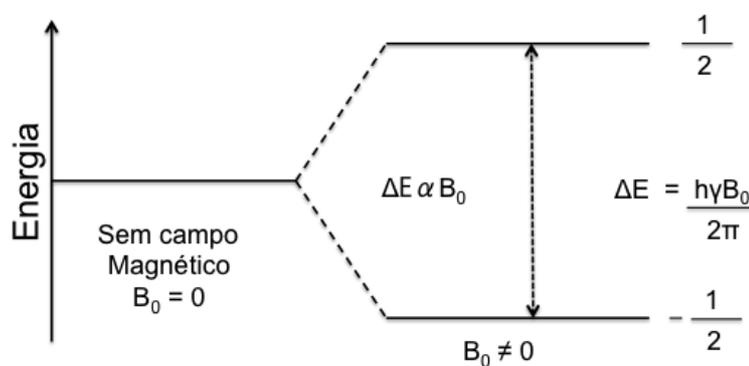


FIGURA 8 – Representação da distribuição dos níveis energéticos do fenômeno de RMN para um núcleo com número quântico de spin $I=1/2$.

Assim, a observação do sinal de RMN depende da constante magnetogírica e do campo magnético externo. O núcleo de hidrogênio tem alta sensibilidade, pois tem uma grande constante magnetogírica (42.58 MHz/T) e elevada abundância natural (mais de 99.99 %). O núcleo de carbono-13, que compõe majoritariamente a estrutura de substâncias de natureza orgânica, infelizmente não apresenta a sensibilidade do hidrogênio, uma vez que apresenta uma baixa abundância natural (1,1%) e uma baixa constante magnetogírica (10.7 MHz/T). Porém diversas estratégias foram desenvolvidas para que o núcleo de carbono-13 fosse detectado com mais facilidade. Deste modo, a versatilidade da RMN permitiu o desenvolvimento de tecnologias que permitem análises no estado líquido, sólido, de material heterogêneo (com fase líquida e sólida presentes na amostra), análises em baixo campo e por imagem.

1.4.1. A RMN no domínio do tempo (DT-RMN)

Nas últimas décadas, a RMN, de um modo geral, tem se tornado uma ferramenta indispensável para a comunidade científica devido a sua versatilidade no que diz respeito ao acesso a informações estruturais, sobre composição, de dinâmica, dentre outras. Uma vertente da RMN que tem sido bastante explorada é a RMN no domínio do tempo (DT-RMN), pois os instrumentos operam em campos magnéticos permanentes de baixa intensidade, tornando o equipamento barato e de fácil acesso. O baixo custo se deve principalmente pelo fato de que não é necessário o desenvolvimento de grande tecnologia para a construção dos magnetos, e nem mesmo existe a necessidade de realizar as dispendiosas recargas criogênicas, indispensáveis aos magnetos supercondutores. Esse fato diminui não só o custo de aquisição do equipamento, mas também o custo de manutenção.

A principal desvantagem desta técnica é sua menor sensibilidade e a baixa resolução. Porém, novos métodos e sequências de pulsos no âmbito da DT-RMN têm sido desenvolvidos para minimizar esses problemas e têm permitido estudar diferentes tipos de amostras, com foco na obtenção de parâmetros diferentes daqueles utilizados na RMN de alta resolução (deslocamento químico e constantes de acoplamento). Assim, para estudar a dinâmica das cadeias dos sistemas poliméricos e seus emaranhamentos, a relaxometria por RMN^{73,74}, e mais recentemente a espectroscopia de *multiple-quantum* (MQ), com a seleção da coerência do *double-quantum* (DQ), têm sido aplicadas^{75,76}.

Espectroscopia de multiple-quantum (MQ)

Na FIGURA 9 há uma representação da sequência de pulsos utilizada para a determinação das coerências de *double-quantum*(DQ). Como o DQ não é uma coerência diretamente detectada, inicialmente é necessária a criação da coerência de *single-quantum* (SQ) no tempo de excitação para, em seguida, realizar a conversão do SQ para DQ no tempo de reconversão⁷⁷. Em seguida, o DQ é selecionado com uma ciclagem de fases apropriada para a construção de curvas de intensidade, em que a amplitude do DQ é medida em função do tempo de excitação e contém informações do sistema de mobilidade restrita. Além disto, esta técnica utiliza uma normalização ponto-a-ponto de dois diferentes conjuntos amostrais

obtidos em experimentos consecutivos: o primeiro é a intensidade de decaimento de referência (I_{ref}), no qual se obtém a evolução de todas as transições de spins possíveis para o sistema e, portanto, de componentes desacoplados e os acoplados dipolarmente; já o segundo é a curva construída em função da intensidade das transições de duplo quantum (I_{DQ}). Ambos os conjuntos de dados evoluem em função de um período de evolução, T_{DQ} e diferem entre si somente pela ciclagem de fases do receptor (FIGURA 9).

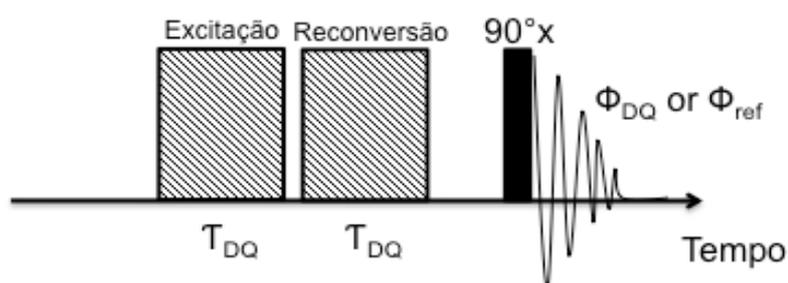


FIGURA 9 – Diagrama da sequência de pulsos MQ-RMN. Os esquemas de excitação e de reconversão do DQ são idênticas e consistem de dois blocos de pulsos de 90 e 180°, intercalados. As fases utilizadas no primeiro bloco são invertidas para o segundo para que ocorra a seleção da coerência do DQ.

Além disto, a consideração de defeitos através da aplicação da Equação 3, proposta por Chassé e colaboradores (2012)⁷⁸, permitiu a caracterização de diversos parâmetros que contribuem para a intensidade do duplo quantum (I_{DQ}) como as restrições de movimento oriundas das ligações cruzadas; restrições físicas causadas pelas proximidades com o enchimento bem como restrições químicas (ligações químicas) entre a cadeia polimérica e o material de enchimento, cálculo da massa molecular entre duas ligações cruzadas e, para o sinal de referência, I_{ref} , defeitos da rede polimérica, fração de cadeias poliméricas livres e solventes (sol). Na Equação 3, T_2 é a relaxação transversal, que também pode ser obtida pelo mesmo experimento.

$$I_{ref} - I_{DQ} = sol \times e^{\left(\frac{-T_{DQ}}{T_2}\right)} \quad \text{Equação 3}$$

Relaxometria por RMN

Na DT-RMN, diversos experimentos que empregam métodos para sondar as vias de relaxação dos spins⁷⁹ são utilizados, em que uma das técnicas mais recentes é a chamada *Magic Sandwich Eco* (MSE), que consiste na refocalização do decaimento livre da indução (FID, de *free induction decay*), dando origem a sequência FID-MSE⁷³. Assim, a utilização deste método possibilita a separação dos segmentos moleculares com mobilidade distinta, permitindo a identificação de mudanças na mobilidade molecular e, de certo modo, da existência de diferentes domínios em uma amostra heterogênea, dando inclusive informações sobre a composição desta amostra. Embora não seja o melhor método, o FID pode ser usado para obter informações sobre dinâmica de polímeros já que, longos decaimentos tipo FID correspondem a polímeros com alta mobilidade⁸⁰, e na RMN de alto campo esse comportamento pode ser acompanhado pela largura de linha do sinal. Contudo, as bobinas transmissora-receptora do sinal de RMN apresentam um tempo morto relativamente longo (da ordem de 15 a 20 μs para baixo campo e 5 μs para alto campo), os quais são usados para minimizar os artefatos gerados pelos intensos pulsos de radiofrequência. Esse comportamento inviabiliza o uso do FID para a análise do domínio mais rígido de um sistema polimérico, porque ele decai muito rápido e, portanto logo no início do FID. Assim, este tempo morto deixa de ser perdido pela introdução de um curto MSE, que irá refocalizar a parte inicial do FID, evitando a perda de sinal e possibilitando a análise de partes rígidas de um sistema. Na FIGURA 10 está apresentado o modo de obtenção do FID (FIG. 10a) e do FID com a prévia aplicação do MSE (FIG. 10b).

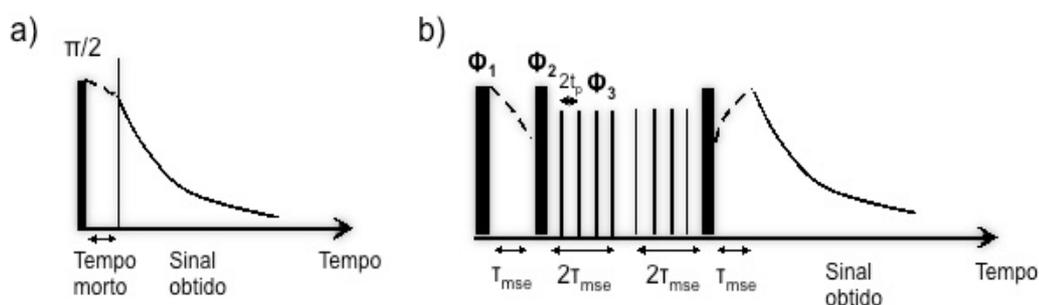


FIGURA 10 – Diagrama das sequencias de pulsos: a) FID e b) FID-MSE. No FID, após a aplicação do pulso de 90° o sinal (decaimento do FID) é adquirido. No FID-MSE, após o bloco do FID, um bloco MSE é realizado onde são aplicados pulsos de 180° consecutivos para a refocagem do sinal que relaxa mais rápido.

Em RMN de baixo campo, uma das sequências mais tradicionais é a Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)⁸¹, empregada para a determinação do tempo de relaxação transversal (T_2). Este parâmetro é extremamente sensível à mobilidade molecular e tem sido utilizado há muitos anos neste tipo de estudo. Essa sequência inicia com a aplicação de um pulso de 90° para que a magnetização seja levada a um plano de coordenadas girantes $x'y'$. Em seguida, são aplicados consecutivos pulsos de 180° , separados por um tempo 2τ e desse modo, todo o decaimento do sinal de RMN é adquirido sem a interferência da não homogeneidade de B_0 . A primeira versão desta sequência proposta por Carr & Purcell (1954)⁸¹ usa pulsos de 180° com a mesma fase do primeiro pulso de 90° , o que pode provocar a acumulação de erros devido à má calibração de pulsos. Posteriormente, Meiboom e Gill⁸², em 1966, propuseram a mudança das fases dos pulsos de refocagem (180°), criando a Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) (FIGURA 11).

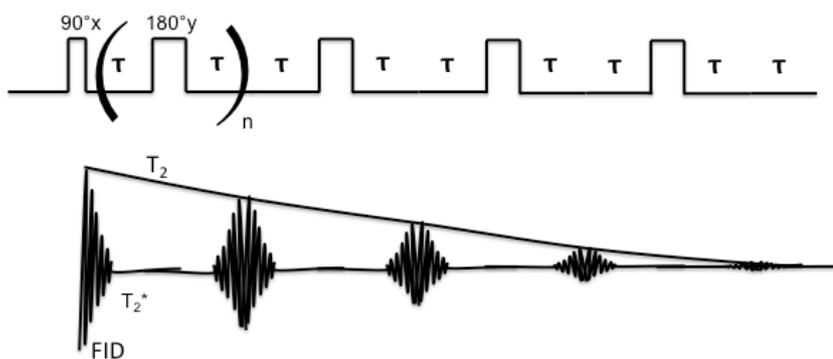


FIGURA 11 – Representação esquemática da CPMG. Nesta sequência, um pulso de 90° inicial gera a magnetização e em seguida, consecutivos pulsos de 180° são aplicados para que a relaxação decaia em função de T_2 .

Outro parâmetro sensível a mobilidade molecular é o tempo de relaxação longitudinal (T_1), o qual é tradicionalmente determinado pela sequência de pulsos chamada inversão-recuperação, que consiste na aplicação de blocos de $180^\circ - \tau - 90^\circ$ com τ variável. O pulso inicial de 180° inverte a magnetização que, durante o tempo τ , evolui em função do processo de relaxação longitudinal. No final, o pulso de 90° é aplicado para a leitura em que a amplitude do FID é diretamente proporcional ao valor da magnetização resultante do processo de relaxação T_1 .⁶⁹

Assim, em geral, os principais parâmetros relativos à RMN de baixo campo são a medida da intensidade dos sinais de eco de spin, a intensidade do

decaimento livre da indução (FID) e as medidas dos tempos de relaxação⁸³ longitudinal (T_1) e transversal (T_2), bem como as medidas de difusão molecular⁸⁴.

Mais recentemente, os dados de relaxação de amostras complexas são tratados através de programas que ajustam os dados de acordo com as componentes presentes no decaimento do sinal. Contudo, a determinação exata da quantidade de componentes em dados multi-exponenciais de RMN pode ser bastante complexo e duvidoso⁸⁵. Assim, para auxiliar na resolução e na extração de resultados de um sistema multicomponente, a abordagem numérica baseada na inversão de Laplace atualmente tem sido aplicada^{86,87} e será o método utilizado para auxiliar na interpretação dos dados do presente trabalho.

Outro método desenvolvido recentemente é a correlação dos tempos de relaxação T_1 e T_2 ^{88,89}. Tal técnica é análoga à RMN multidimensional em que os dados são obtidos em função de duas ou mais variáveis como tempo, por exemplo, permitindo que o sistema de spin evolua em função de diferentes mecanismos de relaxação. Contudo, a transformação destes dados requer a aplicação da inversão de Laplace multidimensional que foi aperfeiçoada por Song e colaboradores, (2002)⁸⁸. Na FIGURA 12, está apresentada a sequência de pulsos necessária para a obtenção dos dados^{88,90}.

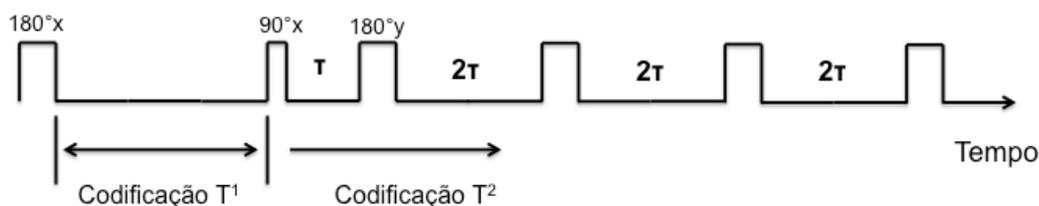


FIGURA 12 – Sequência de pulsos $T_1 \times T_2$. Nesta sequência um bloco inicial que consiste da aplicação de um pulso de 180° , seguido por um tempo no qual ocorre a evolução da magnetização em função de T_1 , é seguida por um bloco de CPMG onde um pulso de 90° inicial gera a magnetização e em seguida, consecutivos pulsos de 180° são aplicados para que a relaxação decaia em função de T_2 .

Nesta sequência, os dados de correlação são obtidos usando, inicialmente, um bloco de inversão-recuperação para a aquisição dos dados de relaxação longitudinal (T_1), seguido por um bloco de CPMG onde serão compilados os tempos de relaxação transversal (T_2). Em seguida, os dados serão tratados pela inversão multidimensional de Laplace para obtenção das correlações $T_1 \times T_2$. Esta

técnica é bastante utilizada no estudo de rochas para a determinação de porosidade⁹¹, elastômeros⁹⁰, no estudo de sementes⁹², em alimentos em geral⁹³ e etc. Deste modo, a RMN de baixo campo tem sido aplicada no controle de processos^{94,95}; controle de qualidade de frutas⁹⁶; caracterização de emulsões⁹⁷; caracterização porosidade em rochas⁹⁸; aplicado no estudo de solos⁹⁹, dentre outras.

Neste trabalho esta técnica será utilizada para estudar o efeito dos combustíveis na reticulação do material. Além disto, a determinação de coeficientes de difusão de moléculas aprisionadas em diferentes ambientes químicos pode ser especialmente útil na obtenção de informações sobre o ambiente molecular de suas vizinhanças¹⁰⁰, bem como proporcionar meios de corroborar os dados de $T_1 \times T_2$. Nesse sentido, métodos de compressão serão desenvolvidos para mostrar a difusão de solventes em borracha deformada¹⁰¹ e, além disto, será mostrado que o sinal do eco depende da densidade das ligações cruzadas presentes na borracha natural vulcanizada^{100,101}. Esses métodos são baseados na teoria do volume livre, em que o movimento molecular nos espaços livres acessíveis da borracha governa a difusão de pequenas moléculas nas matrizes poliméricas.

1.4.2. A RMN no estado sólido (ES-RMN)

Amostras em soluções homogêneas, em que o tombamento molecular (difusão translacional combinada com movimentos rotacionais) é randômico, tem como resultado uma média das várias orientações espaciais possíveis e apresentam espectros com linhas bastante finas e, portanto, com alta resolução. Amostras no estado sólido, no entanto, ou mesmo amostras heterogêneas de baixa mobilidade, apresentam alguns problemas por conta das várias orientações espaciais possíveis das moléculas, as quais resultam em diferentes interações com o campo magnético externo, sendo difícil se obter uma média dessas interações, tal como acontece em solução¹⁰². Em uma amostra no estado sólido, as moléculas estão numa condição de alta rigidez. Dessa forma as duas principais interações passam a ser importantes: o acoplamento dipolar entre os spins nucleares, que surge em função da interação entre os campos magnéticos gerados individualmente pelos núcleos próximos espacialmente, e também o deslocamento químico anisotrópico, resultado das

diferentes orientações das moléculas com relação ao campo magnético externo. Essas duas interações são responsáveis por um grande alargamento dos sinais.

O acoplamento entre os spins pode ser de suas formas: o escalar e o dipolar. O acoplamento escalar se propaga através das ligações químicas, mediado pelos elétrons e resulta no desdobramento dos sinais em multipletos, os quais fornecem informações muito precisas sobre a estrutura molecular. Mas no caso da ES-RMN a interação dipolar é muito mais intensa do que o acoplamento escalar e, portanto, este último é praticamente desprezível.

O acoplamento dipolar é o acoplamento entre os núcleos magnéticos através do espaço. É uma interação extremamente forte e depende, principalmente, da distância entre os dois núcleos que interagem, das constantes magnetogíricas e do ângulo entre o vetor internuclear e B_0 . O Hamiltoniano H para o acoplamento dipolar é dado pela equação 4¹⁰³ :

$$H_{IS} = - \hbar (\mu_0/4\pi) 1/r^3 \gamma_I \gamma_S (3 \cos^2 \theta - 1) I_z S_z \quad \text{Equação 4}$$

Em que I e S são dois spins qualquer, D é o tensor de acoplamento dipolar (dado por $D = \hbar (\mu_0/4\pi) 1/r^3 \gamma_I \gamma_S$) e θ é o ângulo entre o vetor internuclear e o B_0 . O tensor de acoplamento dipolar D (em outras palavras, a constante de acoplamento dipolar) é dado pela equação 5 onde, \hbar é constante de Plank dividida por 2π , μ_0 é permeabilidade magnética, γ_I e γ_S são as constantes magnetogíricas dos núcleos I e S respectivamente e r é a distância internuclear:

$$D = \hbar (\mu_0/4\pi) 1/r^3 \gamma_I \gamma_S \quad \text{Equação 5}$$

Isto significa que, a magnitude da interação dipolar será maior quando a distância internuclear for pequena e os núcleos envolvidos na interação apresentem altas razões magnetogíricas. No entanto, ela será nula para certas orientações do vetor internuclear de dois núcleos de spins I e S , ou seja, quando o termo $3\cos^2\theta - 1 = 0$ e portanto com um ângulo de $54,74^\circ$, o qual é chamado ângulo mágico. Mas como cada molécula tem uma orientação diferente com relação a B_0 , esse termo nunca será anulado, surgindo o problema da anisotropia de deslocamento químico, que ocorre por conta das diferentes maneiras que as moléculas interagem com campo magnético externo.

Assim, o deslocamento químico anisotrópico é outro fator que causa alargamentos das linhas de RMN. Os elétrons que giram em torno do núcleo também são afetados pelo campo magnético B_0 , gerando um campo magnético secundário. Este campo secundário, que pode ser a favor ou contra o campo principal B_0 , e contribui para que o campo magnético total sentido pelo núcleo seja diferente e tenha uma grande influência na mudança da frequência de precessão do núcleo. Esta mudança na frequência é representada pelo deslocamento químico anisotrópico (σ), o qual é dependente da orientação do vetor internuclear com B_0 , sendo dados pelos σ_{11} , σ_{22} e σ_{33} . Assim, cada diferente orientação molecular implica em diferentes posições em relação ao eixo principal B_0 , gerando vários deslocamentos químicos associados. Desta forma, o espectro gerado, comumente chamado de “espectro de pó” (FIGURA 13), terá linhas relativas às diferentes orientações moleculares, resultando numa série de frequências que, se unidas, formam um só sinal alargado. Uma maneira de eliminar o problema do deslocamento químico anisotrópico é girar o rotor contendo a amostra, numa rotação que supere a largura desta linha (ou a maior constante de acoplamento dipolar), a qual irá depender da intensidade do campo magnético B_0 . Por exemplo, num espectro de carbono-13 obtido num equipamento operando com um B_0 de 9,4T, a rotação ótima pode ser da ordem da largura da janela espectral (em torno de 20 kHz). Portanto, campos mais elevados resultam numa maior anisotropia de deslocamento químico e requerem rotações mais elevadas. Essas interações e requisitos para minimizá-las são os principais motivos que fazem com que o núcleo de hidrogênio seja tão pouco estudado no estado sólido, pois as constantes de acoplamento dipolar homonuclear D_H são excessivamente altas, sendo difíceis de serem superadas. Dessa forma, o uso da rotação da amostra em torno do ângulo mágico torna possível eliminar e/ou minimizar os efeitos dos acoplamentos dipolares e da anisotropia do deslocamento químico dos sinais.

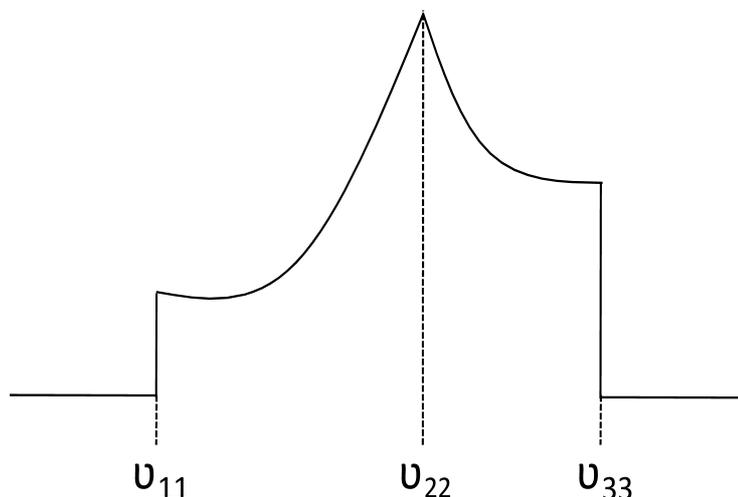


FIGURA 13 – Espectro de pó representado diferentes orientações que o núcleo pode assumir em relação ao eixo principal.

Hoje em dia, as sondas alcançam velocidades de giro entre 30-100 KHz, possibilitando a remoção dos acoplamentos dipolares homo e heteronucleares da ordem de 20-50 KHz, somente com o giro em torno do ângulo mágico¹⁰³. Contudo, para velocidades de giro muito menores que a largura de linha do acoplamento dipolar, o giro em torno do ângulo mágico tem pouco efeito. Deste modo, utiliza-se o desacoplamento homonuclear de alta potência que busca reduzir o efeito do acoplamento ^1H - ^1H no espectro de carbono-13. Tal fato é alcançado pela aplicação de um pulso de radiofrequência (rf) contínuo, na frequência de Larmor do hidrogênio, causando sucessivas transições dos spins dos prótons entre seus estados de maior e menor energia, removendo assim o excesso populacional.

Além disto, diversos progressos no desenvolvimento de magnetos mais sensíveis bem como de sequência de pulsos induzem ganhos de sensibilidade para ES-RMN. Neste sentido, a polarização cruzada foi proposta com o intuito de reduzir os problemas relacionados com baixa abundância natural de núcleos raros. Neste processo a magnetização flui de núcleos altamente polarizados para núcleos com polarização inferior, quando ambos são colocados em contato. Este processo é semelhante ao fluxo de calor de um objeto quente para um frio. Neste caso, a troca de polarização deve ocorrer com a aplicação de um campo de radiofrequência contínuo no canal do núcleo I de tal maneira que o produto da frequência de ressonância do spin I (ω_I) e de sua constante magnetogírica (γ_I) se iguale ao produto frequência de ressonância do spin S (ω_S) por sua constante magnetogírica (γ_S),

permitindo o fluxo energético entre ambos os núcleos, alcançando assim a chamada condição de Hartmann-Hahn, descrita de acordo com a equação 6.

$$\gamma_I \omega_I = \gamma_S \omega_S \quad \text{Equação 6}$$

Tal mecanismo é baseado nas interações dipolares heteronucleares que são dependentes das distâncias internucleares e a mobilidade das moléculas envolvidas. Assim, a combinação do giro no ângulo mágico com o desacoplamento de alta potência e polarização cruzada possibilita a obtenção de espectros no estado sólido com maior rapidez, de núcleos de baixa abundância natural, tais como ^{13}C , ^{15}N , e ^{29}Si , com sensibilidade e resolução satisfatória.

1.4.3. A RMN em multifases (CMP – Comprehensive Multi Phase)

Hoje em dia, sistemas complexos, compostos de diversas fases são usualmente estudados de acordo com as suas fases individuais, necessitando para isso, a utilização de procedimentos laboriosos para extrair os componentes de interesse e para separar as fases. No entanto, esta abordagem pode remover informações essenciais sobre a interface entre as fases, bem como aspectos químicos e físicos. A RMN, de modo geral, tem o seu desenvolvimento baseado em duas vertentes principais, uma lidando com o estado líquido, enquanto que outra, com o estado sólido. Em 2005, SCHNELL¹⁰⁴ sugere que a superação das barreiras entre as fases, pela RMN, é de suma importância para os avanços da química supramolecular e biomoleculares.

Avanços tecnológicos já têm aparecido de maneira muito promissora, como é o caso de sondas configuradas com o giro no ângulo mágico, gradiente ao longo do eixo-z e que possuem canal de *lock*, chamadas *High Resolution Magic Angle Spinning* (HR-MAS). Tal tecnologia proporciona a obtenção de espectros de alta resolução possibilitando estudos conjuntos de materiais semi-sólidos (gel), altamente viscosos e líquidos anisotrópicos, conduzindo assim aplicações em diversas áreas^{105,106,107,108,109}. Contudo, ainda há limitações para a aplicação da HR-MAS como, por exemplo, a não observação de componentes no estado sólido, pois apenas espécies com certa mobilidade ou aquelas em contato com o sistema solvente empregado são observáveis¹¹⁰. Além disso, as sondas do tipo HR-MAS não

são configuradas de maneira a suportar os pulsos de alta potência empregados na RMN no estado sólido. Assim, mais recentemente, uma sonda híbrida abriu caminho para emprego da RMN no estudo e diferenciação de diversas fases coexistentes (líquidos, géis e sólidos), chamada de *Comprehensive Multi Phase (CMP-RMN)*¹¹¹

A recente tecnologia da sonda *CMP* permite o estudo simultâneo de todos os componentes presentes em todas as fases em uma amostra constituída de multifases. Esta sonda foi desenvolvida numa parceria entre o grupo do Professor André Simpson, da Universidade de Toronto, e a Bruker dos Estados Unidos. Uma sonda tradicional de RMN no estado sólido possui capacitores de alta potência capazes de gerar grandes bandas de excitação; são sondas com, geralmente, dois canais para permitir a transferência de polarização e o desacoplamento de alta potência aumentando assim, a sensibilidade e resolução; altas velocidades de giro no ângulo mágico e controladores de temperatura. Além disto, tais sondas não possuem canal de *lock* do solvente e bobinas de gradiente de campo pulsado, que permitem a aquisição de espectros com excelentes resoluções espectrais¹¹². Desse modo, a nova tecnologia inerente à *CMP* é obtida, aliando o design das sondas com o giro no ângulo mágico, amplificadores e capacitores de altas potências, canal de *lock*, bobinas de gradiente, além de ser totalmente ajustável (*tunning e matching*) às frequências dos núcleos. Esta tecnologia foi utilizada para estudar o efeito dos combustíveis nos elastômeros, permitindo a avaliação das fases separadamente bem como a interação entre elas.

A partir deste ponto, o trabalho será dividido em duas partes. Na primeira parte, serão apresentados a metodologia, resultados e discussões para os ensaios de RMN de alto campo e baixo campo, feitos somente com a borracha natural. Na segunda parte, serão apresentados a metodologia, resultados e discussões para as borrachas VNR, NBR, SBR e EPDM, realizados na Universidade de Toronto, no Canadá, com a utilização da nova tecnologia: a sonda *CMP*.

1.5 DESSORÇÃO POR *ELETRSPRAY* (DESI)

Durante a realização do CAPÍTULO 3, o qual foi desenvolvido na Universidade de Toronto (Toronto, Canadá), outras parcerias foram realizadas no intuito de obter um maior volume de informações que auxiliem no estudo do efeito dos combustíveis nos elastômeros. Desta forma, as amostras de várias borrachas

foram analisadas na Universidade de York (Toronto, Canadá), que conta com um equipamento para análises ambiente por espectrometria de massas, chamada DESI (Dessorção com Ionização por *eletrospray*).

Na espectrometria de massas, determinada forma de energia é aplicada na amostra para causar sua ionização para que ocorra a formação de íons livres em fase gasosa. Os agentes ionizantes utilizados dependem da forma com que amostra deve ser solubilizada em que há os que requerem a amostra em sua forma gasosa ou aqueles que causam dessorção em amostras sólidas ou líquidas.^{113,114} Contudo, os avanços tecnológicos têm possibilitado o desenvolvimento de diversos métodos de ionização. Na ionização por eletrospray (ESI) ocorre a formação de um *spray* eletrostático que gera minúsculas gotículas carregadas, a partir das quais os íons são liberados. O DESI é uma variante da ESI e tem como vantagem a ionização ambiente, ou seja, fora do espectrômetro de massas. Neste sentido, etapas de pré-tratamento são reduzidas em que pode-se realizar uma impressão digital da amostra em alguma superfície ou a análise pode ser realizada *in situ*, sem nenhum preparo.^{115,116} No DESI, a amostra recebe um jato de gotículas carregadas do solvente (*spray*), a alta velocidade, provocando a dessorção e ionização do analito, que migra para fase gasosa e segue para o analisador de massas.

Capítulo 2

VNR-RMN de

alto e baixo campo

2.1. OBJETIVOS

Neste capítulo os efeitos das misturas de diesel-biodiesel na borracha natural vulcanizada (VNR) serão avaliados com a RMN de alto campo no estado sólido e líquido, bem como a RMN no domínio do tempo. Nesta etapa do trabalho o objetivo foi verificar possíveis alterações estruturais que o biodiesel pode causar na estrutura dos elastômeros, quando ambos estão em contato, bem como o mecanismo das interações borracha-biodiesel. Dessa forma essa abordagem pode auxiliar na obtenção de informações que sejam aplicadas nas pesquisas em torno do desenvolvimento de materiais mais compatíveis com o biodiesel.

2.2. METODOLOGIAS

2.2.1. Obtenção das amostras

Os corpos de prova da borracha natural (VNR) são comerciais, fornecidos em forma de “gravata” (FIGURA 14).



FIGURA 14 – Borracha comercial fornecida (esquerda) e corte (direita) inserido nos balões para a realização dos ensaios de exposição.

O diesel S50, o biodiesel de soja e a VNR foram cedidos pelo CCDM (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais - UFSCar). Na TABELA 1, estão apresentados os ensaios realizados para a certificação do diesel S50 e, na TABELA 2, os ensaios realizados para a certificação do biodiesel de soja. Tais análises foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais.

TABELA 1 – Caracterização do diesel S50.

Ensaio	Resultado	Limites	Método	Unidade
Aspecto	LII	LII	Visual	-
Cor	SEM	Entre incolor e amarelo	Visual	-
Teor de água (Karl Ficher)	33	200 (Máx.)	ASTM D 6304	mg/Kg
Teor de enxofre	8	50 (Máx.)	ABNT NBR 14533	mg/Kg
Teor de Biodiesel	0,0	± 0,5	BS EM 14078	% v/v
Massa específica a 20°C.	842,7	820 a 850	ABNT NBR 14065	Kg/m ³
Ponto de fulgor	65,8	38,0	ABNT NBR 14598	°C
Corrosividade na lâmina de cobre (3h a 50°C)	0	1 (Máx.)	ABNT NBR 14359	-

LII – Límpido e isento de impurezas.

TABELA 2 – Caracterização do biodiesel de soja.

Ensaio	Resultado	Limite	Unidade	Método
Aspecto	LII	LII	-	Visual
Massa específica a 20°C	880	850 a 900	Kg/m ³	ASTM D-1298
Viscosidade cinemática a 40°C	4,3	3,0 a 6,0	mm ² /s	ASTM D-445
Teor de água	181	Máx. 380	mg/Kg	ASTM D-6304
Contaminação total	20,9	Máx. 24	mg/Kg	EM 12662
Ponto de fulgor	139	Mín. 100	°C	ASTM D-4530
Teor de éster	96,6	Máx. 0,05	% m/m	EN 14103
Resíduo de carbono	0,03	Máx. 0,02	% m/m	ASTM D-4530
Corrosividade ao cobre (3h a 50°C)	1	1	-	ASTM D-130
Índice de acidez	0,43	Máx. 0,5	Mg KOH/g	ASTM D-664
Glicerol livre	0,016	Máx. 0,02	% m/m	ASTM D-6584
Glicerol total	0,244	Máx. 0,25	% m/m	ASTM D-6584
Monoacilglicerol	0,688	Máx. 0,80	% m/m	ASTM D-6584
Diacilglicerol	0,198	Máx. 0,20	% m/m	ASTM D-6584
Triacilglicerol	0,1967	Máx. 0,20	% m/m	ASTM D-6584
Metanol	0,06	Máx. 0,20	% m/m	BS EN 14110
Estabilidade a oxidação	6,1	Mín. 6		BS EN 14112

LII – Límpido e isento de impurezas.

As borrachas foram imersas em 70 mL das diferentes misturas de diesel:biodiesel (FIGURA 15 a), a 343 K (70°C) e com diferentes tempos de exposição, como mostrado na FIGURA 15 b. A notação utilizada para designar a mistura é **DBX**, em que D: Diesel; B: Biodiesel e X: porcentagem do biodiesel na mistura; por exemplo, o DB0 se refere a 100% de diesel, ou seja, 0% de biodiesel na mistura. Para os corpos de prova dos elastômeros, foi utilizada a nomenclatura **VNRX.Y**, em que **VNR**: borracha VNR vulcanizada; **X**: diz respeito à porcentagem de biodiesel em diesel e **Y**, o tempo de exposição da borracha nas misturas, em dias.

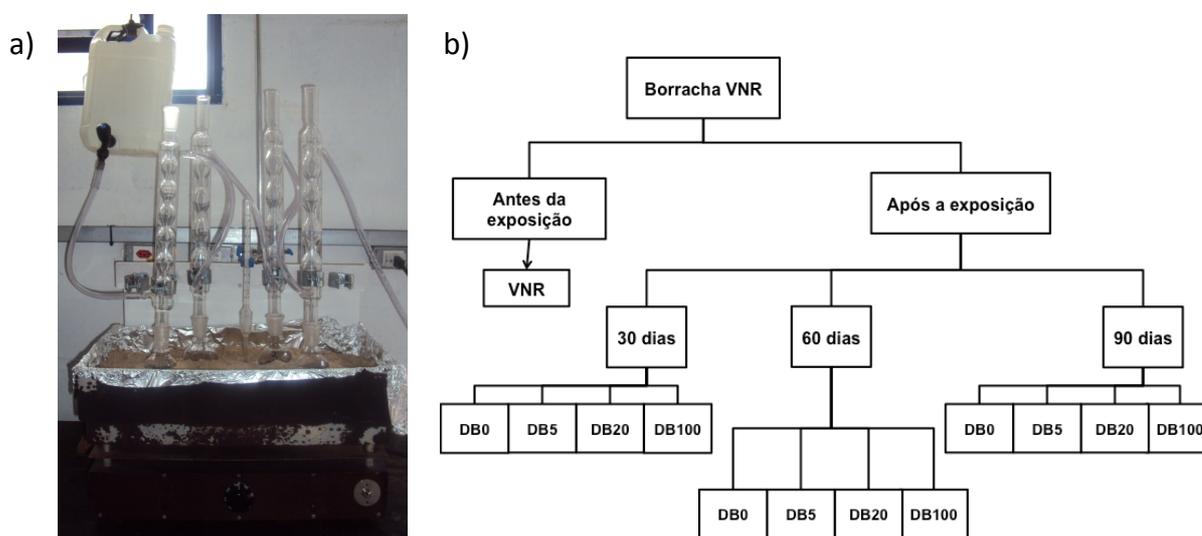


FIGURA 15 – a) Sistema de refluxo montado para a realização dos experimentos de exposição; b) Fluxograma demonstrando os tratamentos as condições de exposição da VNR às misturas de diesel:biodiesel.

Desse modo, foram obtidos os corpos de prova das borrachas e alíquotas das misturas após os períodos de exposição designados. As análises propriamente ditas, foram realizadas de acordo com a necessidade de modo que, em alguns experimentos, os dados não foram obtidos para 60 dias, por exemplo. Após a retirada dos corpos de prova, o excesso dos combustíveis foi removido e os corpos de prova guardados para posteriores análises.

2.2.2. Análises

Borrachas

As amostras das borrachas e misturas dos combustíveis foram analisadas por RMN no domínio do tempo (DT-RMN) e por RMN de alta resolução (alto campo) no estado sólido (ES-RMN). Para a RMN no domínio do tempo, foi utilizado um espectrômetro Bruker mq20 de 20 MHz para a frequência do ^1H , acoplado a um sistema controlador de temperatura BVT-3000 cuja temperatura de trabalho foi de 313 K, com a calibração dos pulsos para cada caso e tempo morto de bobina de aproximadamente 11 μs . As amostras foram cortadas em pequenos pedaços e colocadas em tubos de RMN de 9 mm para executar medidas estáticas de MQ (*multiple-quantum*), de FID-MSE, CPMG e medidas bidimensionais de correlação dos tempos de relaxação T_1 e T_2 .

Os experimentos de MQ foram adquiridos com 512 transientes para a amostra VNR100.90 e com 32 transientes para as demais. Os decaimentos de FID-MSE foram obtidos com o tempo entre os pulsos de 2,5 μs e ecos de 100 μs . A CPMG foi utilizada para avaliar o inchamento instantâneo das borrachas bem como o inchamento prolongado. Para o inchamento instantâneo foram obtidos 100 decaimentos consecutivos de CPMG com um intervalo de 1 minuto entre eles. Para cada um dos experimentos foram obtidos 3000 ecos separados por um tempo de eco de 25 μs . Cada experimento foi separado por um tempo de 2 segundos e com a acumulação de 16 transientes. Para avaliação do inchamento a longo prazo, a VNR antes da exposição foi coletada com 64 transientes, com tempo de espera entre os pulsos de 2s, 5000 ecos separados por um tempo de eco (τ) de 20 μs . Após a exposição, foram utilizados 25000 ecos e um $\tau=50 \mu\text{s}$.

Para os experimentos bidimensionais de correlação de $T_1 \times T_2$ foi utilizada a sequência de pulsos de inversão-recuperação com 36 tempos de recuperação espaçados com uma relação logarítmica de 10 ms a 10 s, seguida por uma CPMG, em que os ecos foram obtidos com um espaçamento de 40 μs em um total de 1000 ecos, 2s de tempo de espera entre os pulsos e 8 transientes.

Para os experimentos de alta resolução, foi utilizado um equipamento Bruker Avance III utilizando um magneto Oxford de 9,4T (400 MHz para o ^1H) equipado com uma sonda de sólidos de dois canais ($^1\text{H}/\text{X}$) com giro em torno do

ângulo mágico para rotores 4 mm de diâmetro interno. Foi realizado o experimento SPE (*single pulse excitation*) com aproximadamente 80 mg de amostra em um rotor de zircônia de 80 μL , sob um giro de 7KHz e 296K de temperatura. O SPE ^{13}C foi adquirido com 256 scans, d_1 de 15 s e ambos utilizando o adamantano como referência externa (38.5 ppm para o sinal relativo ao grupo CH_2). O experimento de ^{13}C CPTOSS, utilizado para a supressão de bandas laterais, foi obtido com 2048 transientes, um intervalo entre pulsos de 3s e um tempo de contato de 3 ms. O desacoplamento de alta potência foi feito com um campo de 72 kHz, utilizando TPPM (*two pulse phase modulated*) como programa de desacoplamento. A condição de Hartman-Hahn foi otimizada com um campo de 72 kHz no canal do hidrogênio. Para o experimento CPTOSS foi utilizada uma rotação de 5KHz.

Para processar os dados de RMN no domínio do tempo do ^1H MQ foi realizada a regularização Tikhonov, empregando o *ftikreg2.01* (CHASSÉ et al, 2011)⁷⁸ e o Origin 8.0. Para processar os dados de CPMG e 2D T_1 - T_2 , foi empregada a transformada inversa de Laplace, cuja aplicação foi desenvolvida por VENKATARAMANAN e colaboradores (2002)^{88,117} e inserida no MatLab pelo Dr. André Alves de Souza da Schlumberger, que nos auxiliou no processamento dos dados. Para processar os dados de alto campo, foi utilizado o software TopSpin 3.0 (Bruker GmbH).

Biodiesel

Para a análise de combustível no estado líquido foi utilizado um equipamento Bruker Avance III operando com um magneto Oxford de 9,4T (400 MHz para o ^1H) e equipado com uma sonda de RMN multinuclear direta de 10 milímetros de diâmetro interno. O experimento unidimensional de ^{13}C desacoplado foi adquirido com 256 transientes, 1s de tempo de aplicação entre os pulsos e o tetrametilsilano como referência interna.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a exposição às misturas de combustíveis, os elastômeros avaliados têm suas propriedades originais alteradas pelo contato com as misturas preparadas. A simples inspeção visual dos materiais (FIGURA 16) mostra o aumento significativo volume dos corpos de prova ao término dos ensaios.



FIGURA 16 – Corpo de prova da amostra de borracha natural: antes (esquerda) e após a exposição (direita) à mistura de combustíveis DB20.

2.3.1. ^1H DQ RMN

A RMN no Domínio do Tempo (TD-RMN) tornou-se um importante método para caracterização estrutural e de dinâmica molecular de materiais poliméricos^{90,118}. Usando métodos que visam observar os tempos de relaxação transversal^{21,79}, como o FID com posterior aplicação do *Magic Sandwich Echo* que reorienta a magnetização (MSE-FID)⁷³ e a técnica de Carr-Purcel-Meiboom-Gil (CPMG)⁹⁰, é possível distinguir os sinais provenientes de segmentos moleculares com mobilidades distintas. Dessa maneira é possível identificar modificações na mobilidade molecular e, em certa extensão, a composição de diferentes partes da amostra multicomponente. No entanto, o conhecimento sobre as mudanças na estrutura da rede elastomérica é essencial. Para isso, o método chamado de ^1H MQ-NMR que é uma maneira versátil e robusta de estimar, por exemplo, os acoplamentos dipolares residuais de H-H (D_{res})^{119,120} e sua distribuição nos elastômeros^{66,118,120}, os quais estão associados a processos de reticulação da rede. Portanto este método foi usado neste trabalho para avaliar o efeito das misturas de combustível sobre a borracha comercial VNR. Os experimentos de TD-RMN ^1H MQ

resultam na obtenção de decaimentos do sinal em função do tempo de evolução das coerências e fornecem dois tipos de informações: a intensidade referência (I_{ref}) e a intensidade da magnetização que evolui em função do DQ (I_{DQ}), como mostrado na FIGURA 17.

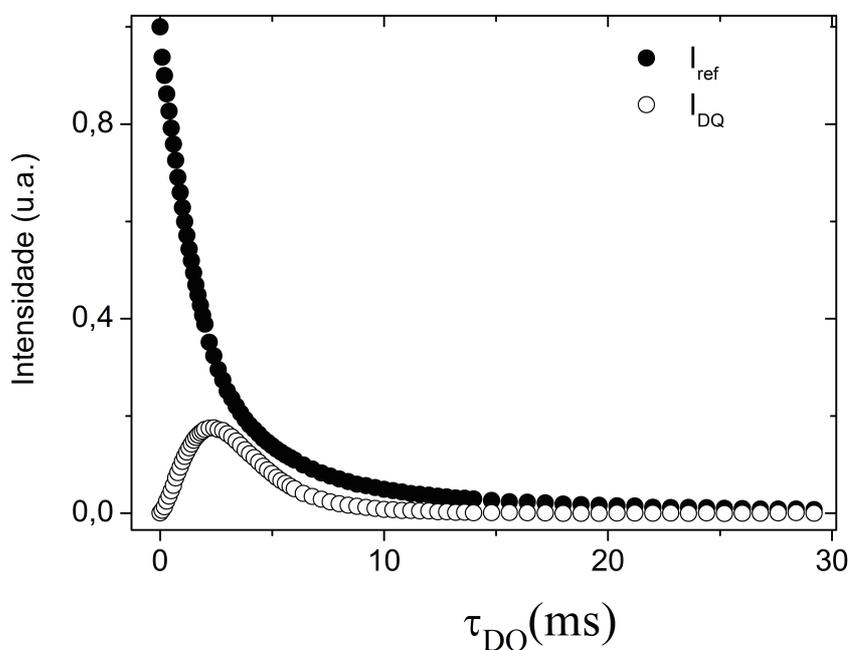


FIGURA 17 – Decaimentos em função do tempo de evolução (τ_{DQ}) das coerências de duplo quantum (I_{DQ}) e de todas as coerências do sistema (I_{ref}) para a VNR antes da exposição às misturas de combustíveis.

O decaimento do sinal de referência (I_{ref}) contém informação sobre a evolução de todas as transições do sistema e, portanto, de componentes desacoplados e os acoplados dipolarmente. Estas informações podem ser correlacionados com “defeitos” da rede elastomérica, fração de cadeias de polímeros solúveis (SOL) e solventes. A amplitude do DQ (I_{DQ}) é medida em função do tempo de excitação/evolução do DQ e contém informações do sistema de mobilidade restrita como restrições decorrentes de ligações cruzadas; cadeias entrelaçadas próximas ao enchimento (restrição física), bem como ligações químicas entre enchimento e polímero (restrições químicas).^{66,78,118}

Na FIGURA 18 estão apresentados os decaimentos para o elastômero antes e após a exposição por 8 horas em biodiesel (VNR100.8h) e por 30 dias em diesel (VNR0.30) e em biodiesel (VNR100.30). Pode-se verificar que a amostra com oito horas de exposição ao biodiesel (VNR100.8h) tem comportamento semelhante

às amostras com 30 dias de exposição. Este aspecto representa a capacidade de penetração do solvente na matriz polimérica (inchamento), que se inicia já nas primeiras horas e se mantém por 30 dias, da mesma forma, independente da natureza do combustível.

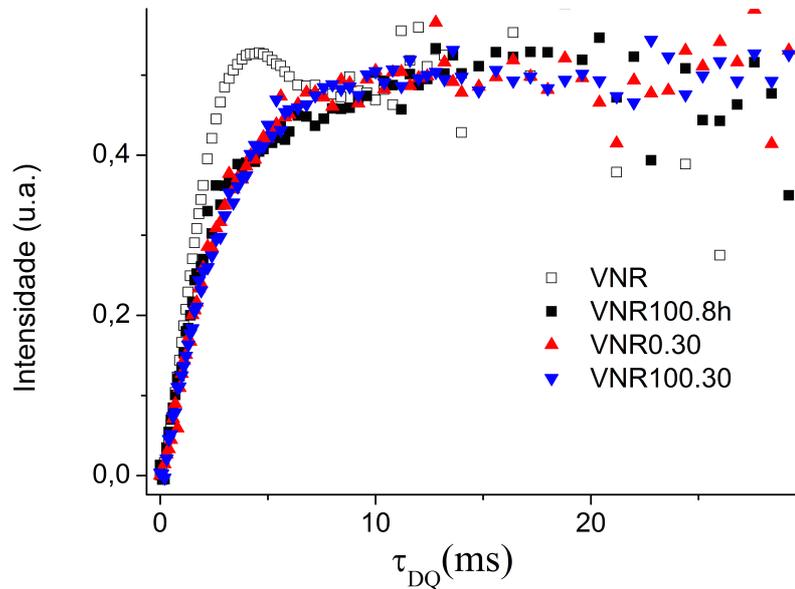


FIGURA 18 – Decaimentos em função do tempo de evolução (τ_{DQ}) das coerências de duplo quantum (I_{DQ}) para a VNR antes e após o contato por 8 horas em biodiesel (VNR100.8h) e por 30 dias em diesel (VNR0.30) e biodiesel (VNR100.30).

Na FIGURA 19 estão apresentados os decaimentos dos dois conjuntos de sinais: o da referência (I_{ref}) e o de evolução de duplo quantum (I_{DQ}) para a VNR antes e após a exposição nas diferentes misturas, por 30 e 90 dias. É possível observar que o tempo para a evolução das coerências (I_{ref}) aumenta em função do tempo de exposição e da quantidade de biodiesel na blenda (setas na FIG. 19) e, para da intensidade do sinal do DQ (I_{DQ}) a intensidade do DQ diminui também em função do tempo de exposição.

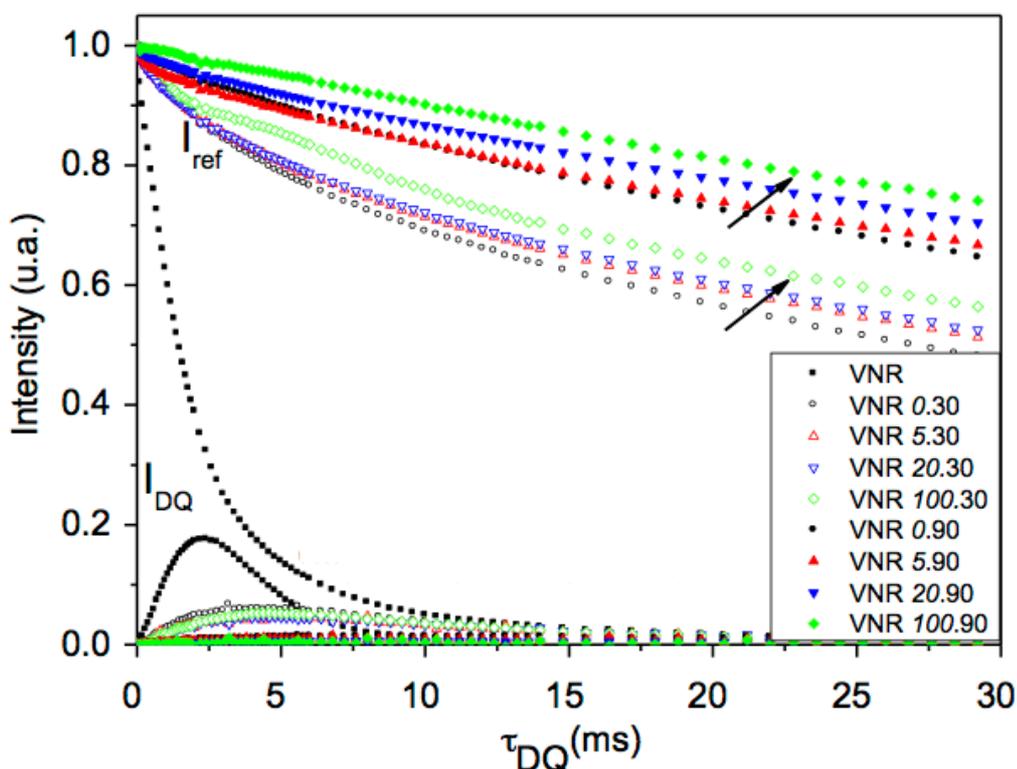


FIGURA 19 – Decaimentos em função do tempo de evolução (τ_{DQ}) das coerências de duplo quantum (I_{DQ}) e de todas as coerências do sistema (I_{ref}) para a VNR antes da exposição às misturas (■) e após a exposição por 30 (símbolos abertos) e por 90 dias (símbolos cheios).

Como exibido anteriormente, os elastômeros que foram expostos por 30 dias (símbolos abertos) apresentaram uma grande diferença quando comparado ao material não exposto (■). Tal efeito foi mais pronunciado quando a VNR foi exposta por 90 dias nas misturas de combustíveis (símbolos cheios). Este comportamento pode estar relacionado a dilatação da matriz polimérica devido a penetração do combustível (inchamento). Além disso, a I_{ref} também evidencia um aumento da mobilidade em função do teor de biodiesel, mostrado pelas setas da FIGURA 19. Tal fato ocorre devido a polaridade das moléculas de ésteres presentes no biodiesel que promoveram uma interação dipolo-dipolo com rede elastomérica⁴⁷. A dilatação das borrachas é a primeira alteração que ocorre na matriz polimérica, uma vez que as amostras que foram colocadas em contato com o biodiesel por um período de 8 horas (FIGURA 18) mostraram um comportamento semelhante daquelas expostas por 30 dias. A redução na intensidade dos sinais de I_{DQ} também ocorre em 30 e se estende para 90 dias. O aumento da mobilidade, representado

pelo I_{DQ} após um longo tempo de exposição está relacionado com a redução das interações entre as cadeias, causada pelo efeito mais invasivo do biodiesel. Ainda assim, foi possível identificar coerências de DQ nas amostras VNR0.90 e 20.90.

Para extrair informações mais detalhadas sobre a modo como os acoplamentos dipolares residuais estão distribuídos na VNR e como os combustíveis influem nesta distribuição, um ajuste dos dados proposto por Chassé e colaboradores (2012)¹¹⁸ foi realizado aplicando a equação 3, descrita anteriormente. A FIGURA 20 apresenta as curvas normalizadas (subtração ponto-por-ponto do I_{ref} com o I_{DQ}) de evolução do DQ, além dos ajustes médio obtidos para: a) 30 dias; b) 60 dias 3 c) 90 dias.

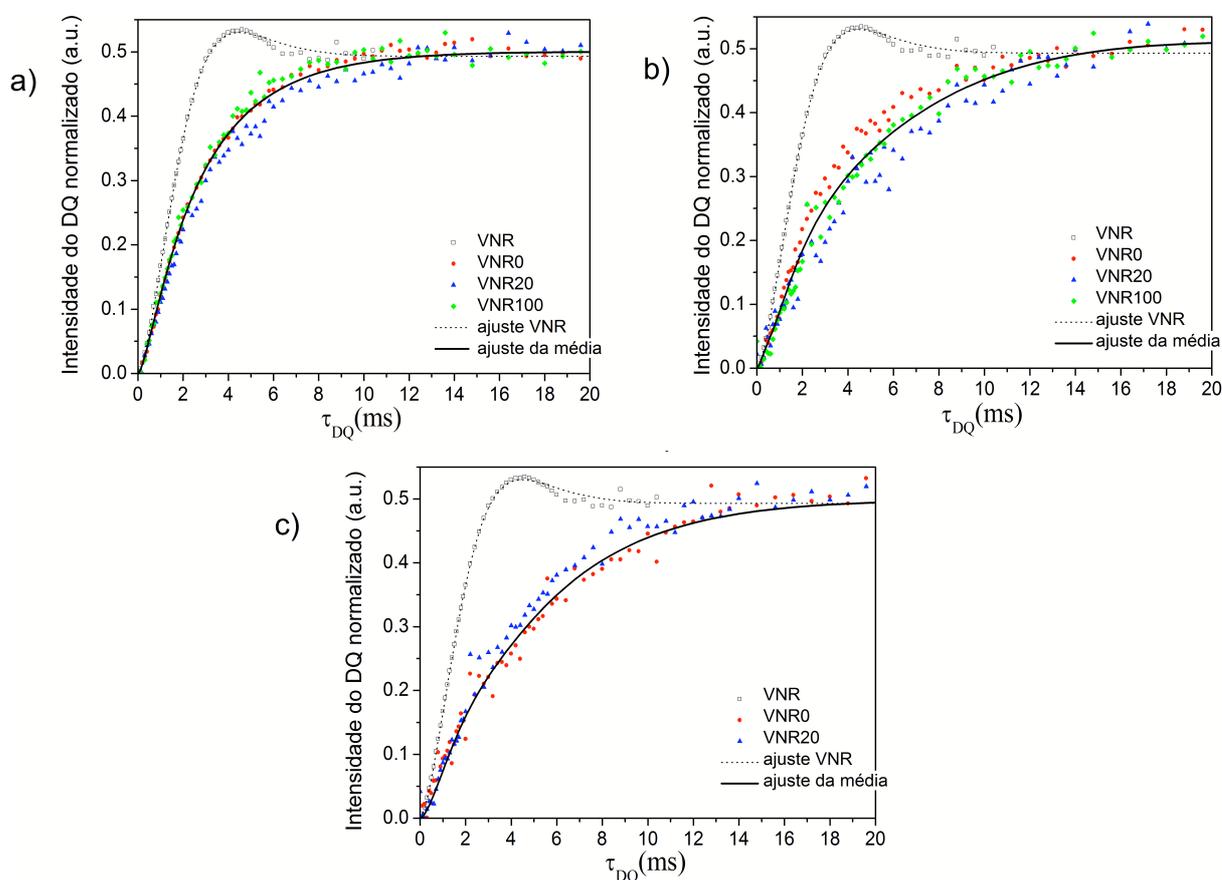


FIGURA 20 – Curvas de DQ normalizadas com o ajuste para a borracha natural antes do contato (VNR) e para a média dos elastômeros expostos por: a) 30 dias; b) 60 dias e c) 90 dias.

A expansão das cadeias da borracha levaram à diminuição dos acoplamentos dipolares residuais (RDC) médios com o tempo de exposição. A redução do RDC indica menor interação entre as cadeias poliméricas, que pode ser

correlacionada com um aumento de espaço entre as cadeias e, possivelmente, a quebra de ligações cruzadas. Os gráficos apresentados na FIGURA 20 indicam uma redução do RDC em função do tempo de exposição na mistura de combustíveis, quando comparado com a VNR não exposta (FIGURAS 20a, 20b e 20c). Este comportamento pode indicar uma diminuição da densidade de ligações cruzadas na VNR (aumento das distâncias entre as cadeias e possivelmente o rompimento das ligações cruzadas. Por outro lado, o conteúdo de biodiesel não apresentou influência na densidade das ligações cruzadas na VNR, quando se considera cada tempo de contato separadamente.

O ajuste realizado com a aplicação de procedimentos numéricos de inversão (regularização de Tikhonov) resultou em distribuições dos acoplamentos dipolares residuais para borracha antes da exposição (VNR) e após 30, 60 e 90 dias de exposição, respectivamente (FIGURA 21).

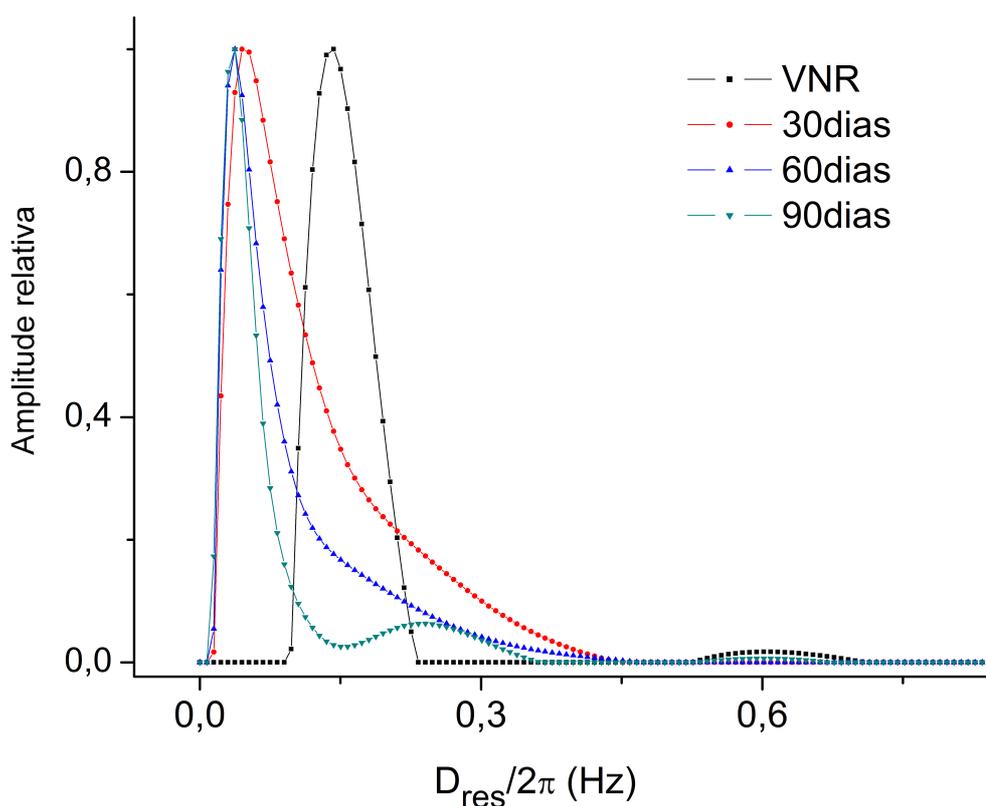


FIGURA 21. Distribuição dos acoplamentos dipolares residuais da borracha antes do contato (VNR) e após 30, 60 e 90 dias.

A borracha VNR não exposta apresentou duas distribuições homogêneas do RDC, uma em $0,14$ Hz e outra $0,57$ Hz (linha pontilhada), referentes

respectivamente às ligações cruzadas na matriz polimérica e às interações entre o enchimento (negro de fumo) e a interface da borracha. Quando as amostras foram expostas aos combustíveis, o RDC médio apresentou menor valor ($\sim 0,04$ kHz) e uma tendência de apresentar diversas componentes em valores mais elevados e, conseqüentemente, uma distribuição menos homogênea. As mudanças no perfil das distribuições de RDC na VNR em relação ao tempo de exposição nas misturas podem estar relacionadas com as interações do negro de fumo com a borracha já que a componente que sofre maiores modificações é a de maiores valores. Já é reportado que o negro de fumo interage não apenas fisicamente com a borracha através das interações de van der Waals, mas também quimicamente com a formação de ligações entre a borracha e os grupos funcionais existentes na superfície do negro de fumo^{1,121}. Desta forma, quando o processo de dilatação se inicia, o combustível (solvente) penetra no interior da matriz polimérica, onde se inicia a expansão osmótica entre as cadeias. No entanto, a interação negro de fumo-elastômero restringe a dilatação, evitando que a mistura de combustível atinja totalmente a superfície do negro de fumo, que deve estar coberta por uma camada interfacial de VNR imobilizada¹²¹.

Para a VNR100.90, não foi possível obter os dados, mesmo com a utilização de vários transientes (512). A ausência do RDC pode estar relacionada a total quebra de ligações cruzadas. Contudo, tal afirmação não pôde ser confirmada através da análise dos espectros de RMN de ^{13}C em alto campo, uma vez que se esperava mudança bastante perceptíveis nos espectro, o que não foi observado. Deste modo, a ausência do RDC pode ser explicada pelo processo de exsudação, no qual o material de enchimento da borracha (negro de fumo) migra para solução (combustíveis). Neste caso, o contínuo inchamento das cadeias ao longo do tempo aumenta o processo de relaxação das cadeias poliméricas (decaimento da I_{ref}), distanciamento entre as cadeias poliméricas, bem como a modificações na estrutura da borracha quando em presença do biodiesel, o que aumenta do espaço entre as cadeias da VNR, favorecendo o processo de exsudação. Portanto, a redução ou ausência de RDC pode estar relacionada com a formação de interstícios na borracha e, assim, causando a redução da densidade das ligações cruzadas.

2.3.2.FID-MSE

Para avaliar o processo de exsudação, foram obtidos FID's apenas da mistura de combustíveis (sem a borracha VNR) através da sequência de pulsos FID-MSE (*Magic Sandwich Echo*), para, desta forma, identificar fortes interações dipolo-dipolo homonucleares (RDC) nos combustíveis, as quais ocorrem nos primeiro 20 μ s de relaxação dos sinais. A FIGURA 22 apresenta os sinais adquiridos pelo FID-MSE do: DB0, DB20 e DB100.

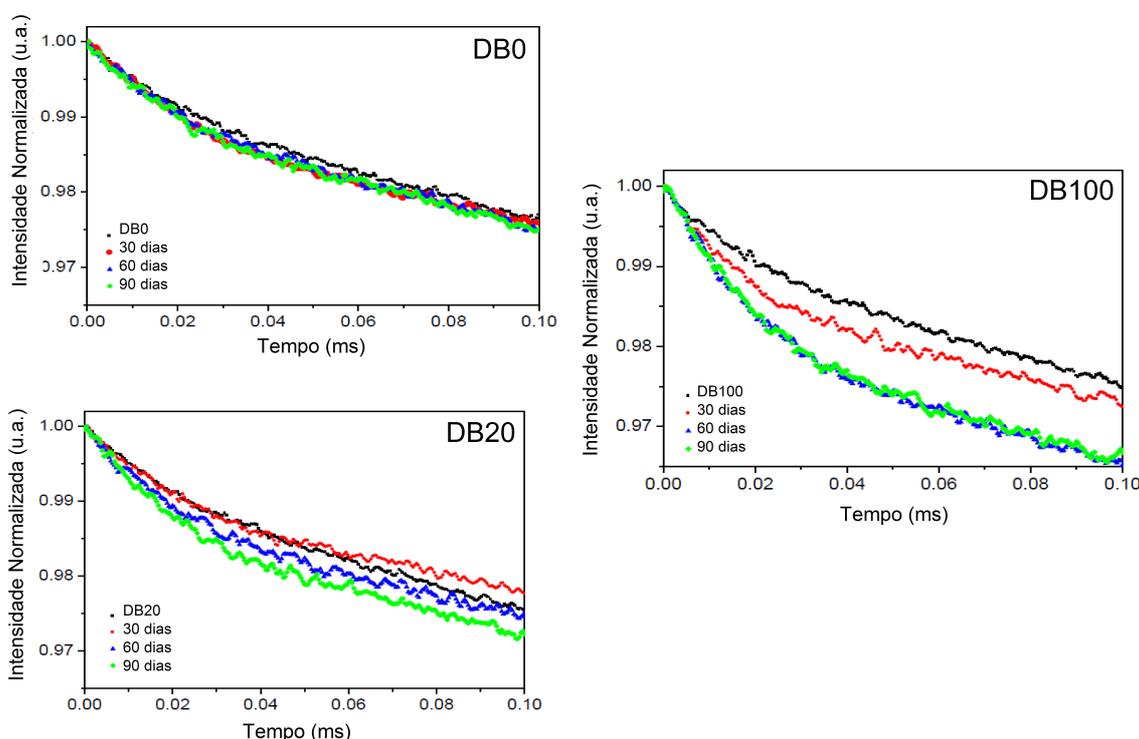


FIGURA 22. Decaimentos oriundos do FID-MSE DB0 (100% de diesel), DB20 (20% de biodiesel em diesel) e DB100 (100% de biodiesel).

Os sinais de FID-MSE obtidos para DB0 em todos os tempos de contato foram semelhantes ao DB0 não exposto a VNR, indicando a ausência de partículas rígidas no combustível. No entanto, para DB20 foi possível observar um decaimento mais rápido do sinal com 60 e 90 dias de contato. Em DB100, a taxa de decaimento do sinal foi ainda mais acentuada, indicando a presença de material sólido com fortes acoplamentos dipolares nos combustíveis, que aumenta com o aumento da quantidade de biodiesel na mistura. Estes resultados confirmam que o processo de exsudação ocorre através da passagem de partículas rígidas oriundas

dos elastômeros, para a fase líquida por causa da maior afinidade das partículas rígidas pelo biodiesel.

2.3.3. CPMG

A sequência CPMG é utilizada para a obtenção de informações sobre a dinâmica molecular de sistemas em diversas magnitudes e, desta forma, pode ser utilizada para a caracterização de substâncias de natureza orgânica, como é o caso de materiais poliméricos⁹⁰. Essas macromoléculas são possuidoras de um comportamento dinâmico bastante complexo, o qual se estende desde rearranjos locais muito rápidos a cadeias longas com movimentos muito lentos¹²². Regiões de movimento muito restrito não são comumente analisadas via CPMG, já que os RDC's diminuem consideravelmente o tempo de relaxação dos núcleos. Por outro lado, a CPMG fornece informações relacionadas a cadeias e componentes desacoplados de maneira bem confiável. Além disto, o desenvolvimento de ajustes matemáticos, como a inversão de Laplace,¹¹⁷ possibilitam análises mais compreensíveis de sistemas de maior complexidade como por exemplo, uma mistura com diferentes domínios de mobilidade, mesmo em materiais bastante heterogêneos. Tal procedimento baseia-se na aplicação de algoritmos de inversão que empregam ajustes multiexponenciais, os quais resultam em diferentes e "melhores" soluções, e que são representadas pelo parâmetro de regularização α ¹¹³. Este procedimento destaca melhor as informações relacionadas à dinâmica de polímeros do que uma análise monoexponencial simples, comumente utilizada. Deste modo, a CPMG, aliada à inversão de Laplace, foi aplicada para avaliar o efeito de diferentes misturas de combustível e períodos de exposição na dinâmica da borracha VNR, utilizando para tanto um $\alpha = 0,0103$, o qual foi escolhido com base em uma boa relação sinal-ruído.

A FIGURA 23 apresenta as distribuições do tempo de relaxação transversal (T_2) para a borracha VNR antes da exposição aos combustíveis e uma representação dos tipos de interações presentes (FIG. 23b).

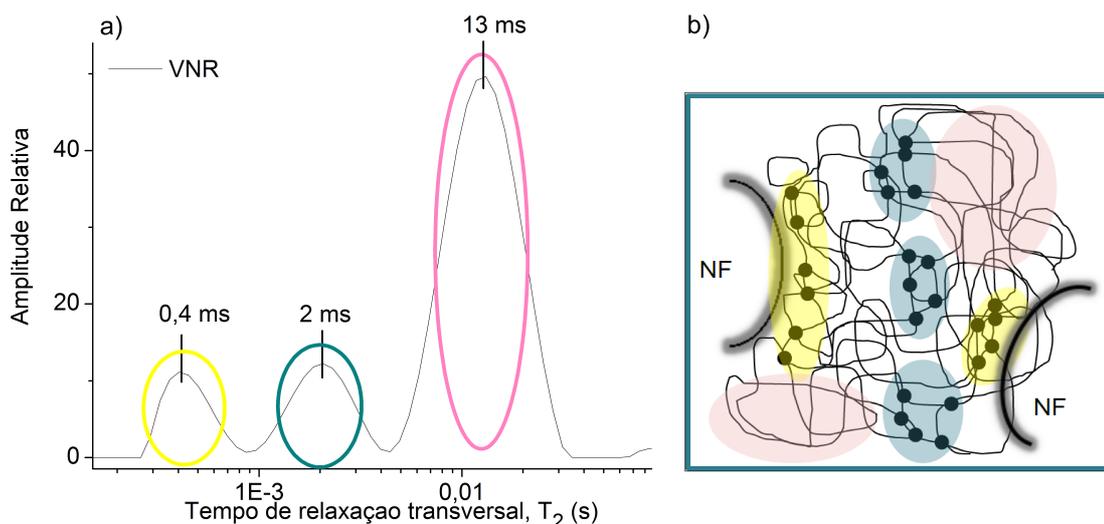


FIGURA 23 – a) Distribuições da relaxação transversal (T_2) na borracha VNR antes da exposição aos combustíveis. b) representação dos diferentes domínios de relaxação da VNR.

O perfil de T_2 da borracha VNR antes da exposição (FIG. 23) é constituído de três componentes, com T_2 aproximadamente em 0,4, 2,0 e 13,0 ms. A componente mais rápida, $T_2 \sim 0,4$ ms, corresponde ao domínio mais rígido que se refere à massa polimérica reticulada, localizada na vizinhança do negro de fumo, já que tal enchimento provoca um maior enrijecimento das cadeias que estão na interface negro de fumo-VNR¹²¹. Em seguida, o componente intermediário ($T_2 \sim 2,0$ ms) foi atribuído à massa de ligações cruzadas poliméricas que não interagiram com o material de enchimento. Finalmente, a componente mais longa da distribuição de tempo de relaxação transversal observada ($T_2 \sim 13$ ms) representa os fragmentos com maior mobilidade e com menor restrição, como as cadeias laterais que não possuem ligações cruzadas com a borracha.

Inicialmente, a CPMG foi utilizada para medir o comportamento instantâneo da VNR após a exposição aos combustíveis. Para tanto, foram adquiridos consecutivos perfis de distribuição de T_2 com um intervalo de 1 minuto entre os experimentos. A FIGURA 24 mostra a dinâmica da dilatação do polímero durante os primeiros 100 minutos de contato para o diesel (FIG. 24a) e para o biodiesel (FIG. 24b).

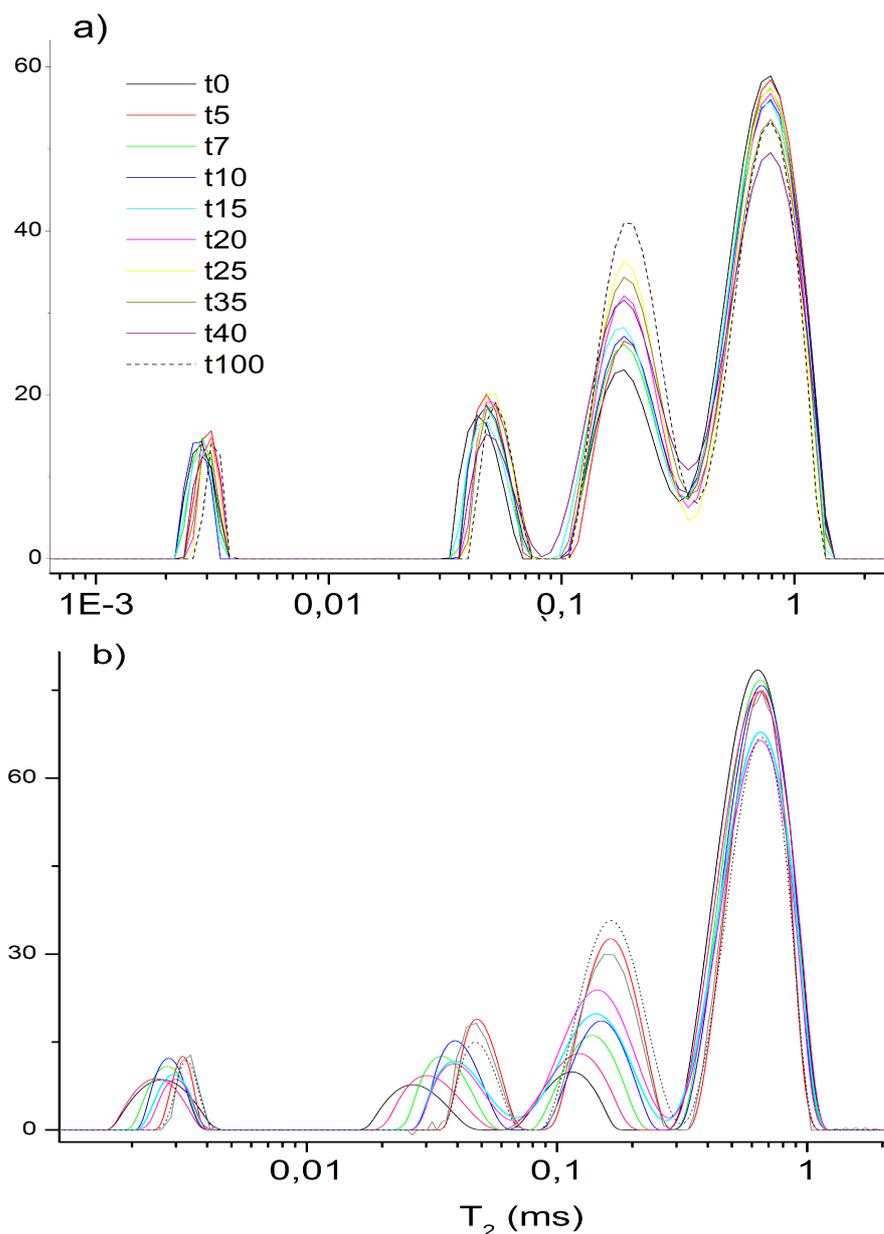


FIGURA 24 - Perfis de distribuição de T_2 em função do tempo (em minutos) para os primeiros 100 minutos de contato da borracha natural com: a) diesel e b) biodiesel.

Inicialmente, pode-se verificar perfis bastante distintos quando se compara a exposição da borracha aos dois tipos de combustível. A taxa de absorção dos combustíveis é diferente na fase inicial. A borracha que intumescceu e teve a dinâmica mais rapidamente alterada, foi a que esteve em contato com o biodiesel puro (FIGURA 24b), já que ocorreu um aumento consecutivo no valor de todas as componentes de distribuição de T_2 . Mudanças no perfil de distribuição de T_2 para a borracha VNR exposta a diesel puro, não foram significativas. Isto indica que fortes interações estão ocorrendo entre a estrutura da borracha natural, bem como do

material de enchimento, com o biodiesel. Deste modo, a VNR impõe menor restrição para a penetração do biodiesel, o que deve favorecer maiores mudanças estruturais do material ao longo do tempo. Além disto, a CPMG também foi utilizada para avaliar mudanças na VNR após um longo período de exposição aos combustíveis. A FIGURA 25 mostra a comparação da VNR antes da exposição (VNR) e após a exposição nas diferentes misturas por 30 e 90 dias.

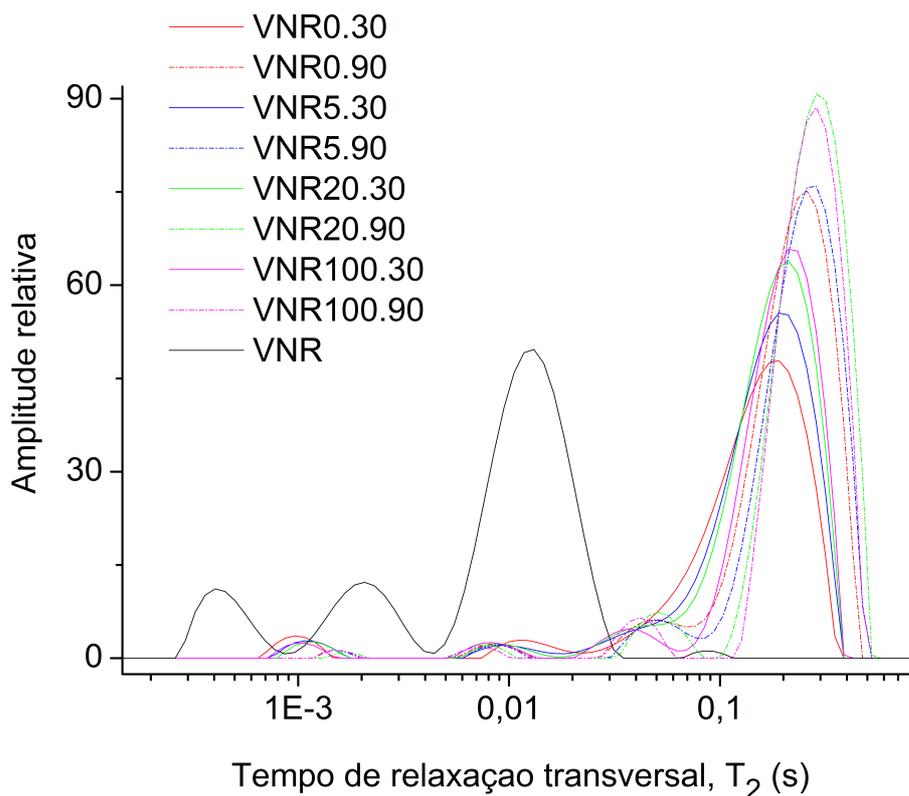


FIGURA 25 – Comparação entre as curvas de relaxação da VNR antes da exposição (VNR) e após a exposição por 30 e 90 dias nas diferentes misturas de combustível.

De acordo com a FIG. 25, pode-se observar um aumento no valor de todas as componentes de T_2 do elastômero exposto às misturas de combustíveis. O aumento de T_2 representa a penetração das moléculas de combustíveis no elastômero. Este efeito faz com que ocorra a expansão do volume polimérico, o que afeta o emaranhamento, aumentando a distância entre as cadeias do elastômero. O aumento possui a mesma tendência em todas as misturas de combustíveis (DB0, DB5, DB20 e DB100). A FIGURA 26 mostra a expansão da região referente às componentes mais curtas de T_2 .

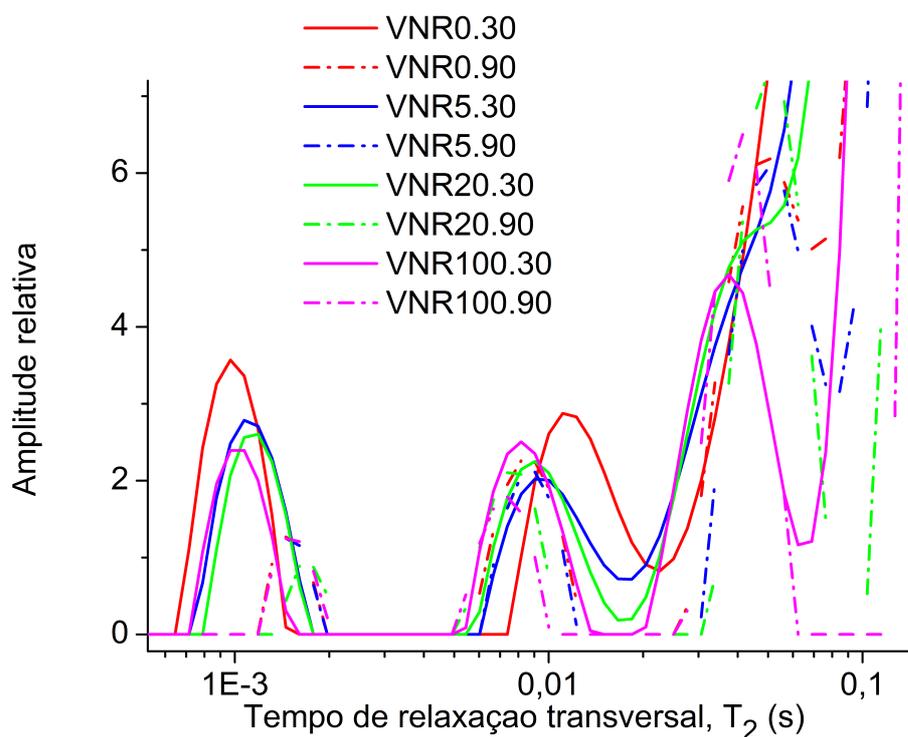


FIGURA 26 – Expansão da região referente às componentes de relaxação T_2 mais curtas para a VNR.

Para a componente mais rápida ($\sim 0,9$ ms) é observado um aumento de T_2 de 30 para 90 dias, bem como a redução da intensidade do sinal. Anteriormente, esta componente foi atribuída a massa polimérica reticulada (constituída do polímero reticulado), na vizinhanças do enchimento (negro de fumo). Deste modo, o aumento de T_2 está associado à redução na restrição oriunda desta componente da cadeia polimérica. A diminuição nas restrições de movimento está intrinsicamente relacionada ao inchamento do material, durante o qual as cadeias elastoméricas se distanciam continuamente do enchimento (negro de fumo). A diminuição da intensidade dos picos em 90 dias pode revelar uma redução de spins com comportamento dinâmico semelhante⁹⁰. O distanciamento contínuo entre as cadeias poliméricas e o material de enchimento, a redução do número de spins com comportamento dinâmico semelhante, bem como a superfície de borracha que se torna gelatinosa, indicam o processo de exsudação. Tal fato deve ocorrer por causa da natureza mais polar do biodiesel que resulta em uma maior afinidade com o enchimento, que também apresenta natureza mais polar que a borracha. As interações VNR-NF é um fator importante para as propriedades mecânicas e as

restrições ao inchamento¹²³. Assim, tal exsudação desempenha um papel importante na degradação de borrachas comerciais. A segunda distribuição de T_2 (~ 9,0 ms), que foi identificada como a massa polimérica reticulada que não interage com o enchimento, não apresentou significativas diferenças relacionadas ao tempo de contato, de modo que os combustíveis não causam alterações nas ligações cruzadas dos elastômeros, mesmo com maior tempo de exposição (FIG. 26). A terceira componente da borracha, assinalada como relativas às cadeias laterais da VNR, apresentou um ligeiro aumento de T_2 com a quantidade de biodiesel, ou seja, de DB0 aDB100, e com o tempo de contato, de 30 a 90 dias.

Na FIGURA 27a está apresentado a distribuição de T_2 para a VNR100.30 e para a VNR100.90. Pode-se observar as componentes da borracha (as três primeiras componentes) e, destacada com um círculo, a última componente que aparece após a exposição das borrachas com os combustíveis. Desta forma, esta última componente deve ser relativa ao combustível aprisionado na estrutura da borracha. Assim, inicialmente, pode-se notar o aumento da quarta componente de T_2 com o tempo de exposição, o que demonstra o inchamento da estrutura. Na FIGURA 27b estão apresentados as distribuições de T_2 para as borrachas expostas ao combustíveis (mais a esquerda, relativa ao combustível aprisionado) e, o conjunto mais a direita, referente a distribuição de T_2 dos combustíveis puros (não expostos à VNR).

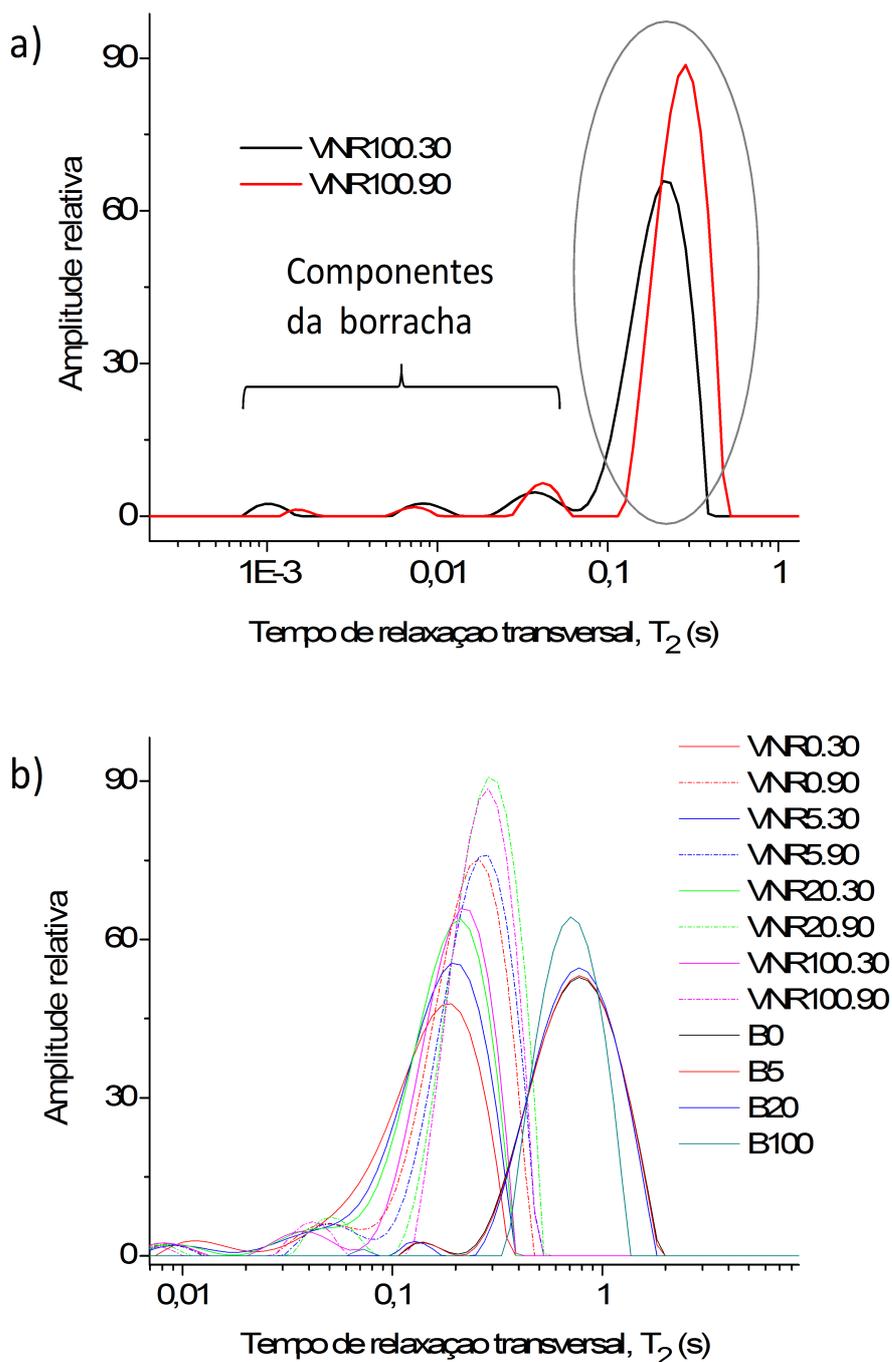


FIGURA 27– a) Expansão da distribuição de T_2 para a VNR100.30 e para a VNR100.90 e b) Expansão da última componente de T_2 para o combustível confinado no elastômero (conjunto de dados em torno de 0,2 s) e combustíveis puros (conjunto de dados em torno de 1 s).

Portanto, na FIG. 27b estão exibidos dois conjuntos de dados: mais a esquerda, referente ao combustível aprisionado e mais a direita, ao combustível puro. No geral, ao observar os dois conjuntos, pode-se verificar uma tendência de diminuição de T_2 , quando comparado com o combustível livre (~ 1 s) devido às

interações entre os *spins* do fluido e a rede polimérica, que induz a relaxação dos spins dos combustíveis confinados. Ademais, o combustível no interior da borracha apresenta um ligeiro aumento do valor de T_2 com o incremento de biodiesel na mistura, corroborando o aumento da mobilidade em função da quantidade de biodiesel na mistura. Este dado indica novamente que o biodiesel dilata constantemente a rede polimérica já que existe uma tendência das moléculas de combustíveis estarem mais livres para se movimentar e, conseqüentemente, com maiores valores de T_2 . Estes dados podem ser confirmados com as análises de difusão por DOSY, que serão apresentadas no capítulo 3 desta tese. Será demonstrado, a partir de experimentos DOSY, que maiores valores do coeficiente de difusão para os sinais do biodiesel aprisionado na estrutura elastomérica são observados quando comparados ao diesel aprisionado, indicando também a dilatação da estrutura polimérica.

2.3.4. Mapas de correlação $\overline{T_1}/\overline{T_2}$

No presente trabalho, o experimento de correlação dos tempos de relaxação longitudinal, T_1 , e transversal, T_2 , foi empregado para estimar a distribuição dos poros na VNR, bem como a interação do combustível com estes poros, a fim de identificar o efeito dos diferentes tipos de misturas. Para tanto, os dados foram processados utilizando a inversão de Laplace em duas dimensões, conforme proposto por Song e colaboradores (2002)⁸⁸. A FIGURA 28 mostra uma série de mapas de correlação $\overline{T_1}/\overline{T_2}$ para as misturas de combustíveis puros (antes da exposição às borrachas).

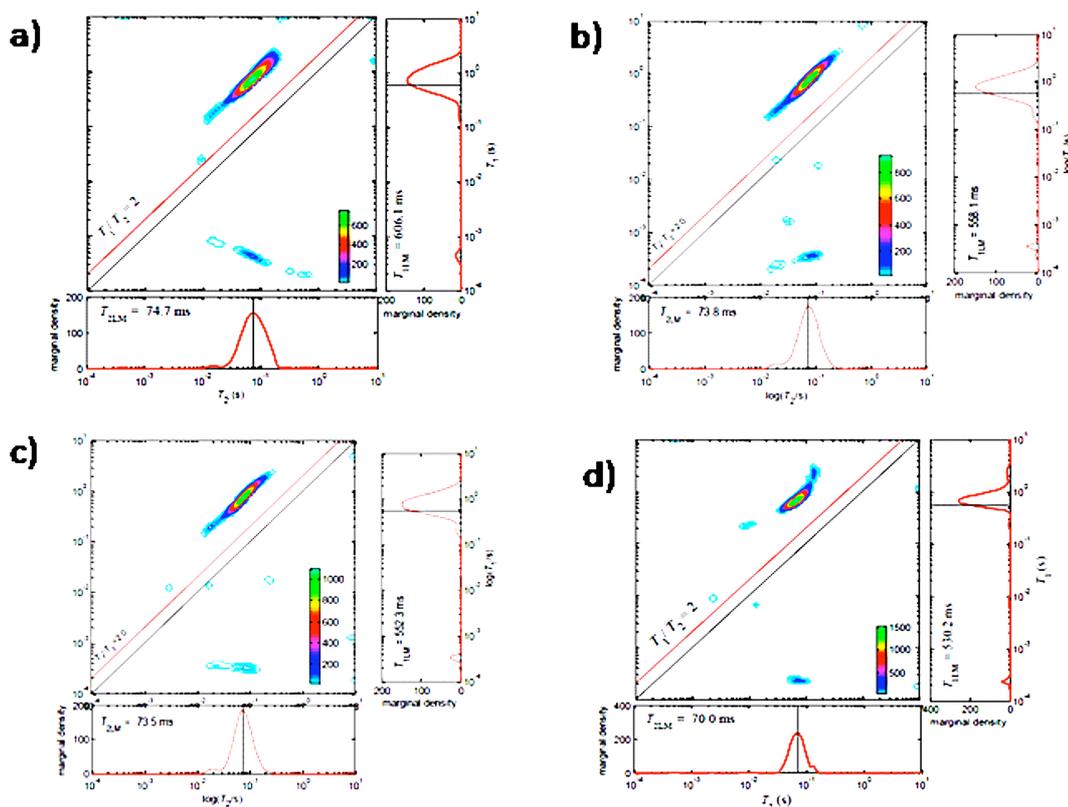


FIGURA 28 - Mapas de correlação 2D de $T_1 \times T_2$ para as misturas de combustíveis puros (antes da exposição às borrachas) de a) DB0; b) DB5; c) DB20 e d) DB100.

Em geral, os combustíveis apresentam valores mais longos de T_1 e T_2 . O petrodiesel puro (FIG. 28a) exibe uma linearidade ao longo da diagonal com um único pico em $\overline{T_1}/\overline{T_2}$ (T_1 médio dividido por T_2 médio) de 8,11. O mesmo perfil é observado para B5 (FIG. 28b) e B20 (FIG. 28c). Já o biodiesel puro (FIG. 28d) apresenta uma correlação menos linear ao longo da diagonal (em relação ao DB0), com um único pico em $\overline{T_1}/\overline{T_2}$ de 7,57. Os valores de T_1 e T_2 , bem como relação $\overline{T_1}/\overline{T_2}$ diminuíram do petrodiesel puro para o biodiesel puro. Esta redução é ainda mais pronunciada em T_1 que está relacionada com a perda de magnetização, devido à maior viscosidade do biodiesel (viscosidade cinemática do petrodiesel varia de 1,9 a 4,1 mm^2/s e do biodiesel de 1,9 a 6,0 mm^2/s ¹²⁴). A perda de linearidade pode ser relacionada com a existência de uma fração sólida oriunda da precipitação dos ácidos graxos do biodiesel em temperaturas mais baixas, gerando uma distribuição mais heterogênea dos domínios existentes.

Para a borracha natural antes da exposição aos combustíveis, T_1 e T_2 são curtos, e o mapa apresenta um único pico com relação $\overline{T_1}/\overline{T_2}$ de 14,86 (FIGURA 29a).

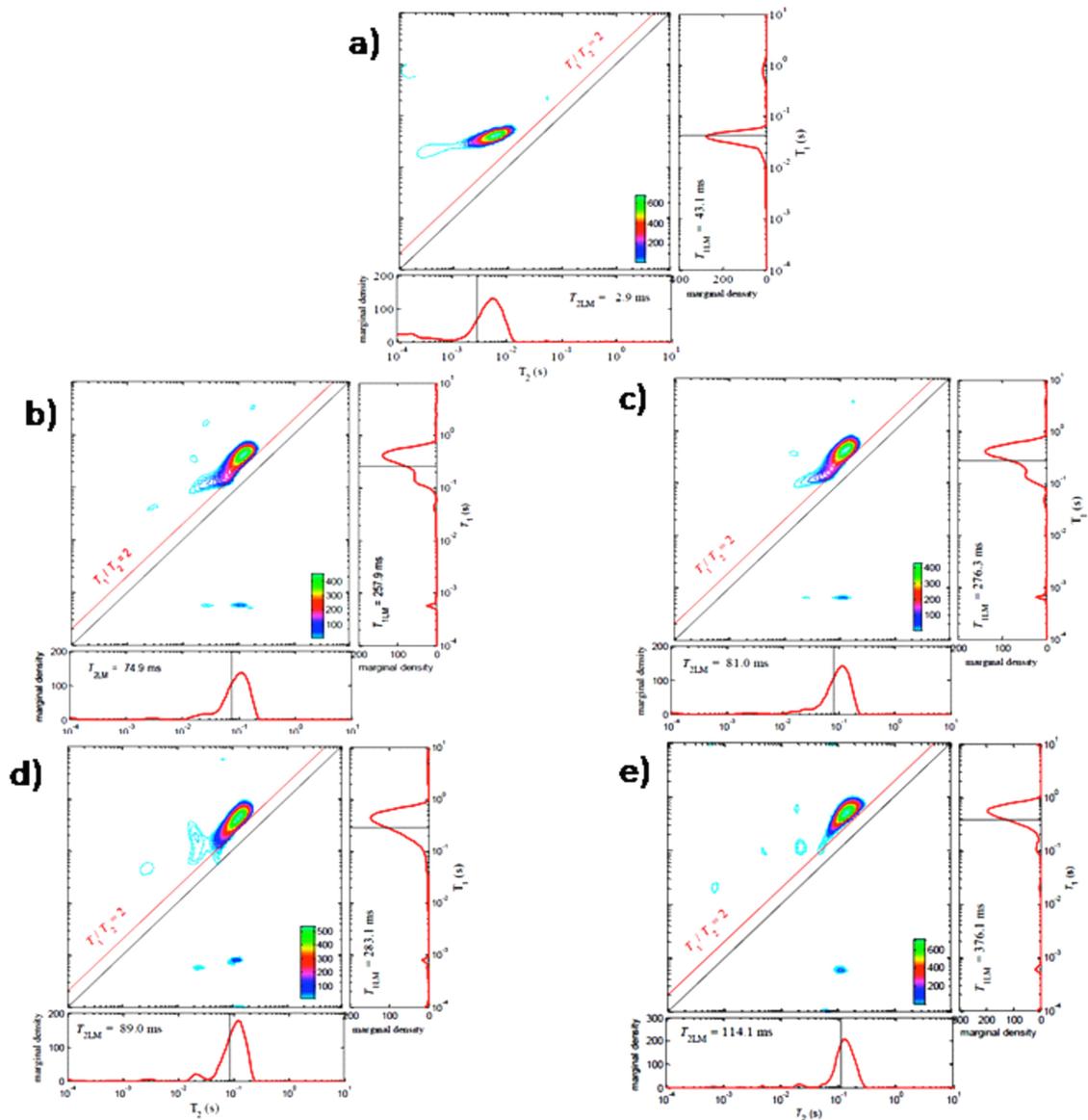


FIGURA 29 - Mapas de correlação 2D de $T_1 \times T_2$ para: a) VNR antes da exposição e após o contato por 90 dias em b) 100% de diesel; c) 5% de biodiesel em diesel; d) 20% de biodiesel em diesel e e) 100% de biodiesel.

Após a exposição, o T_1 e T_2 aumentam significativamente. Para as amostras VNR0.90 (FIG. 29b) e VNR5.90 (FIG. 29c), podem ser observadas distribuições bimodais principalmente para T_1 , indicando a presença de dois ambientes diferentes, com spins apresentado dinâmica mais e menos restrita, demonstrando que a reticulação ainda está presente nestes sistemas. Esta distribuição bimodal é reduzida em VNR20.90 (FIG. 29d) e completamente perdida no VNR100.90 (FIG. 29e) demonstrando que a reticulação foi completamente eliminada nestas amostras. Na FIGURA 30 estão plotados os valores de T_1 , T_2 e a

relação de $\overline{T_1}/\overline{T_2}$ correspondente. Apesar dos valores de T_1 e T_2 aumentarem com o incremento de biodiesel na mistura, a razão $\overline{T_1}/\overline{T_2}$ reduz. A relação $\overline{T_1}/\overline{T_2}$ menor, mesmo com longos T_1 e T_2 , representa a contribuição do combustível no poro do polímero já que a superfície dos poros induz a relaxação dos hidrogênios próximos.⁸⁸ Contudo, o valor da razão $\overline{T_1}/\overline{T_2}$ para a amostra VNR100.90 aumentou. O aumento para a VNR100.90 representa uma contribuição menor de combustível nos poros, corroborando a perda de reticulação, com poros altamente dilatados e menos spins dos combustíveis interagindo com a parede de tais poros.

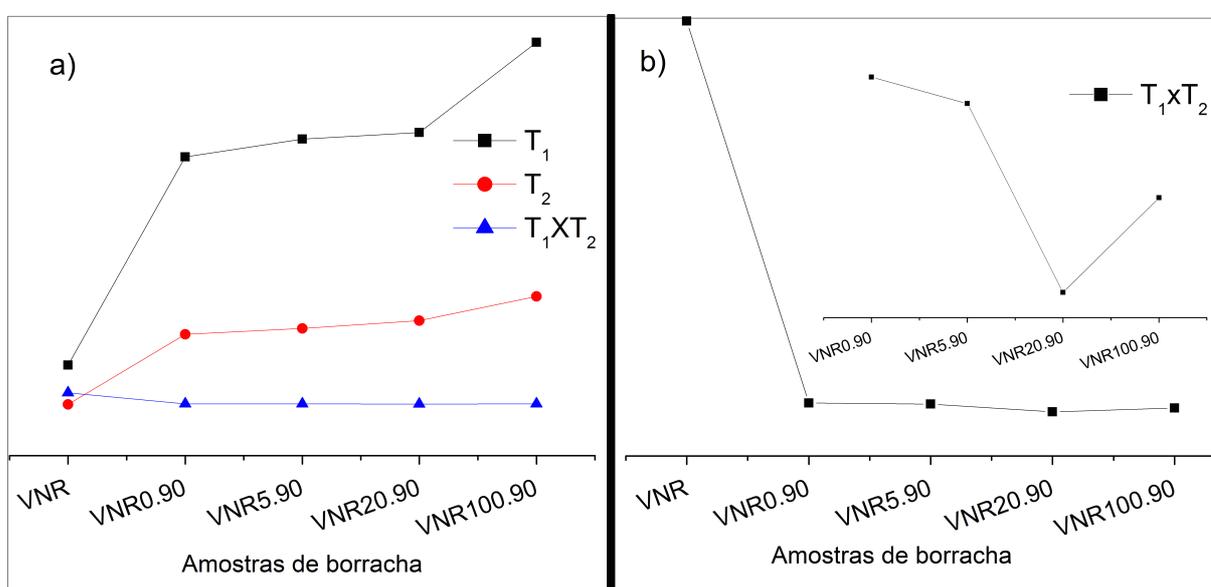


FIGURA 30 – Valores de T_1 , T_2 e relação T_1/T_2 para a VNR antes e após a exposição.

2.3.5. RMN de ^{13}C NMR de alta resolução

Os experimentos de RMN de ^{13}C no estado sólido foram utilizados para investigar os efeitos das misturas de combustíveis na VNR, com foco em possíveis modificações químicas. Assim, a fim de estudar as regiões com maior mobilidade na estrutura da borracha natural, foi empregada uma sequência com apenas um pulso de excitação e desacoplador de alta potência, conhecida como SPE-MAS. A FIGURA 31A mostra o espectro de ^{13}C da borracha natural e as respectivas atribuições. Na FIGURA 31B estão apresentadas as expansões das regiões referentes aos sinais de carbonos insaturados e saturados da VNR antes e após o

contato por 90 dias com as misturas (VNR 0.90, VNR 5.90, VNR 20.90 e VNR 100.90) com as atribuições dos sinais do diesel (▲) e do biodiesel (●).

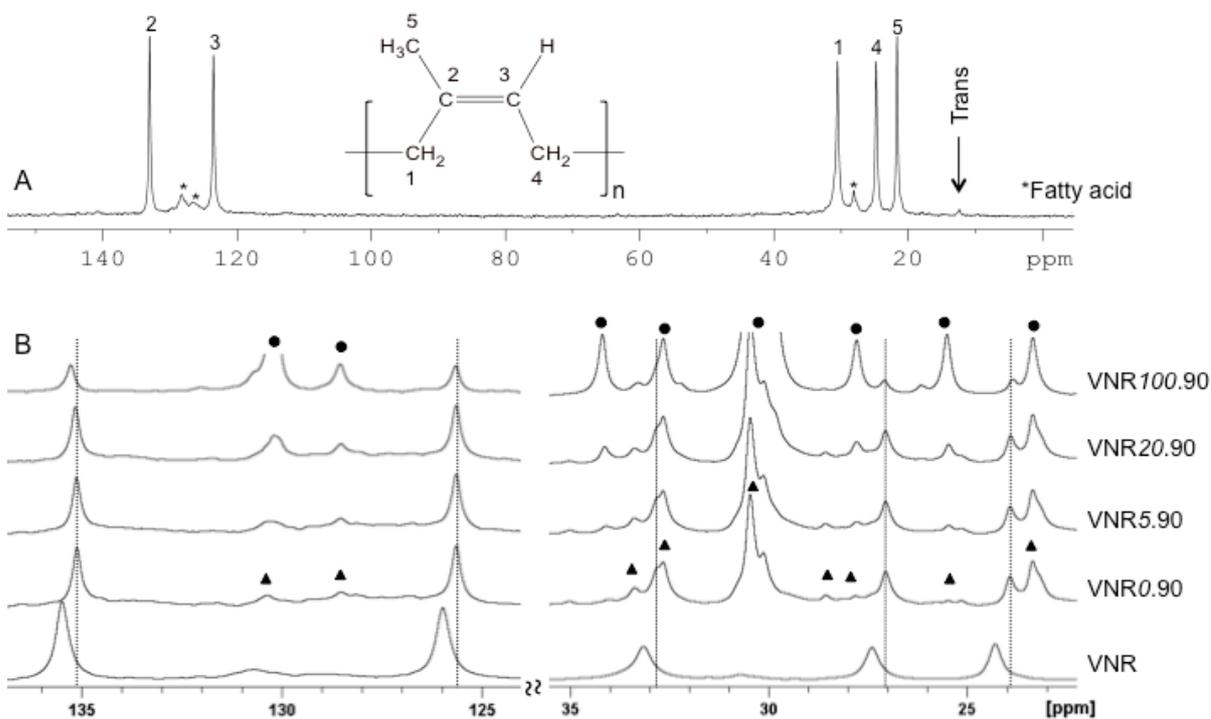


FIGURA 31 - a) Espectro de RMN de ^{13}C da borracha natural vulcanizada e as respectivas atribuições e b) expansões das regiões referentes aos compostos aromáticos e alifáticos da VNR antes e após o contato por 90 dias com as misturas. As linhas pontilhadas são referentes aos sinais da VNR; (▲) é referente aos sinais do diesel e (●) é referente aos sinais do biodiesel.

Os sinais de C1 em δ 33,2, C2 em δ 135,6, C3 em δ 126,1, C4 em δ 27.5 e C5 em δ 24.3, permitiram a caracterização da estrutura da borracha natural. Além disso, foram observados pequenos sinais resultantes do produto *trans* com proporção inferior a 2%, que foi originado a partir da isomerização *cis-trans*, bem como os ácidos graxos utilizados como aditivo para melhorar a interação entre o negro de fumo e a borracha¹²⁵. Pode-se perceber variações nas larguras das linhas do espectro de ^{13}C em que ocorreu uma diminuição na largura de linha dos sinais da VNR após a exposição aos combustíveis. Este comportamento está relacionado ao aumento de mobilidade no sistema, resultante da diminuição da anisotropia do deslocamento químico e acoplamentos dipolares.

Além disto, nos espectros de ^{13}C RMN, linhas pontilhadas, paralelas foram traçadas para realçar as alterações observadas. Assim, podem ser observadas mudanças nos deslocamentos químicos dos sinais referentes ao elastômero. Com a exposição da VNR nas misturas de combustíveis, ao longo do tempo, todos os sinais dos espectros de ^{13}C apresentaram mudanças no deslocamento químico (blindagem de 35 Hz), quando comparados aos sinais da borracha sem contato. A blindagem dos sinais nos espectros está relacionada com a interação entre as misturas e as cadeias da borracha como consequência de uma dispersão eficiente do combustível.

As fortes interações no estado sólido, como as dipolares, resultam em alargamento considerável das linhas no espectro de ^{13}C no estado sólido. No entanto, o movimento molecular altamente restringido em estruturas rígidas induz uma melhor transferência de polarização, e desta forma, a utilização da polarização cruzada (CP) é utilizada para aumentar a sensibilidade do experimento com consequente aumento do sinal de ^{13}C . Assim, os experimentos que utilizam a técnica de polarização cruzada, podem ser utilizados para avaliar a rigidez (dinâmica) dos sistemas químicos além de reduzir os sinais de moléculas com alta dinâmica, como as dos combustíveis. Na FIGURA 32 estão apresentados os espectros de ^{13}C RMN obtidos com a CPTOSS para a borracha antes (VNR) e após a exposição por 30 e 90 dias em diesel (VNR0.30 e VNR0.90) e biodiesel (VNR100.30 e VNR100.90). Avaliando os espectros, pode-se verificar uma redução significativa na intensidade e afinamento dos sinais já para a amostra VNR0.30, demonstrando o ganho de mobilidade no sistema, após a exposição ao óleo combustível como consequência do inchamento do sistema. Na FIGURA 33, os espectros das mesmas amostras estão apresentados com a expansão dos sinais menos sobrepostos da VNR, ou seja, os da região aromática.

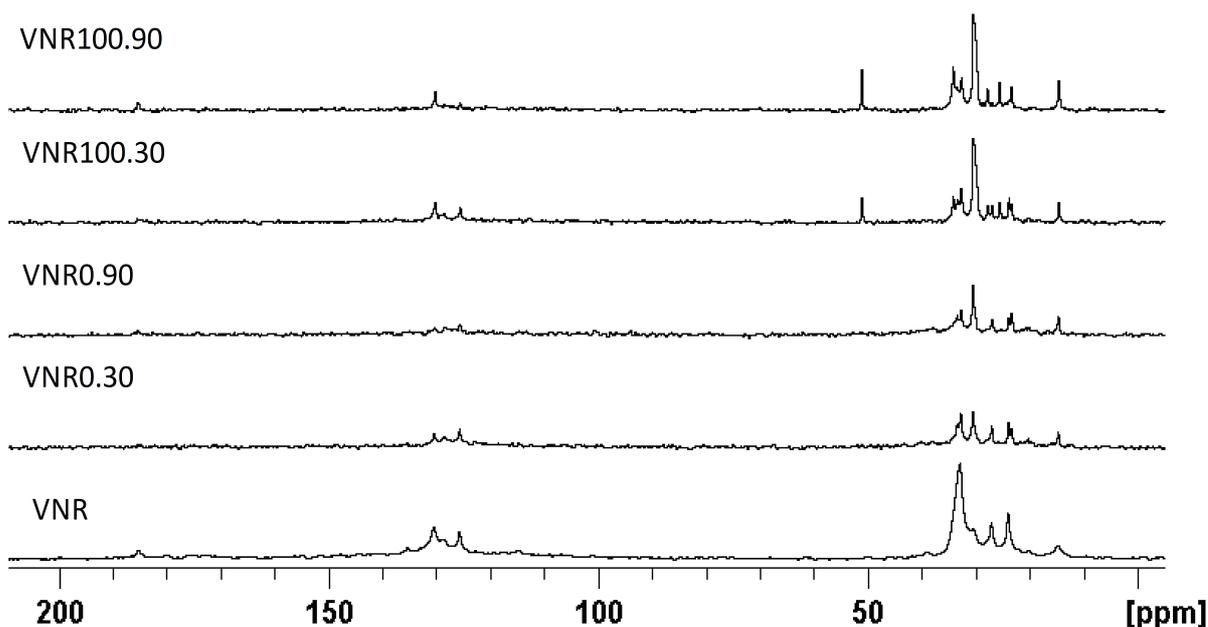


FIGURA 32 – Espectros de ^{13}C RMN obtidos com a CPTOSS para a borracha antes (VNR) e após a exposição por 30 e 90 dias em diesel (VNR0.30 e VNR0.90) e biodiesel (VNR100.30 e VNR100.90).

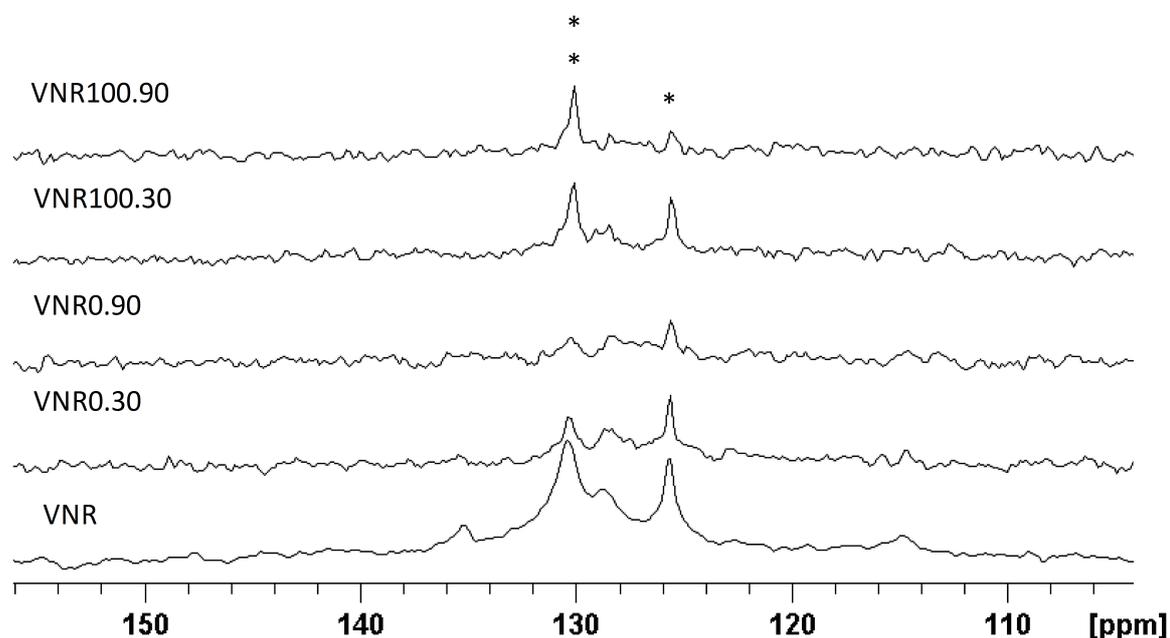


FIGURA 33 – Expansão da região aromática do espectro de ^{13}C RMN obtidos com a CPTOSS para a borracha antes (VNR) e após a exposição por 30 e 90 dias em diesel (VNR0.30 e VNR0.90) e biodiesel (VNR100.30 e VNR100.90). *: sinal somente da borracha; * : sinais da borracha e do biodiesel sobrepostos.

A perda na intensidade no sinal da borracha (*) está relacionada ao ganho de mobilidade caracterizado pela ineficiência da transferência de polarização pela rampa de CP, devido à interações dipolares reduzidas, características de sistemas com grande mobilidade. Este ganho de mobilidade foi ligeiramente maior para a amostra VNR100.90 já que tal amostra apresenta o sinal isolado da VRN (*) menos intenso demonstrando, mais uma vez, o efeito maior do biodiesel no elastômero.

Espectros de RMN de ^{13}C no estado líquido dos combustíveis foram obtidos. A FIGURA 34 mostra uma comparação entre os combustíveis puros diesel (DB0); biodiesel (DB100) e as misturas após o contato com a VNR por 90 dias.

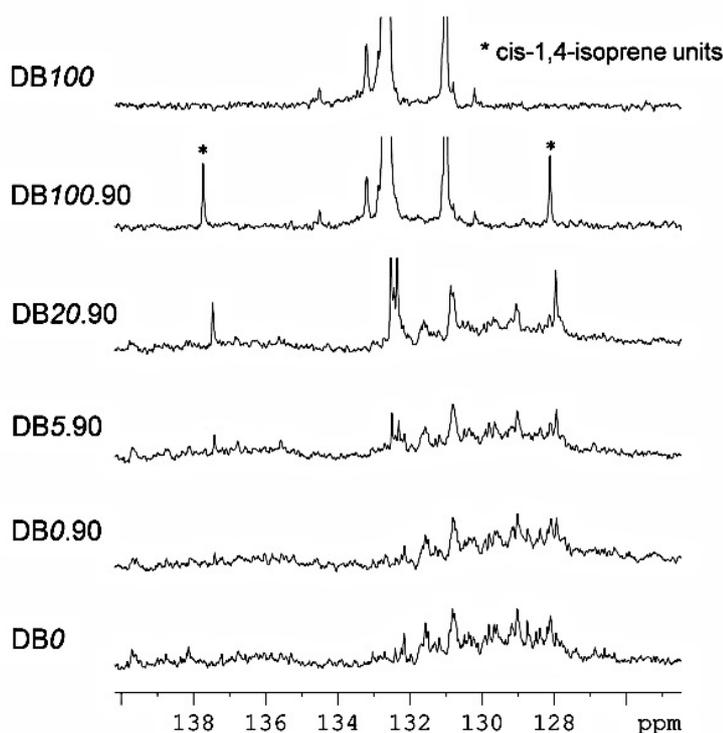


FIGURA 34 – Comparação entre os espectros de RMN de ^{13}C dos combustíveis antes do contato com a VNR: diesel (DB0), biodiesel (DB100) e as misturas após o contato com a VNR por 90 dias: DB0.90: 100% de diesel após o contato com a VNR; DB5.90: 5% biodiesel em diesel após o contato com a VNR; DB20.90: 20% biodiesel em diesel após o contato com a VNR; DB100.90: 100% de biodiesel após o contato com a VNR.

Assim, pôde-se verificar a presença de resíduos de borracha natural (*) na solução de biodiesel a partir de 90 dias de exposição. Observou-se também que

os sinais referentes a tais resíduos aumentam com o incremento de biodiesel na mistura (de DB100.90 à DB0.90), corroborando com a exsudação do enchimento, como indicado por experimentos anteriores, e demonstrando que o biodiesel desempenha um papel importante na exsudação, e conseqüente, na perda das propriedades mecânicas do material.

O espectro de ^{13}C do elastômero imerso nos combustíveis apresentam alta complexidade com grande sobreposição de sinais. Deste modo, apesar da variação no deslocamento químico dos sinais da VNR (FIG. 31), não foi possível inferir sobre a clivagem de ligações da VNR. No entanto, através dos experimentos de DT-RMN bem como o de ^{13}C de alta resolução, modificações estruturais foram evidentes e, como conseqüência, a exsudação. Em geral, as cadeias elastoméricas se aglutinam na superfície do negro de fumo para formar os agregados de negro de fumo ^{1,121}. A FIGURA 35 mostra um modelo representativo¹ para o agregado de negro de fumo com as várias interações químicas e físicas. Desta forma, o processo de exsudação pode ter ocorrido pela remoção da fração do negro de fumo.

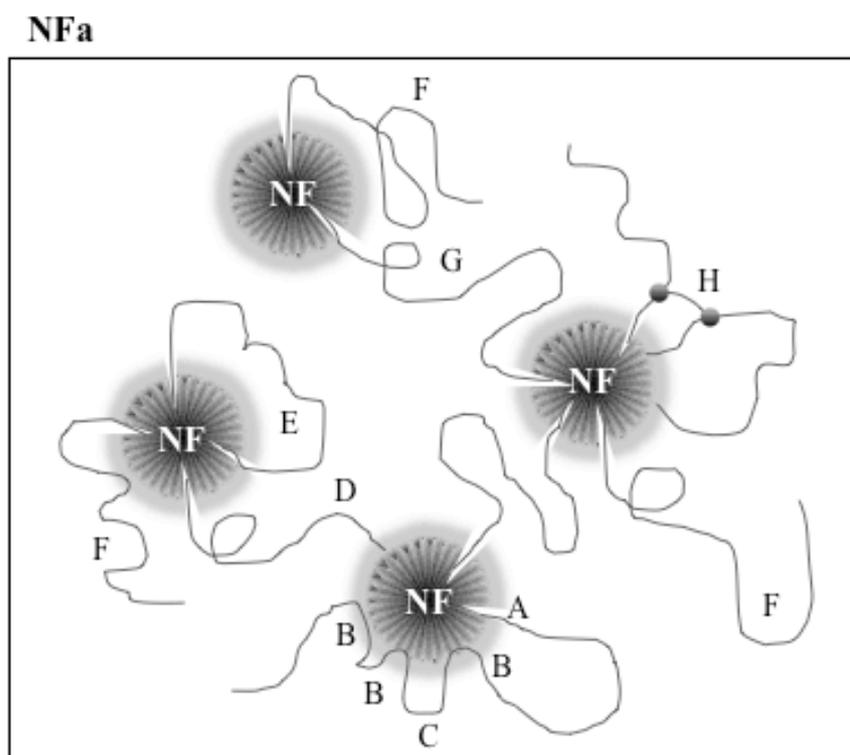


FIGURA 35 – Modelo representativo para os agregados de negro de fumo com as diversas interações físicas e químicas. Adaptado de O'Brien, 1976¹. A – Ligações físicas; B – Adsorções múltiplas; C – Dobras curtas; D – Ligações químicas; E –

Dobras longas; F – Cadeias laterais; G – Ligações inter-partículas; H – Borracha com ligações cruzadas.

Já se sabe que a quantidade de borracha ligada ao negro de fumo depende, principalmente, da atividade e da área superficial específica das partículas de negro de fumo¹⁴. Assim, a característica mais importante na produção de borrachas comerciais quanto a resistência à ação do biodiesel pode estar na formação da interação enchimento-borracha sobre as estruturas dos agregados do negro de fumo. Deste modo, pesquisas em torno do desenvolvimento de partículas para enchimento que tenham mais interação com a rede elastomérica, devem ser mais promissoras.

2.4 CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu, pela primeira vez, entender as mudanças estruturais e químicas que biodiesel induz na estrutura da borracha natural vulcanizada, uma vez que estudos anteriores abordaram somente alterações nas propriedades físicas, fazendo suposições sobre modificações químicas. Os métodos utilizados foram especialmente úteis para entender o efeito dos combustíveis na borracha estudada. O experimento de ^1H MQ mostrou que o biodiesel afeta as cadeias poliméricas causando um inchamento contínuo no sistema durante o tempo, aumentando o relaxamento das cadeias poliméricas. O MSE-FID apontou a presença de uma porção sólida na mistura de combustível com o incremento do teor de biodiesel (DB20 e DB100), o que indica que um processo de exsudação pode estar ocorrendo. O uso da CPMG aliado com a inversão de Laplace foi importante para avaliar os componentes da borracha mostrando que, ao longo do tempo, a componente mais afetada foi a de dinâmica mais restrita (com T_2 menor), relacionada com a interação entre o enchimento e a borracha, indicando que o contato a longo prazo deve induzir a exsudação. Os mapas da correlação $T_1 \times T_2$ proporcionaram uma visão global do sistema verificando-se que a distribuição bimodal observada na VNR exposta em 100% de diesel, é reduzida na amostra VNR20.90 e perdida na VNR100.90, demonstrando a perda de reticulação do sistema.

A RMN de alta resolução foi imperativa especialmente para mostrar o resíduo de borracha no combustível, demonstrando que o processo de modificações estruturais foram mais acentuados em misturas ricas em biodiesel, com a remoção dos agregados de negro de fumo (NFa). Estes dados indicam que o maior efeito do biodiesel é, como corroborado com os outros experimentos, a remoção dos NFa's e a busca por enchimentos com maior afinidade com os elastômeros parece ser um dos parâmetros mais importantes na pesquisa de novos materiais, compatíveis com o biodiesel.

Capítulo 3

*RMN comprensiva
aplicada à VN_R, NB_R
SBR e EPD*

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Recentemente foi desenvolvida, através de uma parceria da Universidade de Toronto e a Bruker, a RMN compreensiva de multifases (CMP) que visa a compreensão de sistemas complexos inalterados, avaliando suas diferentes fases como um todo. Esta nova tecnologia permite o estudo de estruturas e suas interações independentemente e entre as fases no estado natural.^{111,126} Normalmente, para estudar os elastômeros, bem como seu envelhecimento, são empregados experimentos de RMN unidimensional^{127,128}; bem como medidas de relaxação^{21,79}; de acoplamentos dipolares residuais^{66,78,119} dentre outros. Assim, para correlacionar informações importantes como a estrutura molecular, a dinâmica e as propriedades físicas das fases compartimentadas do sistema borracha/combustível, o método de CMP-RMN foi aplicado. Este estudo foi realizado durante o doutorado *Sandwich* na Universidade de Toronto, sob a supervisão do Prof. André Simpson.

3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1.1 Preparo das amostras

As borrachas comerciais sintéticas de estireno butadieno (SBR), nitrílica (NBR), de etileno propileno-dieno (EPDM) e a natural (VNR) foram cedidas pelo CCDM (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais) bem como os combustíveis utilizados (mesmos combustíveis utilizados no capítulo anterior). As borrachas foram expostas a diferentes misturas de diesel:biodiesel, a 343 K (70 °C) e amostradas em diferentes tempos de exposição. O aquecimento foi alcançado com o uso de um banho de areia, sistema similar ao utilizado no capítulo 2 desta tese. Na FIGURA 36 estão representadas as condições em que os corpos de prova foram expostos.

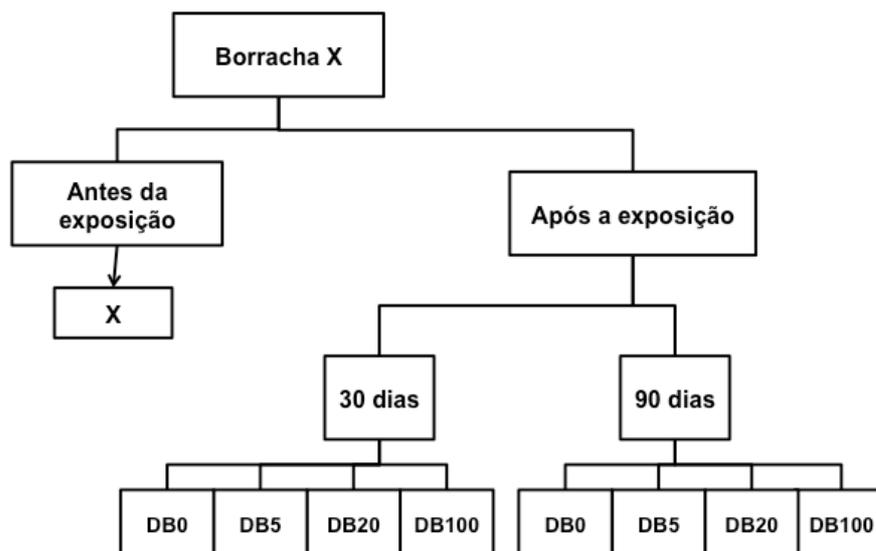


FIGURA 36 – Fluxograma apresentando os tratamentos aos quais as amostras de borrachas foram submetidas.

A nomenclatura utilizada para designar a mistura é **DBX**, em que D: Diesel; B: Biodiesel e X: porcentagem do biodiesel na mistura; por exemplo, o DB0 se refere a 100% de diesel, ou seja, 0% de biodiesel na mistura. Para os corpos de prova dos elastômeros, foi utilizada a nomenclatura **XA.Y**, em que **X**: borracha comercial utilizada; **A**: diz respeito à porcentagem de biodiesel em diesel e **Y**, o tempo de exposição da borracha nas misturas, em dias e somente **X**, diz respeito ao elastômero antes da exposição aos combustíveis.

3.1.2 Experimentos de RMN compreensiva

No final do período de exposição as análises por RMN das borrachas foram realizadas em um espectrômetro Bruker Avance III 500,28 MHz para ^1H (11,75 T) equipado com uma sonda de quatro milímetros, com quatro canais ($^1\text{H}/^{19}\text{F}/^{13}\text{C}/^2\text{H}$), com giro no ângulo mágico, construída com capacitores e amplificadores de alta potência, bobinas de gradiente em z e canal de *lock* para o deutério e flúor. A amostra foi empacotada em um rotor de zircônia de 4 mm da seguinte maneira: foi adicionado um volume 10 μL de D_2O no fundo do rotor, seguido pela inserção de um espaçador e parafuso para evitar a mistura de D_2O com a amostra e finalmente, a amostra é introduzida e o rotor é hermeticamente selado com uma tampa de Kel-F, um material polimérico que não exibe sinal de

RMN. No caso de amostra líquida, um espaçador e um parafuso é também colocado, seguido da tampa (FIGURA 37). Antes de ser introduzida, a amostra foi picotada e pesada. Os experimentos foram realizados com uma velocidade de giro de 6666 Hz. Os parâmetros experimentais estão apresentados na TABELA 3. Para processar os dados, foi utilizado o software TopSpin 3.0 (Bruker GmbH) e o Origin 8.0.

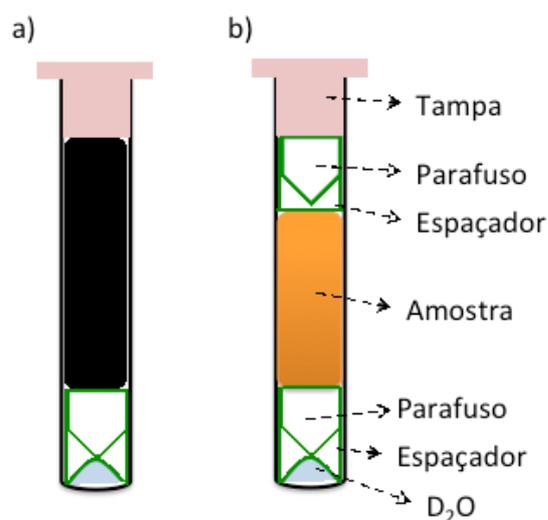


FIGURA 37 – Modos de preparação das amostras nos rotoretos: a) amostra sólida e b) amostra líquida

TABELA 3 – Experimentos de RMN utilizados para investigar o efeito dos combustíveis nos elastômeros.

Descrição do experimento	Parâmetros
^1H	
Estimativa de T_1	d1 = 30 s; aq = 1,64 s; td = 16K; sw = 20; ns = 1
Hidrogênio simples	d1 = 5s; aq = 0,82s; td = 16K; sw = 20; ns = 8
Hidrogênio com filtro de T_2	d1 = 5s; aq = 1,1s; td = 16K; sw = 15; ns = 24; tau = 1,2 ms; L4 = 4 e 100
Difusão unidimensional	d1 = 2s; aq = 1,1s; td = 16K; sw = 15; ns = 8; gpz6 = 0 e 95; p30 = 1,8 ms; d20 = 180 ms
Difusão unidimensional com mínimo tempo entre os pulsos	d1 = 1s; aq = 1,1s; td = 16K; sw = 15; ns = 8; gpz6 = 0 e todos os tempos da sequência também em 0, inclusive o p30 e o d20.
Difusão bidimensional (DOSY)	ns = 16; td(f1) = 24; p30 = 1,8 ms; d20 = 180 ms; p19 = 300 μs ; gpz6 de 5 a 95%
Experimento bidimensional de ^1H - ^{13}C	ns = 32; d1 = 0,5; td(f1) = 196; td(f2) = 2K
^{13}C	
Pulso único com desacoplador de alta potência	ns = 512; d1 = 1; td= 32K; sw = 301,08 ppm.
Experimento de ^{13}C com polarização cruzada	ns = 3072; d1 = 2; td= 2K; sw = 301,08 ppm; p15 de 0,5 ms a 1,1 ms.
d1: tempo de espera entre cada aquisição; AQ: tempo de aquisição; TD: pontos no domínio do tempo; SW: janela espectral; ns: número de scans; tau: tempo entre os pulsos de 180 na sequência CPMG; L4 = número de repetições do bloco de tau-180-tau; gpz6: Pulso de gradiente 6 no eixo z; td(f1): número de pontos na dimensão indireta (^{13}C); td(f2): número de pontos na dimensão direta (^1H); d20: tempo para que a difusão ocorra; p19: tempo de duração do gradiente ; p30: tempo de aplicação do gradiente de difusão.	

3.1.3 Experimentos de DESI

Para as análises de DESI, pedaços de borracha foram fixadas em lâminas de vidro e colocadas em uma fonte móvel de DESI, construída no laboratório conforme descrito em trabalhos já publicados¹²⁹. Os espectros de massas foram obtidos utilizando um espectrômetro de massa Thermo Fisher Scientific LTQ (San Jose, CA, EUA), situado na Universidade de York, Toronto, Canadá. Os dados foram obtidos e processados usando Xcalibur software 2.0 (Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA). Os parâmetros instrumentais utilizados foram: tensão capilar 5 kV e 275 °C de temperatura capilar. O metanol foi utilizado como solvente de pulverização a um fluxo de 1,5 μLmin^{-1} . Os espectros de massas foram adquiridos no modo positivo de ionização de 100 a 1200 m/z. O pulverizador de 8 mm foi fixado a uma distância de 1,5 mm da superfície em um ângulo de pulverização incidente de 52 ° e 10 ° de captação de íons. A varredura da superfície da borracha foi realizada em linhas horizontais, separadas por 100 mm, até que toda superfície fosse amostrada. As linhas foram digitalizadas a uma velocidade constante de 455 mm s⁻¹ e tempo de varredura de 0,22 s. Sob estas condições, a resolução espacial lateral (tamanho do pixel), de 100 mm pode ser alcançado. O software ImageCreator-v3.0 foi utilizado para converter os espectros de massa para um formato compatível com Biomap (gratuito, <http://www.maldi-msi.org/>), o qual foi utilizado para gerar e processar as imagens oriundas dos fragmentos de massas.

Na FIGURA 38 está apresentada uma foto da placa preparada, já posicionada no espectrômetro. O cabeçote preto a direita é a fonte de eletrospray. Por conseguinte, os íons solubilizados são captados pelo capilar a esquerda e carregados para o analisador de massas.

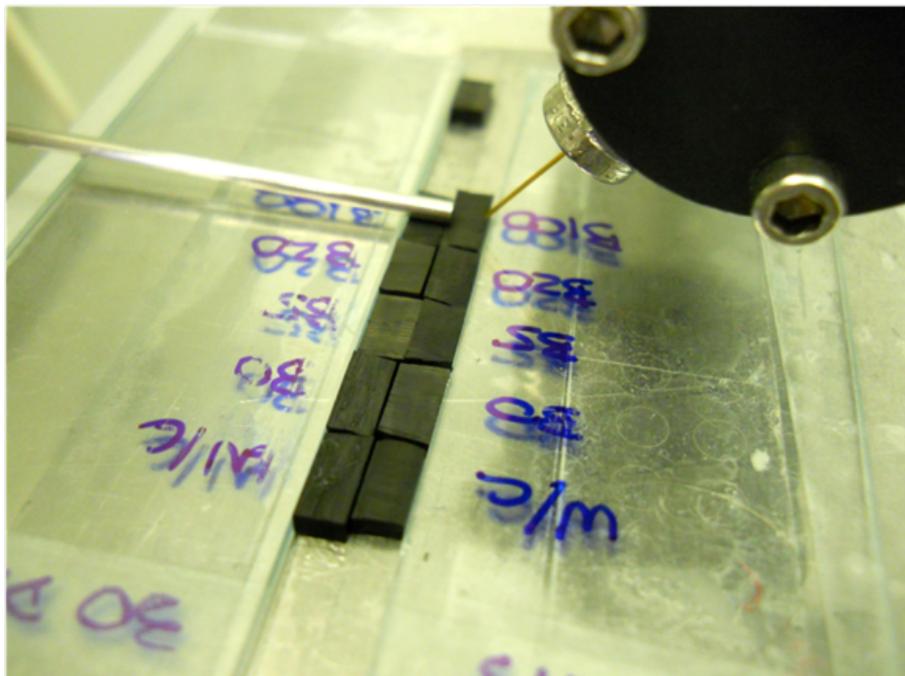


FIGURA 38 – Foto da disposição dos cortes das borrachas no DESI.

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.2.1 Seleção de diferentes fases via 1D ^1H CMP-NMR e técnicas de edição

Na FIGURA 39 estão apresentados os espectros de RMN de ^1H do diesel e do biodiesel. O diesel é composto por uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, isoparafínicos, olefínicos, naftênicos, bem como compostos mono e poliaromáticos. A partir da análise do espectro, pode-se inferir que a fração de hidrocarbonetos é predominante com sinais intensos em 0,79 ppm e 1,18 ppm. O biodiesel é formado basicamente por ésteres de ácidos graxos que se originam a partir da transesterificação de óleos vegetais e animais³¹. Na FIGURA 39, as seguintes atribuições puderam ser feitas: o multipletto em δ 5,20-5,35 é referente aos prótons olefínicos; o singletto em δ 3,52 é relativo ao hidrogênio metoxílico; o multipletto em δ 2,66-2,81 é referente ao hidrogênio alílico do ácido graxo poliinsaturado; o multipletto em δ 2,11-2,26 representa o hidrogênio metilênico na posição alfa ao éster. O multipletto em δ 1,93-2,06 é referente ao grupo metilênico alfa à dupla ligação; o multipletto em δ 1,47-1,60 é inerente ao grupo metilênico, beta

ao éster. O multiplete em δ 1,25-1,27ppm é oriundo dos grupos metilênicos da longa cadeia de ácido graxo. O hidrogênio metílico terminal aparece em δ 0,80-0,89, como um multiplete.

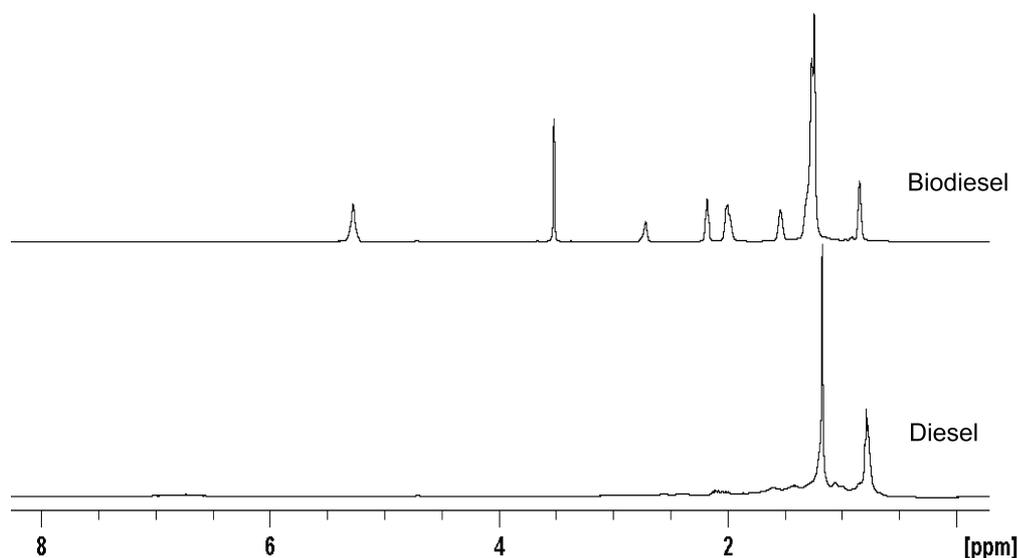


FIGURA 39 – Espectros de RMN de ^1H do diesel e do biodiesel.

Para a análise das borrachas foram adquiridos, inicialmente, espectros de RMN de ^1H convencionais, utilizando a aplicação de um único pulso de 90° para excitar os núcleos, seguido de aquisição do sinal FID. Na FIGURA 40 são apresentados os espectros de RMN das borrachas antes da sua exposição ao combustível. Assim, pode-se observar o espectro de RMN de ^1H para a borracha VNR, com o sinal referente ao hidrogênio metílico em 1,46 ppm; metilênicos em 1,83 ppm e metínico em 4,90 ppm. Para a borracha NBR tem-se os hidrogênios metilênicos em 1,91 ppm; o metínico terminal em 5,26 ppm e o outro metínico em 6,98 ppm. Para a borracha SBR, tem-se os hidrogênios metilênicos em 1,86 ppm; o metínico em 5,23 ppm e o aromático em 6,95 ppm. Para a borracha EPDM, os hidrogênios metilênicos aparecem em 2,17 e os metínicos em 5,46 ppm. Observando as linhas de ressonância, pode-se verificar que a largura dos sinais são diferentes. Ainda, podem ser notadas as diferentes resoluções entre os espectros citados acima. Para a VNR, observam-se sinais mais finos e para a EPDM, sinais bastante alargados. Fortes interações em um estado de maior rigidez, como acoplamentos dipolares e anisotropia dos deslocamentos químicos, resultaram em um considerável alargamento da linha nos espectros de RMN. Assim, o aumento de

resolução espectral representa uma maior mobilidade das cadeias do polímero, uma vez que a largura da linha de RMN se torna menor, em função de um tempo de relaxação transversal (T_2) mais longo. Desta forma, a VNR é a borracha de maior mobilidade molecular, seguida pela NBR e SBR com mobilidade semelhante e finalmente, a EPDM, se apresentando como um polímero mais rígido, com sinais extremamente alargados.

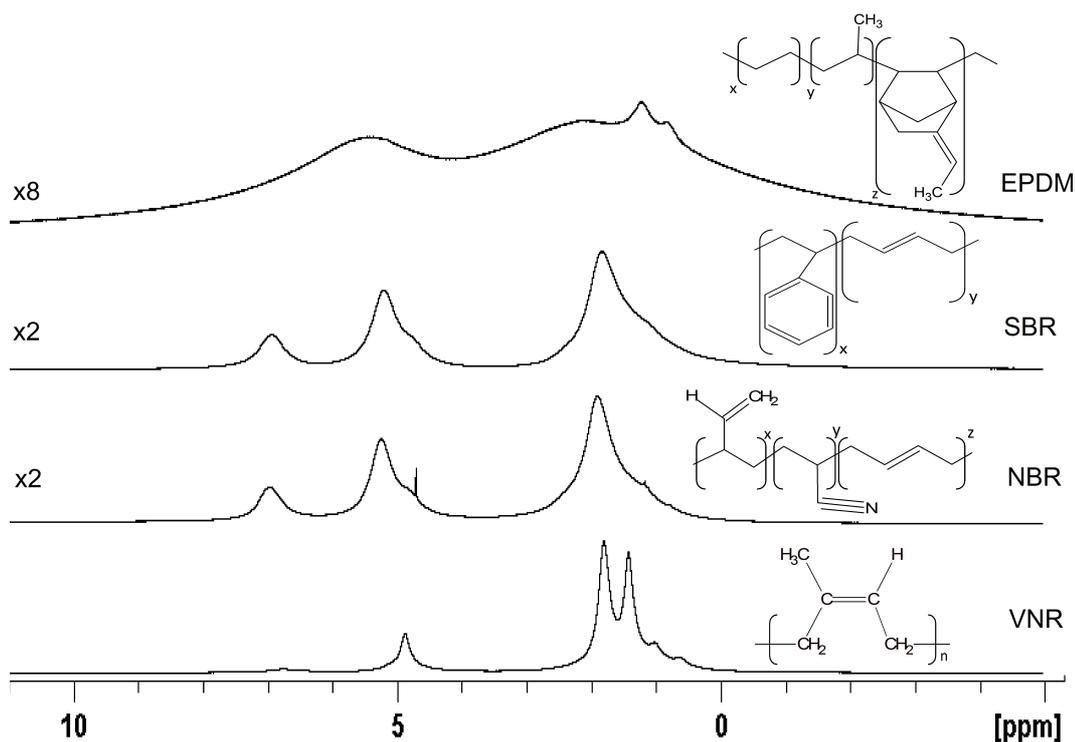


FIGURA 40 – Espectros de RMN de ^1H das borrachas antes da exposição aos combustíveis.

Estudos de fluídos confinados em poros propõem que existem diferentes mecanismos que contribuem para a relaxação de núcleos, como a relaxação de spins na massa polimérica reticulada, relaxação de spins próximos a superfícies, relaxação devido ao gradiente de campo magnético, etc^{90,119}. Em geral, moléculas com maior massa molecular difundem lentamente e apresentam T_2 relativamente curto, enquanto que pequenas moléculas difundem rapidamente, e apresentam tempos de relaxação mais longos (a não ser quando essas moléculas estão ligadas ou com forte interação com macromoléculas). Para selecionar sistemas químicos de diferentes características físicas, intra e inter moleculares, experimentos de RMN editados podem ser aplicados para caracterização das

interações entre as diferentes fases (líquida, semi-sólida e sólida) existentes nas amostras, bem como dos componentes separadamente, baseados em diferenças de difusividade e tempos de relaxação das moléculas presentes^{130,131}. Estas características foram utilizadas para obter os espectros das fases isoladas e das interfaces presentes no sistema borracha-combustível.

Seleção dos componentes móveis e/ou de baixa massa molecular

Inicialmente a sequência de pulsos com filtro de relaxação transversal T_2 (baseado num trem de pulsos CPMG), nomeada neste trabalho como T2f, foi empregada para eliminar as magnetizações de hidrogênios que relaxam mais rápido no plano XY (como aqueles relacionados a domínios rígidos ou rigidificados, com tempo T_2 curto), o que permite que os sinais de componentes com alta mobilidade se destaquem. Na FIGURA 41 estão apresentados os espectros de RMN sem filtro de T_2 (no topo de cada conjunto) e com aplicação do filtro de T_2 (designação T2f mais o nome da borracha, por exemplo, T2f-VNR). A mobilidade verificada com o simples exame da largura de linha de base do espectro de RMN de ^1H pode ser confirmada com a análise do espectro com filtro de T_2 . Deste modo, com a aplicação do filtro de T_2 foram observados componentes solúveis ou móveis relacionados com os aditivos presentes na estrutura polimérica para a NBR (1,2 ppm) e nenhum componente inerente a SBR e EPDM, indicando rigidez destes polímeros. Além disso, apesar dos longos tempos utilizados entre os pulsos para realizar a filtragem das moléculas rígidas, a VNR ainda mostrou sinais residuais resultantes das cadeias de isopreno, mostrando que tal borracha possui componentes com alta mobilidade, como inferido anteriormente.

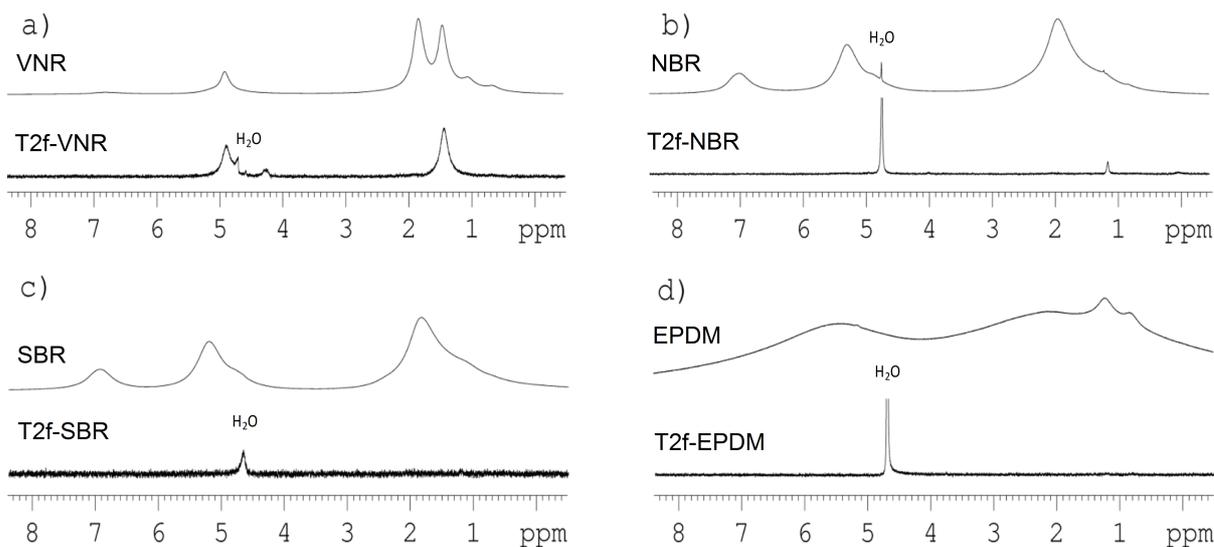


FIGURA 41 – RMN de ^1H (zg) das borrachas antes da exposição (topo de cada conjunto) e espectro com aplicação do filtro de T2 (T2f-borracha).

Na FIGURA 42 estão apresentados os espectros com a aplicação do filtro de T_2 para as borrachas após a exposição ao diesel puro (ex. T2f-VNR0) e biodiesel puro (ex. T2f-VNR100). A quantidade de componentes solúveis, ou seja, de sinais de borracha e de combustível, estão relacionados com a estrutura de borracha e do tipo de combustível, já que a penetração é governada pelas forças de interações das cadeias poliméricas e a compatibilidade entre o polímero e as moléculas de combustível. Após a exposição ao diesel (espectros no topo de cada conjunto) os sinais dos elastômeros são visíveis e claramente afinados (quando comparados ao elastômero antes da exposição - FIG. 42) para a T2f-VNR0, T2f-VNBR0 e T2f-SBR0, demonstrando um ganho de mobilidade e amolecimento do polímero, já após a exposição ao diesel. Ademais, os sinais do diesel estão visíveis nas amostras T2f-VNR0 e T2f-SBR0. Para a amostra T2f-NBR, os sinais do diesel não estão visíveis demonstrando que tal combustível está enrijecido na estrutura do elastômero. Para a T2f-EPDM0, somente sinais de baixa intensidade são verificados em aproximadamente 1 ppm, demonstrando que o combustível não afeta a mobilidade da borracha e que poucos resíduos de diesel puderam ser detectados. Para os elastômeros expostos ao biodiesel, podem-se observar os sinais dos elastômeros ainda mais afinados nas amostras T2f-VNR100, T2f-NBR100 e T2f-SBR100, demonstrando um elevado ganho de mobilidade após a exposição, devido

ao inchamento, em que biodiesel deve causar uma solvatação das cadeias poliméricas, aumentando sua mobilidade.

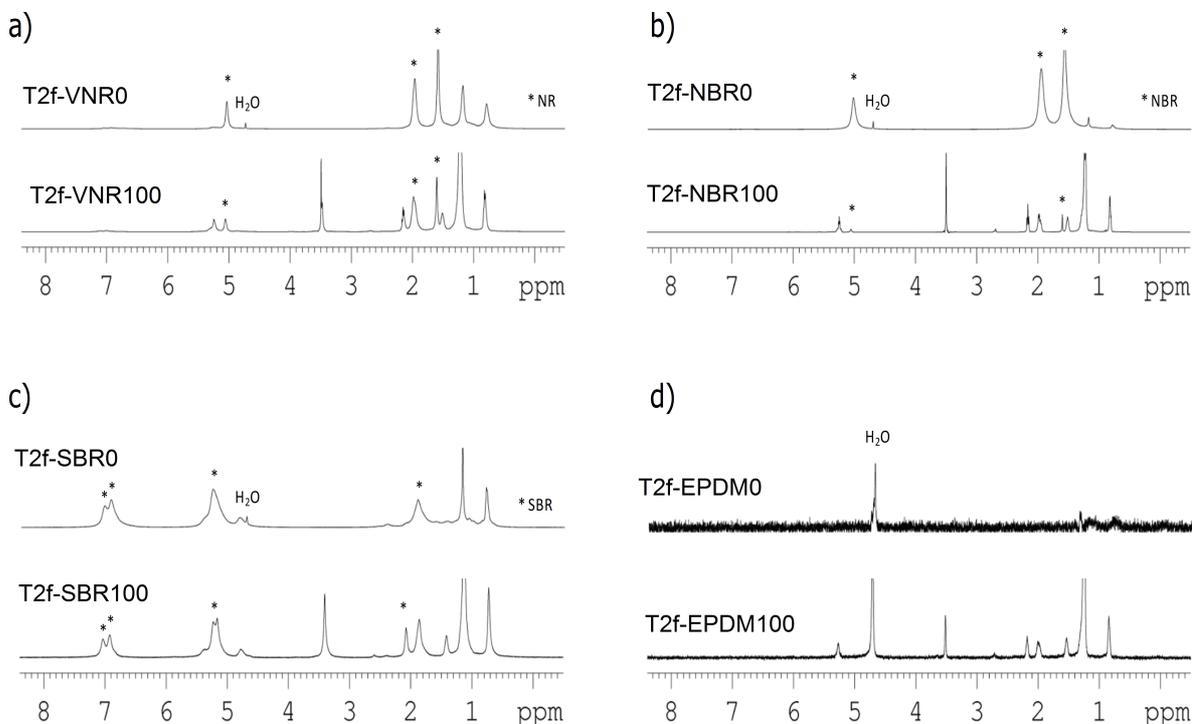


FIGURA 42 – Espectro de ^1H com aplicação do filtro de T_2 das borrachas após a exposição em diesel (ex. T2f-VNR0) e em biodiesel (ex. T2f-VNR100) com a) VNR; b)NBR; c) SBR e d) EPDM. * : sinais dos elastômeros. Os demais sinais são atribuídos aos combustíveis.

A borracha EPDM, mesmo após a exposição ao biodiesel, apresentou-se menos afetada, uma vez que nenhum sinal referente ao elastômero é observado no espectro (FIGURA 42d, espectro inferior). Contudo, apesar de relatado, em recentes publicações, que o biodiesel tem menos efeito do que o diesel na estrutura da borracha EPDM, em termos de inchamento⁴⁴, pode ser verificado que a presença de biodiesel é notável na estrutura de EPDM (FIGURA 42d) fato não observado para a EPDM exposta ao diesel. Isto significa que o biodiesel penetrou e permaneceu na estrutura de EPDM, indicando um inchamento, mesmo que em pequena escala, pode efetivamente ser acompanhado por RMN.

Uma análise mais detalhada na borracha SBR após a exposição (FIG. 42c) revelou a existência de duas frequências distintas (δ 6,93 e δ 7,03) relativas à componente aromática do estireno, o que caracteriza um substancial aumento da

movilidade, que permitiu a observação das diferentes frequências na região de hidrogênios de componentes aromáticos.

Para destacar os mecanismos de interação, bem como auxiliar nos estudos das fases compartimentadas, métodos de processamentos de espectros podem ser aplicados em conjunto com os experimentos propriamente ditos. Este procedimento é baseado em subtrações espectrais que ressaltam as propriedades dos *spins* de moléculas pequenas e macromoléculas presentes em determinado ambiente. São métodos amplamente utilizados em amostras de tecido para determinar componentes dotados de diferentes mobilidades^{66,120,132} e, mais recentemente, aplicados no estudo de interações de um sistema genérico heterogêneo através do uso da sonda CMP-NMR.¹¹¹

Para destacar os componentes oriundos da fração de pequenas moléculas, métodos de edição baseados na difusão molecular, foram aplicados. Este experimento se baseia na aplicação de um eco de gradiente pulsado (PGSE – *pulsed field gradient spin echo*) que causa variações nas amplitudes dos ecos de spins em função do tombamento/tamanho molecular. Assim, um pulso de gradiente de 95% foi utilizado de modo a obter um espectro isento de macromoléculas, já que estas devem relaxar com a aplicação de tal pulso. Além disto, um espectro com o pulso de gradiente zero também foi obtido. Este novo espectro é isento da porção que tem curto tempo de relaxação já que os períodos envolvidos na sequência de pulsos são suficientes para que tais moléculas relaxem. Deste modo, a subtração do espectro de gradiente zero com o espectro de gradiente em 95%, procurando anular os sinais da macromolécula, resulta em um espectro com sinais de componentes com altos coeficientes de difusão ou seja, constituintes de baixa massa molecular, aqui designado como difusão editada inversa (iDE).

Assim, os experimentos difusão editada inversa (iDE) das borrachas antes do contato foram realizados e estão apresentados na FIGURA 43. A porção de componentes de difusão mais lenta é notável para a borracha NBR. Tal sinal deve ser oriundo do ácido esteárico, agente plastificante comumente utilizado na fabricação de borrachas comerciais. As demais borrachas não apresentam porção considerável de pequenas moléculas.

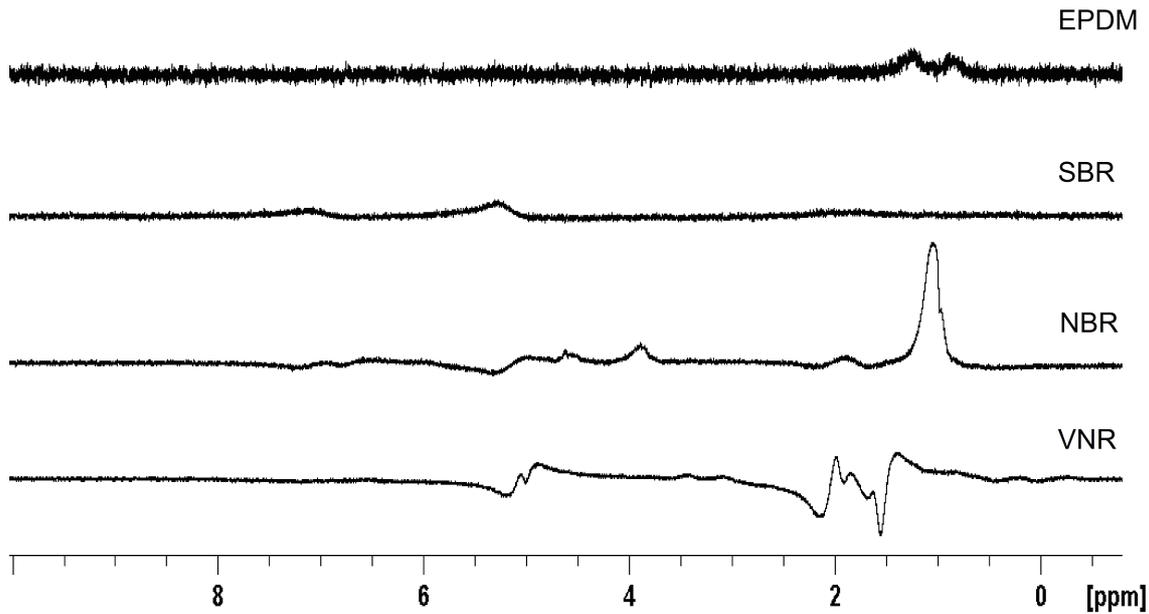


FIGURA 43 – Espectro difusão editada inversa (iDE) das borrachas antes da exposição.

A FIGURA 44 apresenta o perfil espectral relativo às moléculas pequenas e de difusão mais rápida, para as borrachas depois da exposição ao diesel. Para as borrachas VNR, NBR e SBR observam-se sinais relativos à porção de maior mobilidade (livre) que são referentes ao diesel. A borracha EPDM, exposta ao diesel, apresentou menor quantidade de pequenas moléculas (solúveis), como previsto pela CPMG. Estes dados indicam que as borrachas VNR, NBR e SBR dilataram, aumentando o diâmetro dos volumes livres e conseqüentemente, o espaço conformacional disponível para o combustível difundir dentro da estrutura da borracha. A EPDM apresenta uma alta restrição à mobilidade, devido a sua estrutura mais rígida e, por isso, nenhum sinal de diesel aparece no espectro.

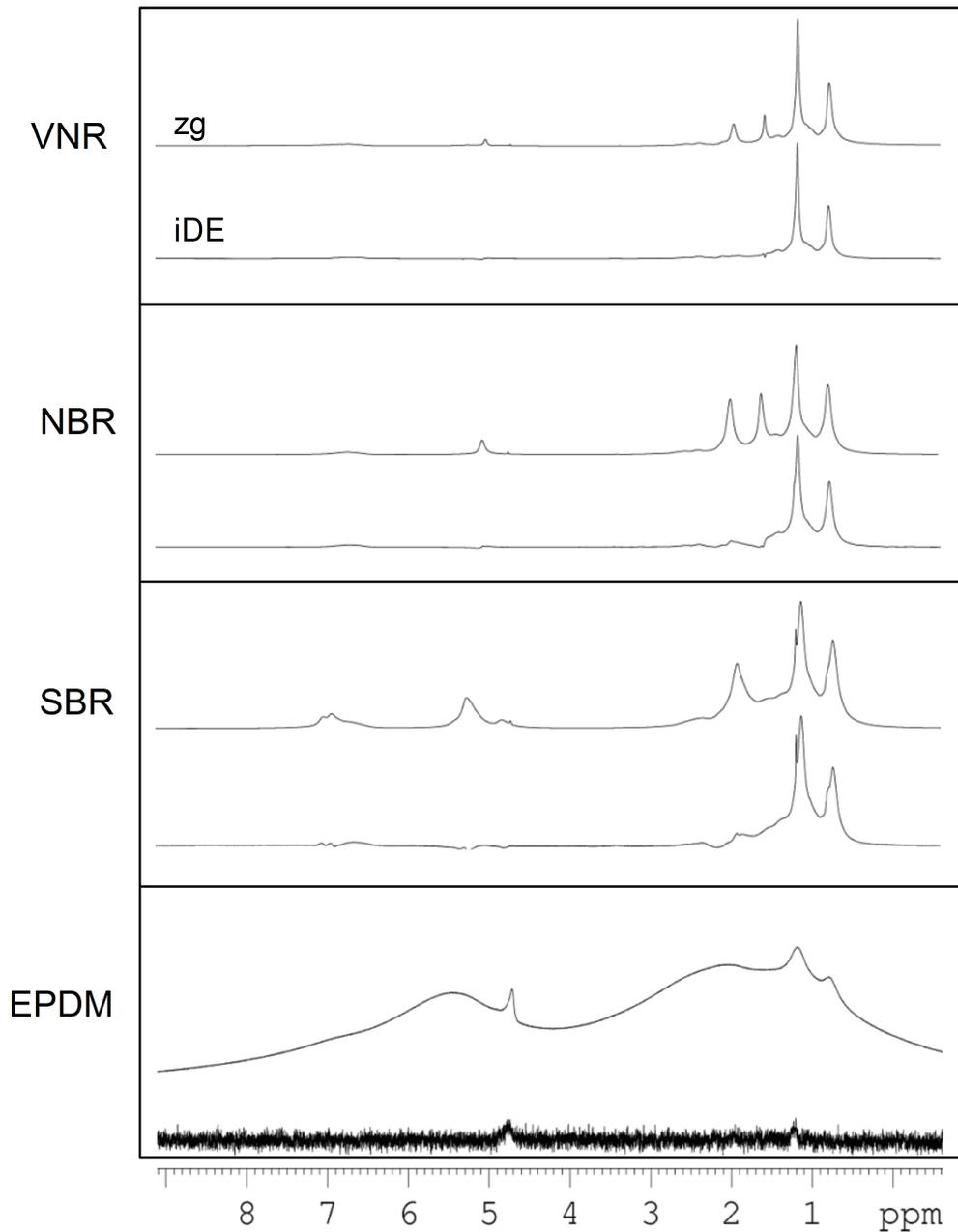


FIGURA 44 – Espectros editados por difusão inversa (iDE) das borrachas após a exposição ao diesel.

Na FIGURA 45 estão apresentados os perfis das moléculas pequenas, de difusão mais rápida, para as borrachas depois da exposição ao biodiesel. Para a VNR e SBR, os sinais do biodiesel são aparentes. Para a NBR, os sinais do biodiesel também aparecem e com melhor resolução, demonstrando que há pouca restrição ao movimento das moléculas do combustível aprisionadas na estrutura da borracha. Para a EPDM, assim como obtido na T2f, os sinais do biodiesel estão aparentes, o que indica a maior interação entre o biodiesel e a borracha e também a

dilatação da matriz polimérica, já que tal combustível tem espaço para difundir na estrutura do material.

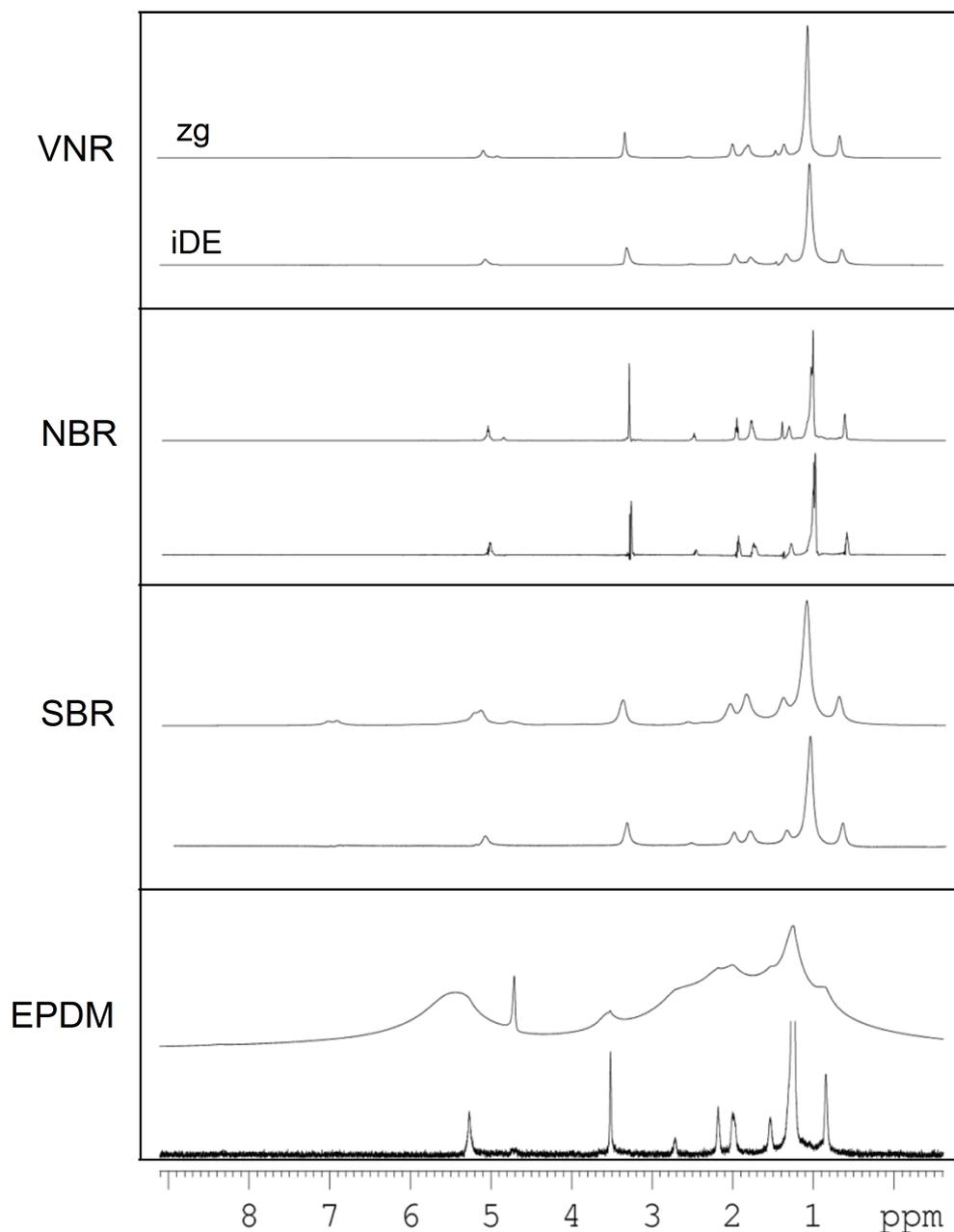


FIGURA 45 – Espectro difusão editada inversa (iDE) das borrachas após a exposição ao biodiesel.

A aplicação das sequências T2f e iDE produziram resultados semelhantes em relação aos componentes de baixa massa molecular na estrutura das borrachas. No entanto, a aplicação do protocolo de iDE enfatiza sinais discriminados por difusão molecular da molécula inteira e, por essa razão, os sinais

da macromolécula (borracha) não são visíveis, ocorrendo a seleção dos sinais das pequenas moléculas. Já a sequência com filtro de T_2 destaca o movimento local dos spins que variam de acordo com a sua localização^{90,119} e, assim, podem ser ressaltados os sinais de spins ligados a macromoléculas. Por conseguinte, a aplicação da sequência com filtro de T_2 permite a observação da fração macromolecular com alta mobilidade nas borrachas VNR, NBR e SBR após a exposição (FIG. 42), representando o amolecimento da borracha nos combustíveis e perdas de propriedades mecânicas.

Seleção dos componentes rígidos/rigidificados

Da mesma forma que a obtenção/edição de espectros pode ser realizada para selecionar as moléculas móveis bem como as de grande difusão, o mesmo protocolo pode ser aplicado para selecionar as moléculas rígidas e/ou rigidificadas. Assim, através da subtração do espectro com o filtro de T_2 mínimo (todas as moléculas do sistema estão presentes) do espectro com o filtro de T_2 escolhido, (espectro com sinais apenas das moléculas com maior mobilidade) pode-se obter, como resultado, um espectro da fase rígida ou com mobilidade restrita, denominado como iT2f. Na FIGURA 46, estão apresentados os espectros com filtro de T_2 inversamente editados para as borrachas antes da exposição aos combustíveis.

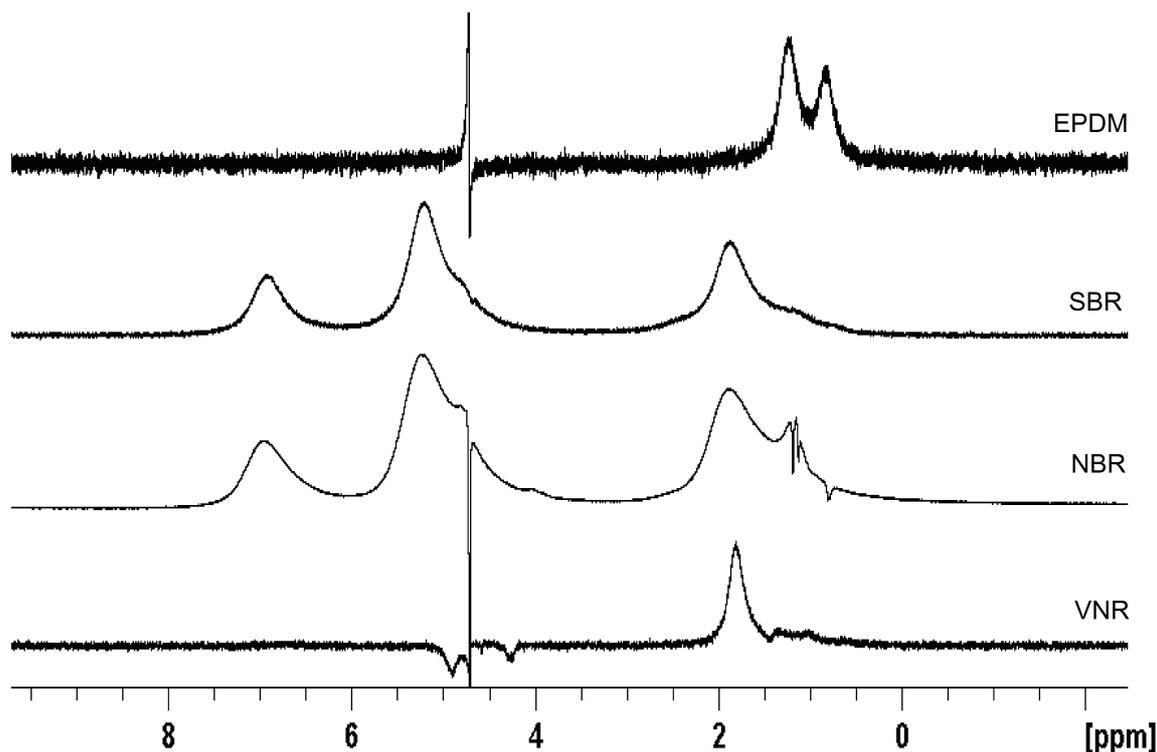


FIGURA 46 – Espectros de RMN-¹H com filtro de T₂ inversamente editados (iT2f) das borrachas antes da exposição aos combustíveis.

Os espectros iT2f das borrachas antes da exposição apresentam apenas sinais relativos aos domínios rígidos. Para a VNR, pode-se perceber que a porção em torno de 1,83 ppm é a parte mais rígida presente no elastômero e é inerente aos grupos alifáticos do isopreno. A NBR e a SBR, apresentam sinais de todos os grupos, demonstrando que são borrachas mais rígidas do que a VNR. A EPDM não apresenta sinais da borracha, podendo significar mobilidade. Contudo, a EPDM é uma borracha altamente rígida e, desta forma, ela provavelmente relaxou já nos primeiros instantes da sequência de pulsos. Os sinais residuais no espectro de iT2f da EPDM, em torno de 1 ppm, são referentes ao agente plastificante utilizado que está altamente rigidificado na estrutura da borracha. Após a exposição ao diesel (FIGURA 47), os sinais do elastômeros são notáveis para a VNR, NBR e SBR. Além disto, para a SBR pode-se verificar um sinal referente ao diesel, demonstrando que parte deste combustível está interagindo fortemente com a estrutura do elastômero, sendo, portanto, intrínseco da interface combustível-borracha, que favorece a transferência de energia entre as imediações, diminuindo o tempo de relaxação por T₂.

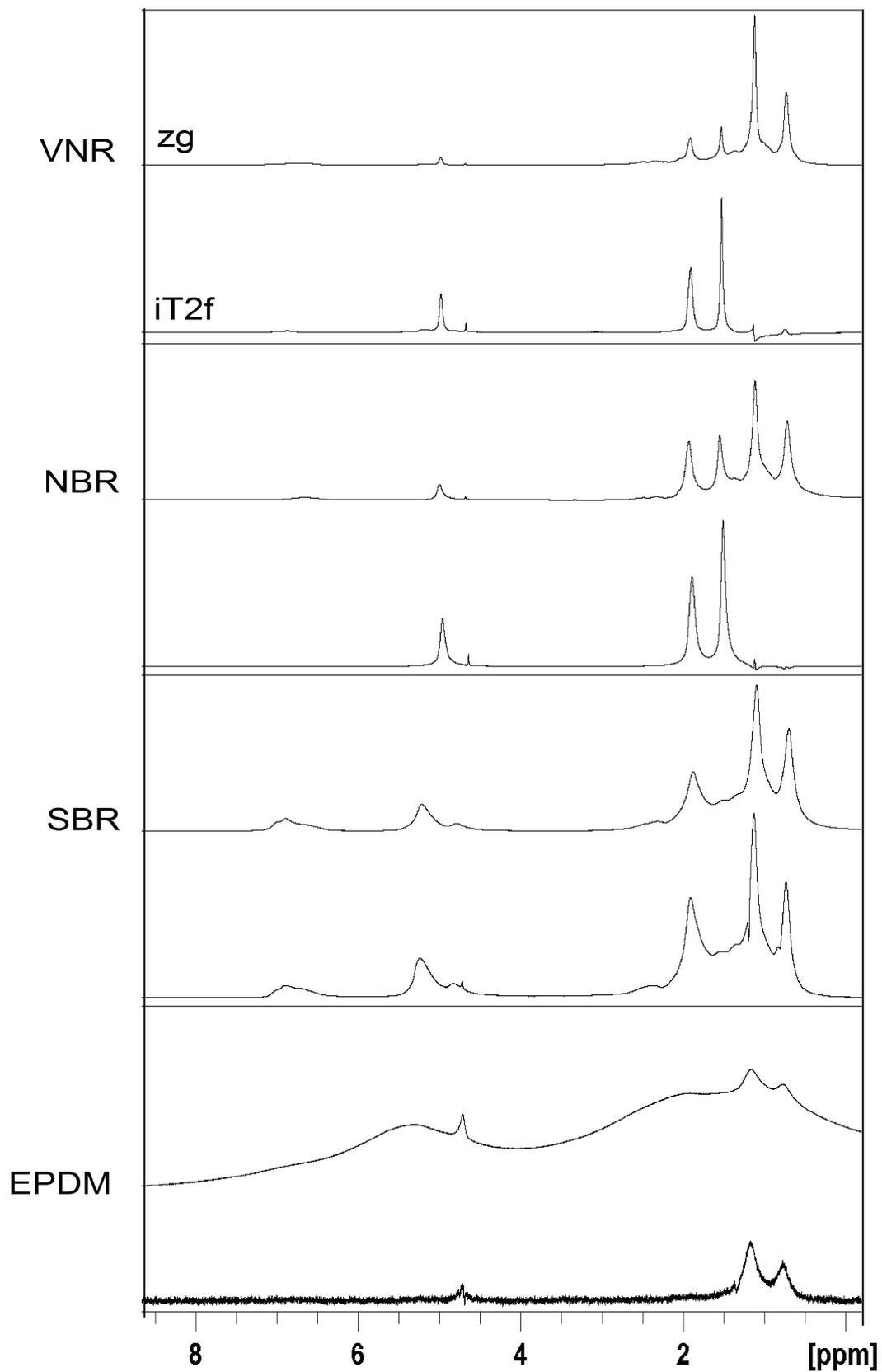


FIGURA 47 – Espectros de RMN- ^1H com filtro de T_2 inversamente editados (iT2f) das borrachas após a exposição ao diesel.

Após a exposição ao biodiesel (FIGURA 48), o sistema contendo a VNR apresenta alguns sinais do elastômero (asterisco na FIG. 48), demonstrando que ainda há uma porção deste material com domínios de mobilidade reduzida presente. Ademais, os sinais dos combustíveis não estão visíveis devido a fraca interação entre ambos. Para a NBR, poucos sinais da borracha (um asterisco na FIGURA) aparecem e uma parte específica de sinais referentes ao biodiesel também aparecem no espectro (dois asteriscos na FIGURA 48). Estes sinais estão relacionados com a porção olefínica do biodiesel e hidrogênios adjacentes¹³³ (δ 1,80; δ 2,51 e δ 5,06) que pode estar interagindo com os fragmentos de acrilonitrila da borracha. Esta interação deve ser responsável pelo grande impacto que o biodiesel provocou na estrutura da borracha NBR, uma vez que apenas alguns sinais de borracha são observados, com boa resolução e baixa intensidade, o que indicou que a borracha pode ter parte dissolvida no combustível. Para a SBR exposta ao biodiesel, visualiza-se sinais referentes à borracha e a resíduos de combustível, demonstrando forte interação entre ambos e que uma parte rígida do elastômero ainda está presente. Para a EPDM exposta ao biodiesel, a porção rígida é composta de resíduos de sinais referentes ao combustível que está confinado e rigidificado nos poros da borracha (com tempos de relaxação mais curtos), já que tais poros diminuem a mobilidade dos *spins* do combustível e, assim, favorecem a transferência de energia entre as imediações, diminuindo o tempo de relaxação T_2 .

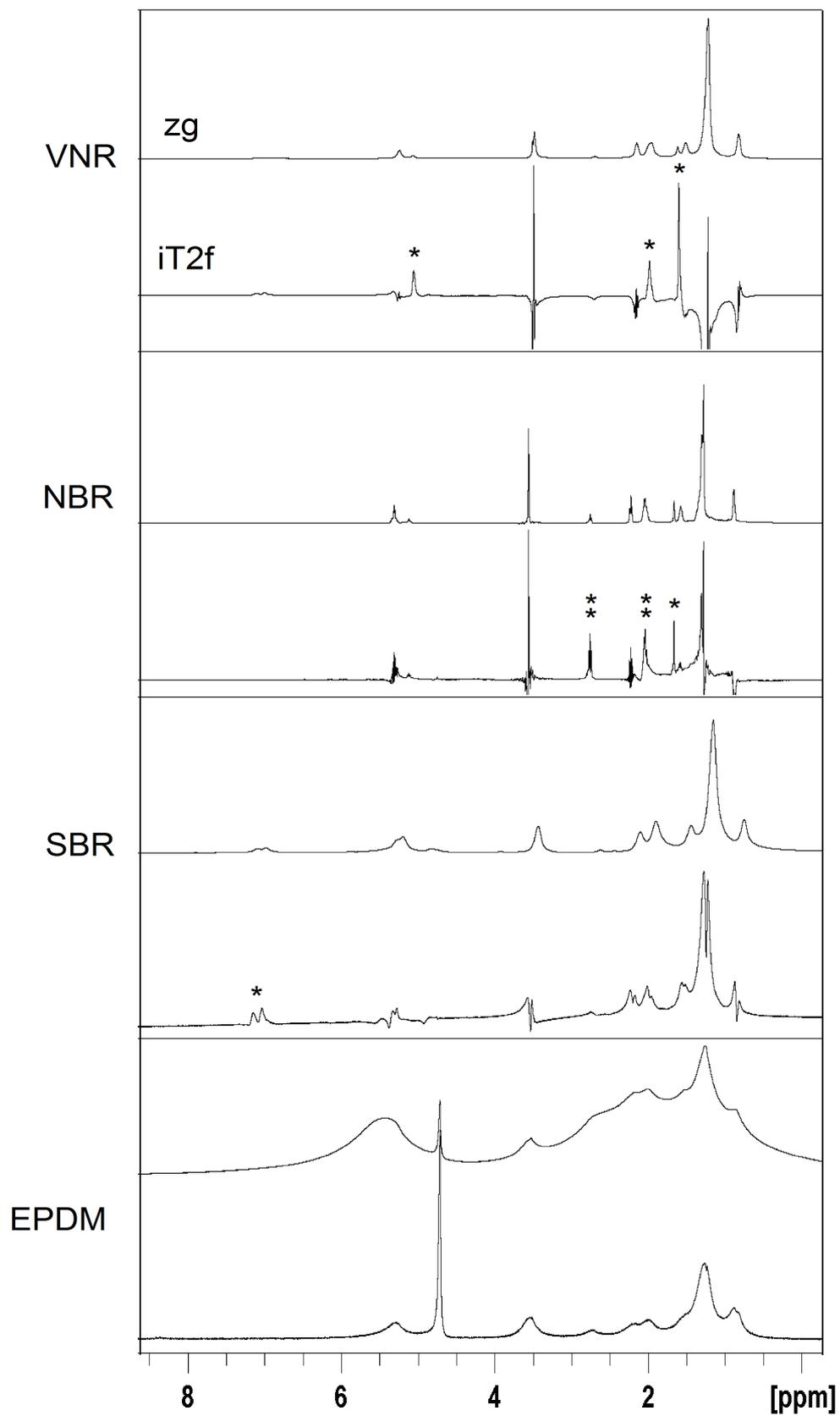


FIGURA 48 – Espectros de RMN-1H com filtro de T2 inversamente editados (iT2f) das borrachas após a exposição ao biodiesel. Asterisco: sinais da borracha; duplo asterisco: sinais do combustível.

Para destacar os componentes altamente rígidos (os quais relaxam nos primeiros instantes da sequência), métodos de edição da relaxação também baseados na difusão molecular (RADE), foram aplicados¹¹¹. O método RADE também é baseado na aplicação do eco de gradiente pulsado (PGSE – *pulsed field gradient spin echo*) que causa variações nas amplitudes dos ecos de spins em função do tombamento/tamanho molecular. Assim, a seleção dos componentes inerentes ao domínio altamente rígido do sistema é realizado através da subtração do espectro sem a aplicação do pulso de gradiente, mas com os tempos para que a difusão ocorra definidos, com um espectro obtido também sem gradiente mas com todos os tempos da sequência reduzidos ao mínimo. A FIGURA 49 mostra o perfil dos sinais das moléculas no estado altamente rígido, para as borrachas após a imersão em diesel.

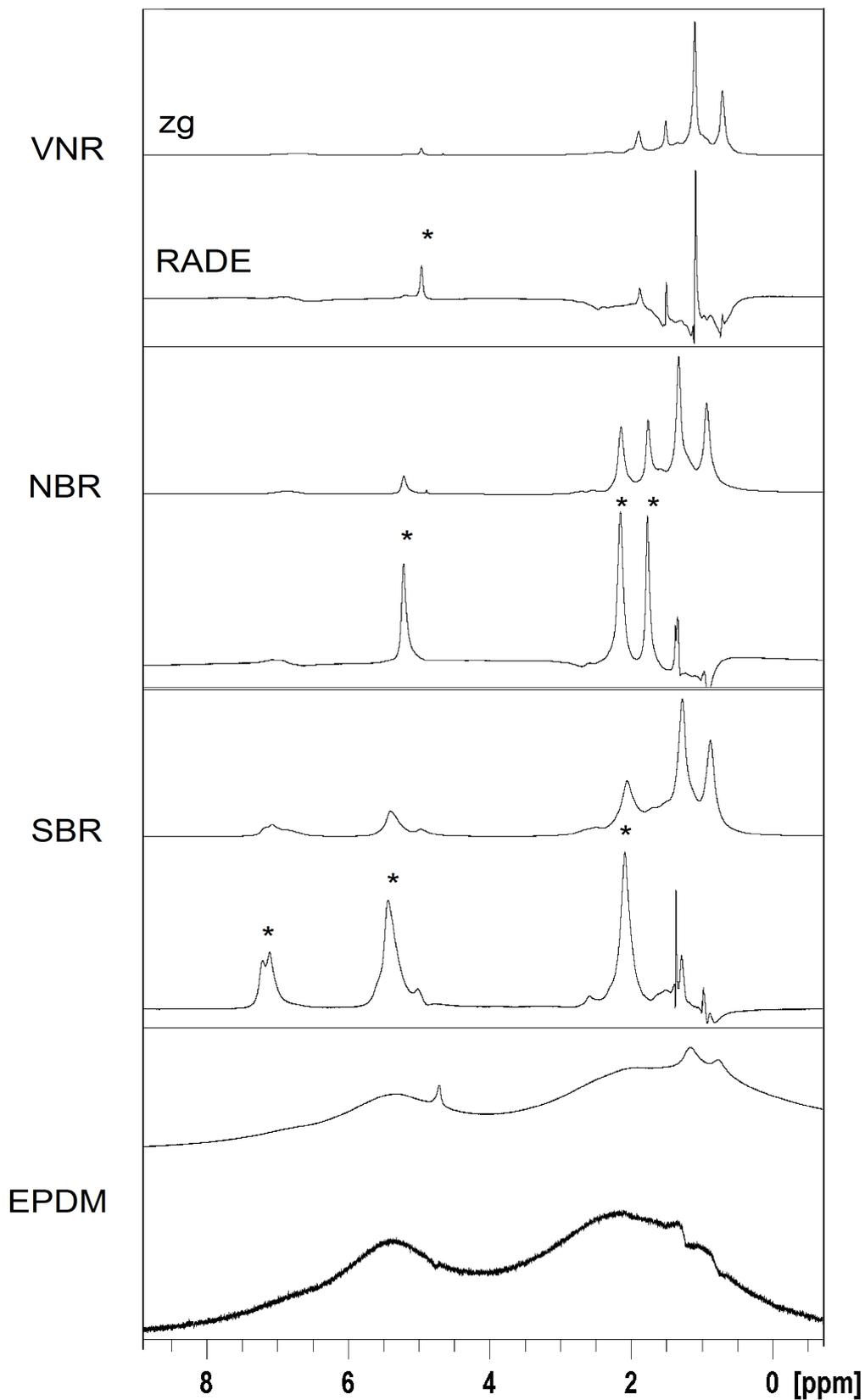


FIGURA 49 – Espectro de RMN- ^1H da fase altamente rígida editado por difusão (RADE) das borrachas após a exposição ao diesel. Asterisco: sinais da borracha.

A VNR, NBR e SBR expostas ao diesel exibiram sinais da estrutura polimérica (asteriscos na FIG. 49), mostrando que a porção altamente rígida ainda está presente, principalmente para a NBR e a SBR, com sinais mais intensos. O espectro da EPDM é composto de todos os sinais referentes ao polímero, demonstrando que, mesmo após a exposição ao diesel, a EPDM apresenta uma estrutura altamente rígida, pouco afetada pela presença do combustível. A FIGURA 50 mostra o perfil dos sinais das moléculas no estado altamente rígido, para as borrachas após a imersão em biodiesel.

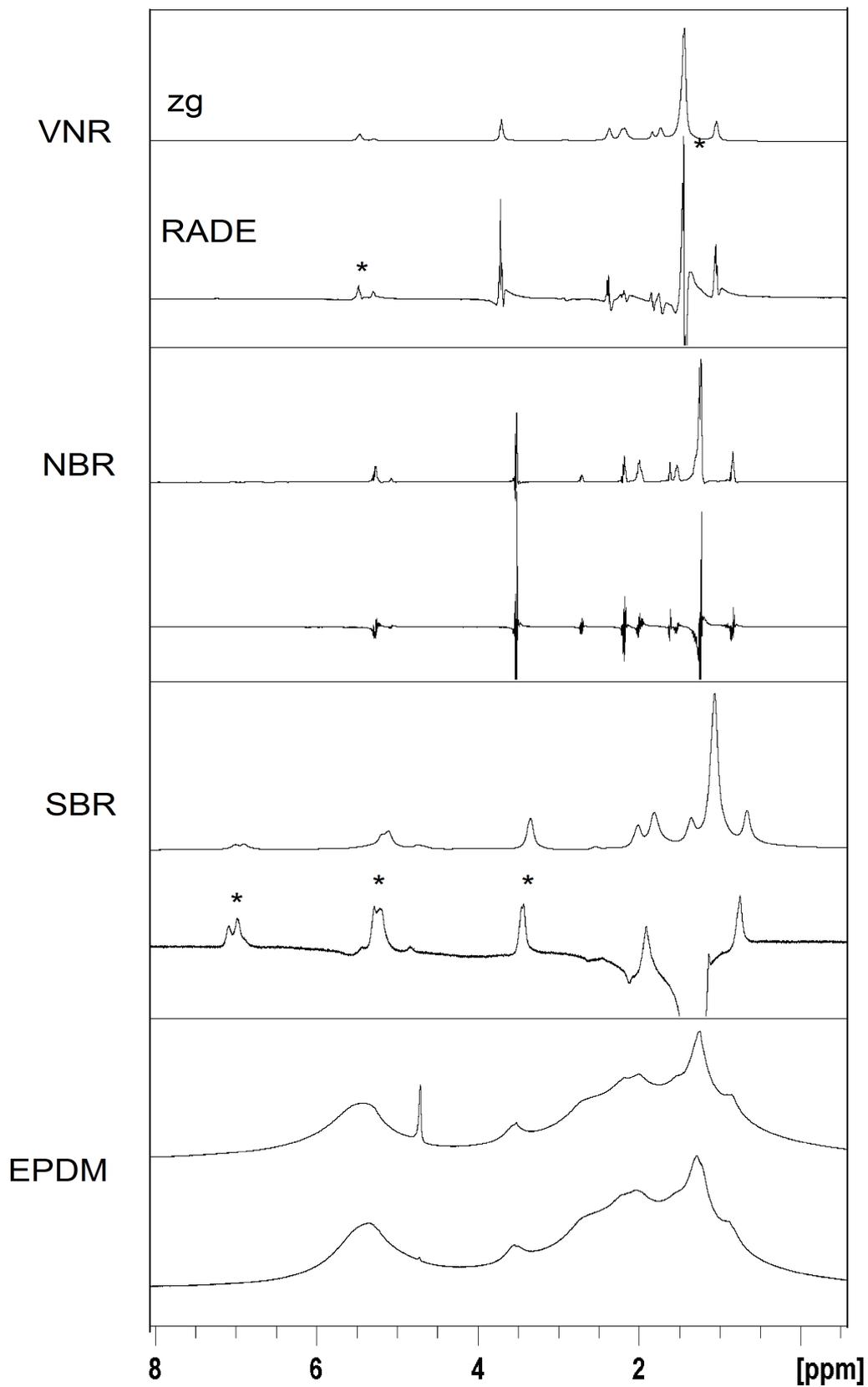


FIGURA 50 – Espectro de RMN- ^1H da fase altamente rígida editado por difusão (RADE) das borrachas após a exposição ao biodiesel. Asterisco: sinais da borracha.

Para a VNR exposta ao biodiesel, o sinal inerente a região olefínica do isopreno é observada, mas com baixa intensidade (pequena quantidade de domínios altamente rígidos), evidenciando que tal elastômero foi bastante afetado pelo combustível. Para a NBR, o efeito do biodiesel é ainda mais pronunciado já que o espectro do RADE apresenta sinais com característica dispersiva, demonstrando a inexistência de domínios altamente rígidos na borracha. A SBR exibiu sinais da estrutura polimérica (asteriscos na FIG. 50) indicando que a porção altamente rígida ainda está presente e conseqüentemente, que o biodiesel tem um efeito menor sob a estrutura da SBR, quando comparado com as anteriores. A EPDM apresenta a maior a quantidade de componentes altamente rígidos dentre as borrachas em estudo. Contudo, resíduos de biodiesel ainda são observados no espectro evidenciando que o biodiesel penetra eficientemente na estrutura da borracha, mas este encontra-se com mobilidade altamente restrita devido à forte interação borracha-biodiesel. Este biodiesel provoca um amolecimento das cadeias, aumenta a mobilidade das cadeias do material, o que resulta na maior resolução espectral e intensidade.

Os protocolos para selecionar os domínios rígidos, através das sequências iT2f e RADE, apresentaram resultados complementares. O método iT2f seleciona a porção do espectro com mobilidade restrita, oriunda da macromolécula. Já o RADE, destaca os sinais da fração altamente rígida das borrachas e não apresenta sinais da porção observada com o iT2f. A VNR apresentou uma pequena porção rígida e para a NBR, o método RADE indicou a ausência, enquanto que o iT2f mostrou porções de macromoléculas presentes em ambas as borrachas. Estas diferenças ocorreram devido à processo de modificações estruturais da borracha, onde menores cadeias de macromoléculas devem ter sido formadas e, portanto, não apareceram nos experimentos de difusão editada, porém são observadas no experimento iT2f. Para a SBR, o método iT2f apresentou como sinais da parte mais rígida, a macromolécula e combustível de mobilidade restrita e o método RADE apresentou somente os sinais das macromoléculas de mobilidade altamente restringida. Para a EPDM, os resultados decorrentes de ambos os experimentos foram similares, mostrando que o biodiesel que penetra na borracha, permanece com movimento altamente restringido nos poros, mas não os dilata. Além disto, através do experimento de ^{13}C HPDEC, pode-se notar também a presença do biodiesel na estrutura do elastômero (FIGURA 51). Ademais, para a NR (FIGURA

52), NBR (FIGURA 53) e SBR (FIGURA 54), tal fato também é observado em maiores extensões.

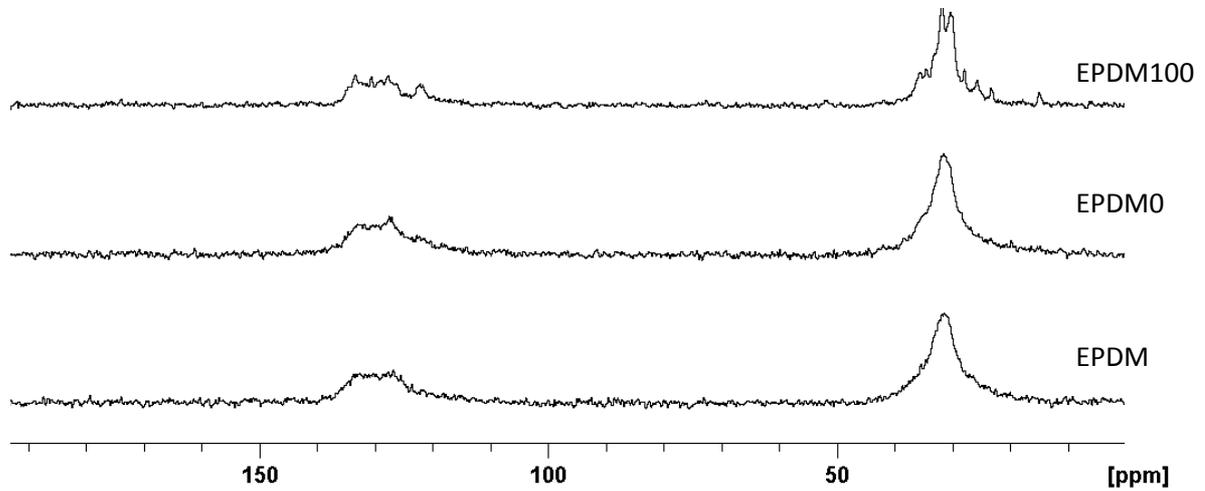


FIGURA 51 – ^{13}C HPDEC da EPDM antes e após o contato com o diesel (EPDM0) e biodiesel (EPDM100).

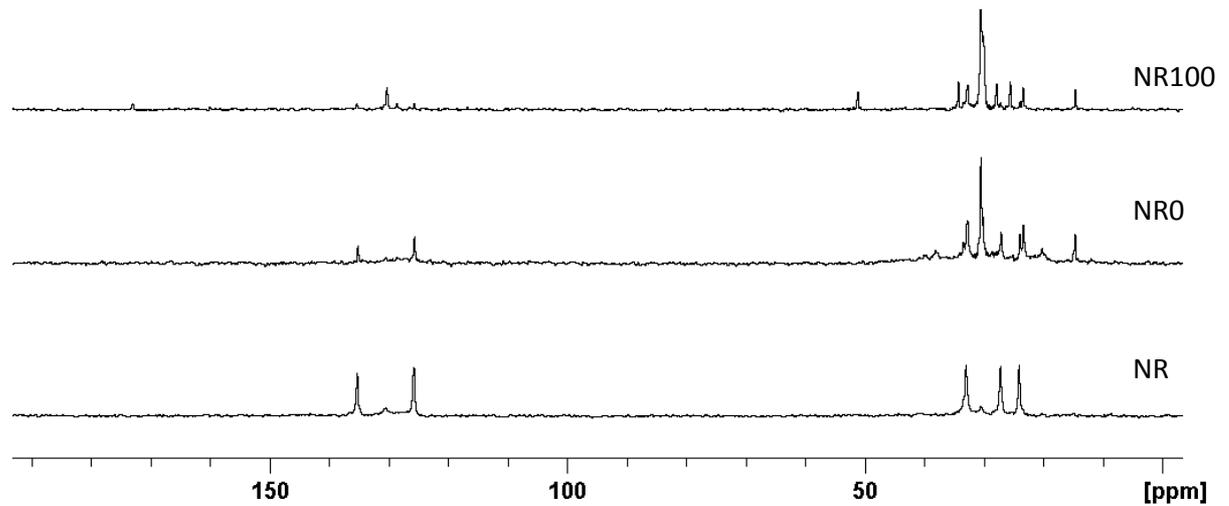


FIGURA 52 – ^{13}C HPDEC da NR antes e após o contato com o diesel (NR0) e biodiesel (NR100).

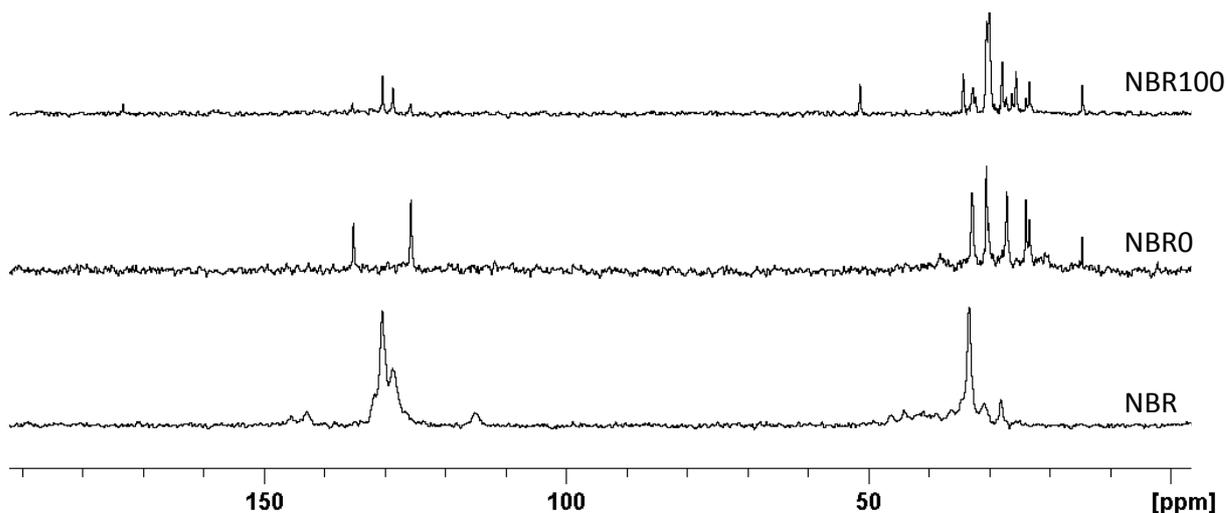


FIGURA 53 – ^{13}C HPDEC da NBR antes e após o contato com o diesel (NBR0) e biodiesel (NBR100).

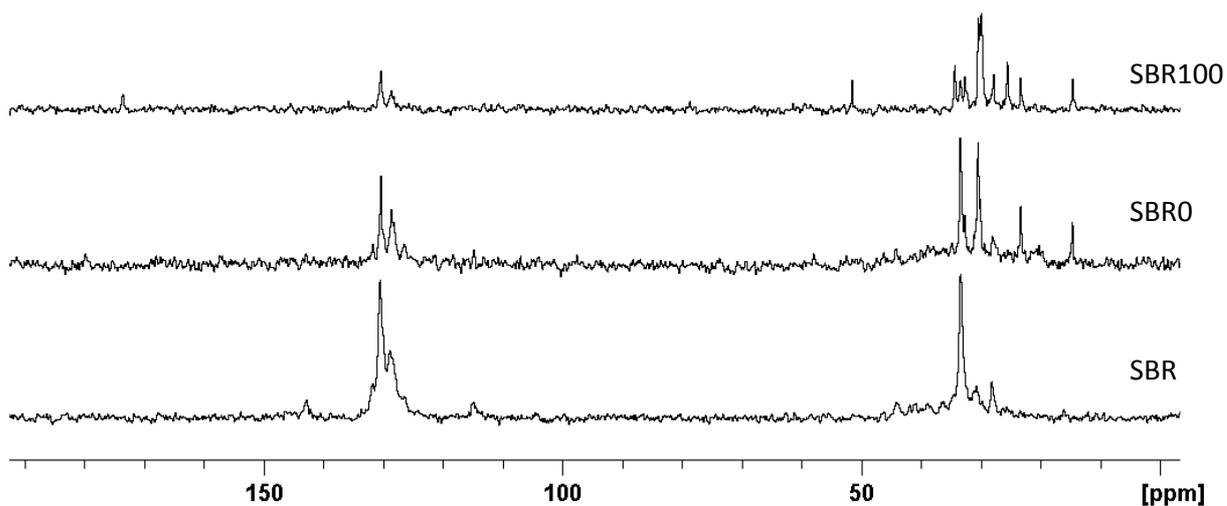


FIGURA 54 – ^{13}C HPDEC da NBR antes e após o contato com o diesel (NBR0) e biodiesel (NBR100).

3.2.2 1D ^{13}C CMP-NMR

Os experimentos de RMN¹Heditados se mostraram promissores para estudar as diferentes fases presentes em um sistema complexo. Assim, o mesmo protocolo foi testado para um núcleo menos abundante, o ^{13}C , em que uma única borracha foi escolhida para ilustrar a aplicação. O estudo se baseou na sequência de pulsos CP-MAS de ^{13}C , precedida pelo bloco de CPMG. Durante este bloco a magnetização dos ^1H resultantes das porções mais rígidas relaxam e desta forma,

não transferem magnetização para o ^{13}C durante a aplicação do pulso de polarização cruzada da CP-MAS¹¹¹. Assim, foi adquirido um espectro de borracha natural antes da exposição aos combustíveis (VNR), o qual foi utilizado para a obtenção das melhores condições para análise, ou seja, tempo de contato e filtro de T_2 . Em seguida, esses mesmos parâmetros foram utilizados para obter os espectros das borrachas expostas ao diesel (VNR0) e ao biodiesel (VNR100) (FIGURA 55). Deste modo, sinais oriundos da fase gel do sistema são obtidos já que, com o uso do filtro, não são observadas as magnetizações da porção rígida do espectro e nem da fase líquida pois, nesta última, os movimentos anisotrópicos reduzem as interações dipolares, aumentando a distância internuclear e impossibilitando a transferência de polarização durante o pulso do CP.

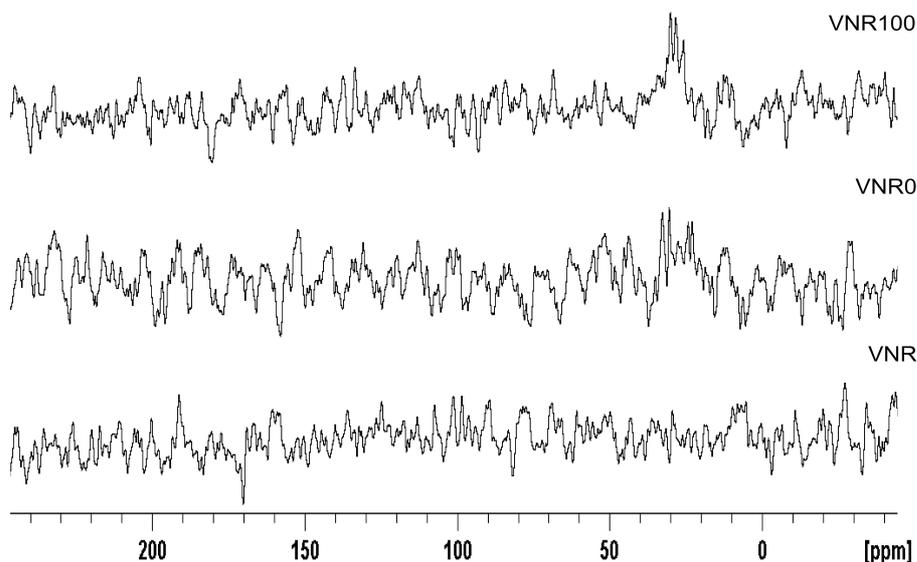


FIGURA 55 – ^{13}C CP-MAS com filtro de T_2 para a borracha antes e após a exposição aos combustíveis.

Para a amostra não exposta e para a exposta em diesel (VNR0), nenhum sinal foi observado. Já para a amostra exposta em biodiesel, sinais em torno de 20 ppm aparecem (VNR100). Isto mostrou que o biodiesel induziu processo de amolecimento e formação da porção gel na VNR, assim como perdas de estabilidade com o aumento de modificações estruturais, corroborando os resultados obtidos nos experimentos anteriores.

Além disso, realizou-se experimentos com a variação do tempo de contato para algumas borrachas. O mecanismo de polarização cruzada (CP) é

baseado em interações heteronucleares que dependem das distâncias internucleares e da mobilidade das moléculas envolvidas¹⁰³. Nos estudos das borrachas, experimentos com variação no tempo de contato foram empregados para a EPDM, que foi menos danificada, e para a SBR, que foi afetada moderadamente. A construção das curvas normalizadas foram realizadas para amostras com 30 e 90 dias de exposição e para as regiões alifáticas (FIG. 56a) e aromáticas (FIG. 56b) da EPDM, e apenas para região alifática (FIG. 56c) da SBR, já que a relação sinal-ruído da região aromática não foi adequada para construção do gráfico.

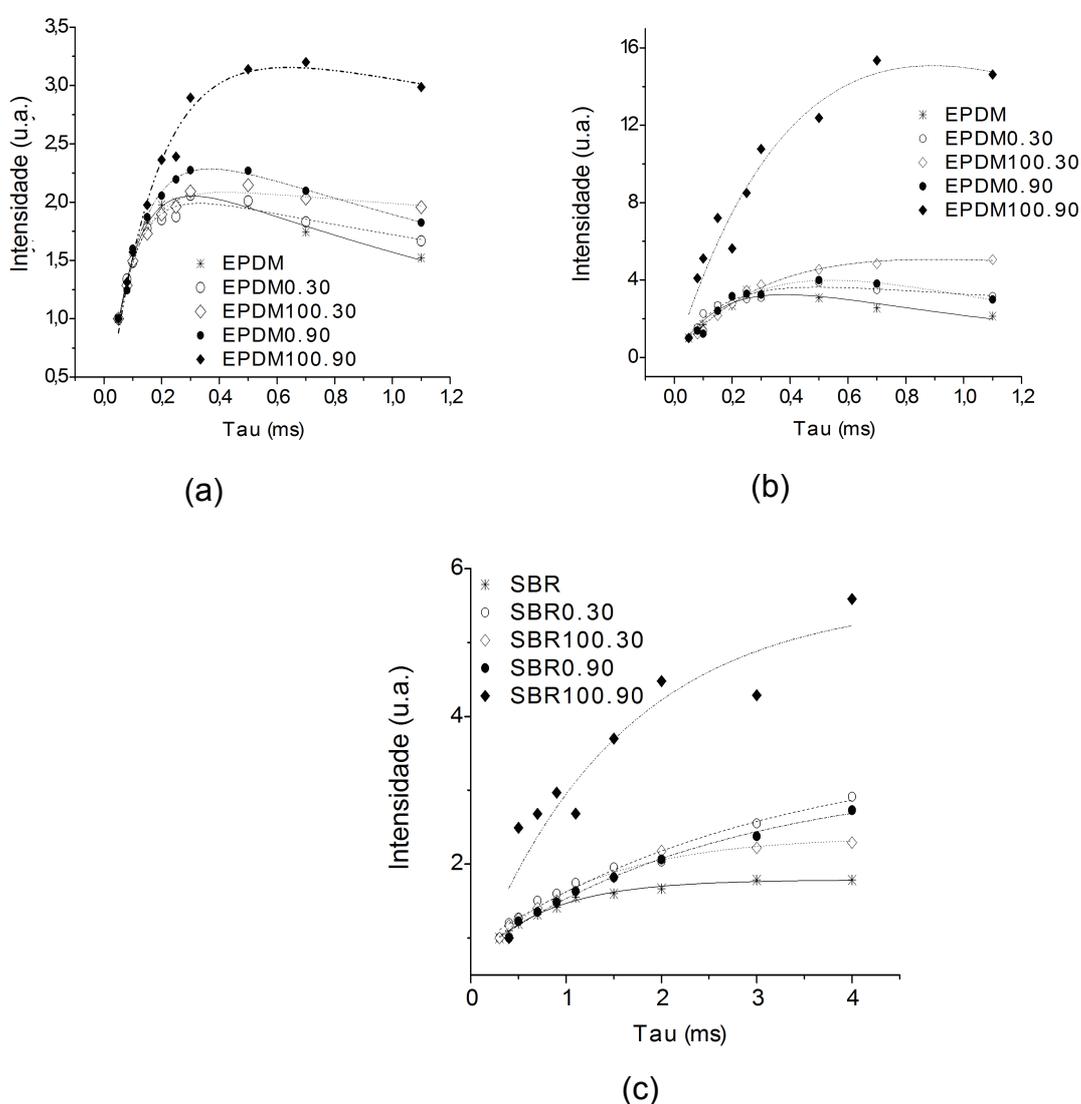


FIGURA 56 - Curvas de tempo de contato versus intensidade do sinal normalizadas para as regiões: a) alifáticas e b) aromáticas para a EPDM, e para região alifática (c) da SBR.

Os gráficos de barras para a transferência de magnetização entre o hidrogênio e o carbono mais próximo (T_{CH}), foram obtidos (FIGURA 57) a partir da equação 7¹³⁴. As curvas na FIGURA 56, apresentaram um comportamento exponencial crescente bem definido no início do gráfico. Com a utilização da Equação 7, este comportamento é traduzido como o tempo (T_{CH}), em que o núcleo de 1H e o núcleo de ^{13}C devem permanecer na mesma frequência, para que a transferência de polarização ocorra. Contudo, o decréscimo da curva não foi obtido devido a limitações inerentes à sonda CMP. Assim, a informação sobre a relaxação governada pelo decaimento do 1H ($T_{1\rho}$) não foram devidamente obtidas.

$$I(t) = I_0 \left(1 - T_{CH}/T_{1\rho}^h\right)^{-1} \left[\exp(-t/T_{1\rho}^h) - \exp(-t/T_{CH})\right] \quad \text{Equação 7}$$

Os valores de T_{CH} foram diferentes para as diferentes regiões da EPDM. A transferência de polarização foi mais rápida na região alifática, o que é esperado, pois é uma região intrínseca de hidrogênios metilênicos e metílicos. Além disso, a eficiência da polarização cruzada reduz (aumento do T_{CH}) com o incremento de biodiesel e ao longo do tempo. Restrições físicas e químicas (pontos de reticulação), bem como o polímero utilizado, resultam em diferentes tipos e forças de interações no estado sólido que, conseqüentemente, influem na resistência da borracha a óleos (resistência ao intumescimento). Assim, a permeação do combustível na estrutura elastomérica causa um intumescimento e concomitante aumento de mobilidade das cadeias. Segundo dados reportados, o diesel causa maior intumescimento na EPDM.⁵² Contudo, dados oriundos dos experimentos de T2f e iDE demonstraram que traços do biodiesel permanecem na estrutura da EPDM (o que não é observado para a EPDM exposta ao diesel). Desta forma, a o tempo de contato requerido (T_{CH}) mais elevado, indica o distanciamento entre as cadeias da borracha (principalmente nas amostras expostas ao biodiesel puro e com longos tempos de exposição - 90 dias) e conseqüente o incremento na mobilidade do sistema, evidenciando o maior efeito do biodiesel na EPDM. Para a SBR, o T_{CH} aumentou de forma mais acentuada e principalmente para a amostra com longo tempo de exposição (90 dias), mostrando que este polímero foi muito afetado pelo biodiesel, como reportado em publicações anteriores.⁵¹

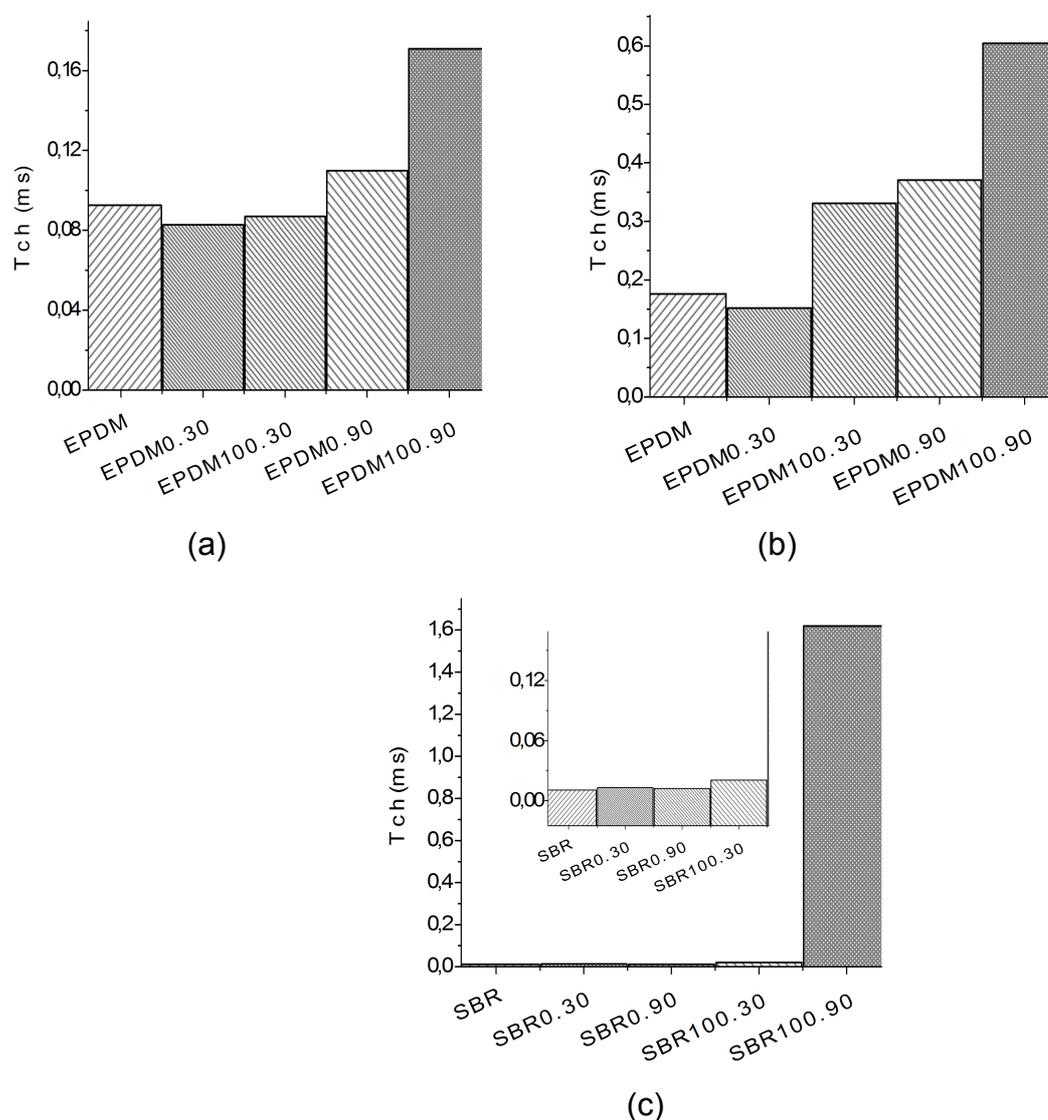
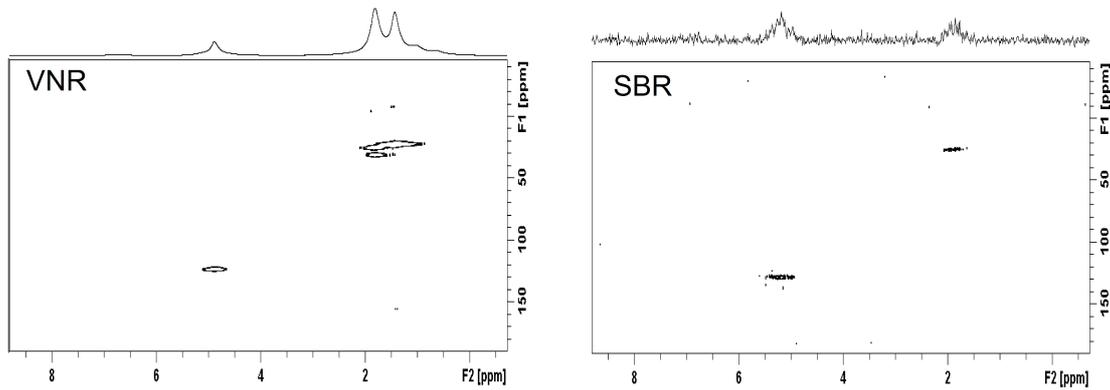
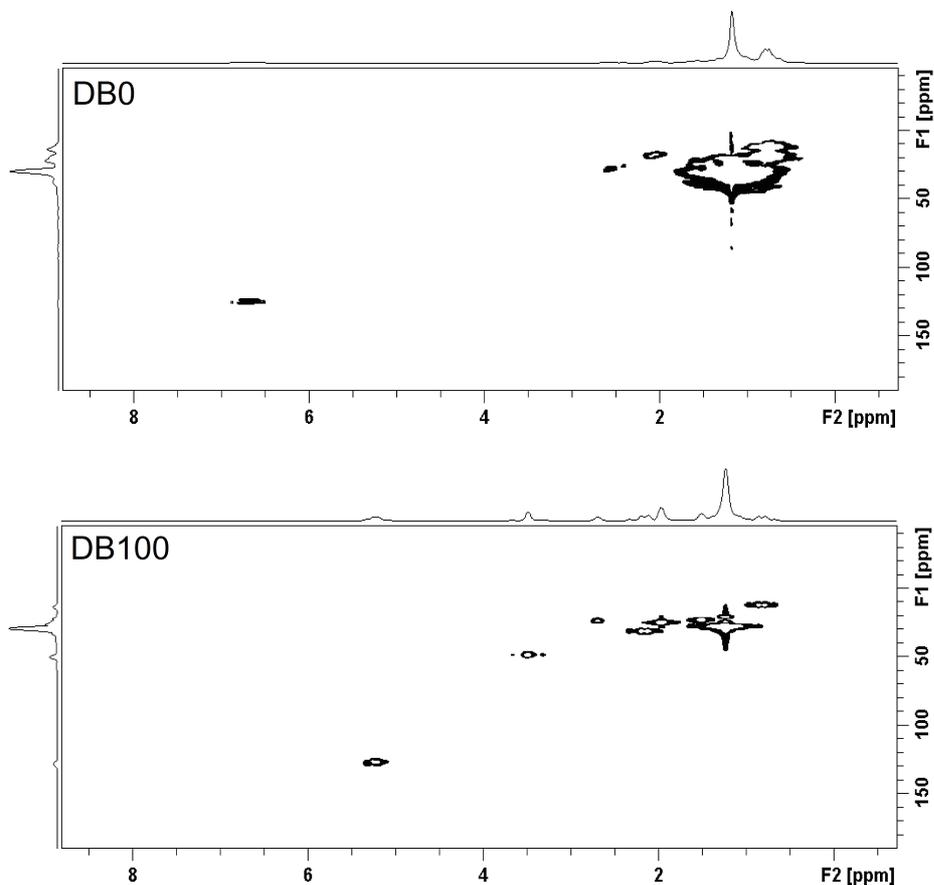


FIGURA 57 – Gráfico de barras para os valores de T_{CH} obtidos para as regiões: a) alifáticas e b) aromáticas da EPDM, e da região c) alifática da SBR.

3.2.3 Experimentos bidimensionais

gHSQC

Buscando alcançar informações mais específicas sobre mudanças estruturais nos elastômeros, experimentos de RMN em duas dimensões foram realizados para a VNR e SBR. A FIGURA 58, exibe o mapa de correlação ^1H - ^{13}C gHSQC das borrachas VNR, NBR e SBR e a FIGURA 59, dos combustíveis.

FIGURA 58 – ^1H - ^{13}C gHSQC das borrachas antes da exposição.FIGURA 59 – ^1H - ^{13}C gHSQC dos combustíveis antes da exposição.

Para a VNR, o gHSQC foi facilmente obtido. Para a SBR, esta situação não foi igualmente observada. Isto indica que, como reportado anteriormente, a SBR é um elastômero mais rígido, o que justificaria a utilização do experimento HETCOR (*heteronuclear correlation*) no estado sólido, com o uso da transferência de polarização inserida na sequência. Contudo, para fins de comparação, os dados do

gHSQC para as amostras, foram obtidos da mesma forma, com os mesmos parâmetros de aquisição. Na FIGURA 60, estão comparados os espectros da VNR antes (preto) e depois da exposição ao biodiesel (vermelho) e ao diesel (azul) com expansões na região alifática e aromática. Na TABELA 4 estão apresentados os deslocamentos químicos da VNR antes e após a exposição.

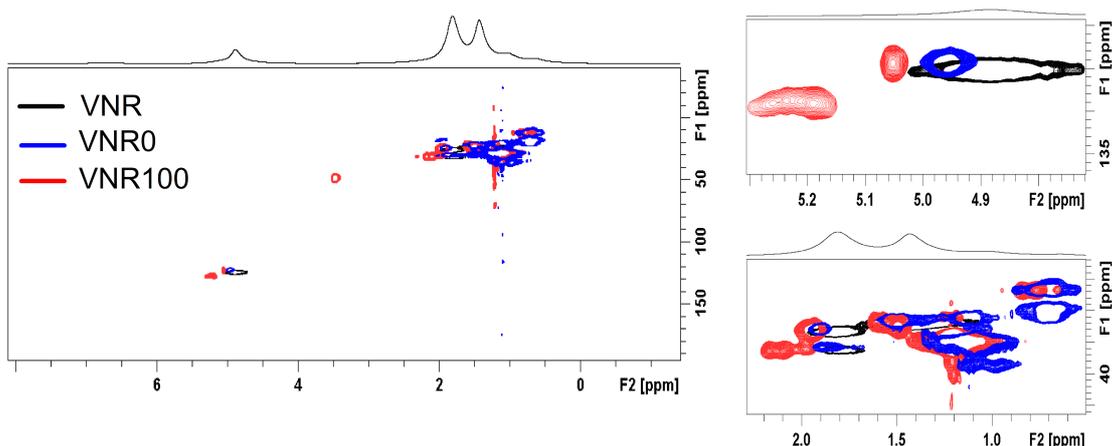


FIGURA 60 – ^1H - ^{13}C gHSQC da VNR antes (preto) e após a exposição ao biodiesel (vermelho) e ao diesel (azul) e expansões das regiões alifática e aromática.

TABELA 4 – Deslocamentos químicos da VNR antes e após a exposição e diesel e biodiesel.

δ Antes da exposição (ppm)	δ Após a exposição em diesel (ppm)	δ Após a exposição em biodiesel (ppm)
^1H : 1,41 ^{13}C : 23,9	^1H : 1,51 ^{13}C : 22,9	^1H : 1,62 ^{13}C : 23,6
^1H : 1,82 ^{13}C : 26,7	^1H : 1,90 ^{13}C : 25,8	^1H : 1,99 ^{13}C : 26,3
^1H : 1,80 ^{13}C : 32,6	^1H : 1,87 ^{13}C : 31,6	^1H : 1,99 ^{13}C : 32,0
^1H : 4,90 ^{13}C : 125,3	^1H : 4,96 ^{13}C : 124,3	^1H : 5,06 ^{13}C : 124,2

Para a borracha VNR, foram notadas pequenas variações no deslocamento químico e uma melhoria na resolução do sinal na dimensão do ^1H em torno δ 5,0 e na região alifática, principalmente após a exposição biodiesel (vermelho), mostrando aumento da mobilidade com ganho da resolução. Na FIGURA 61, estão comparados os espectros da SBR antes da exposição (preto), depois da exposição ao biodiesel (vermelho) e ao diesel (azul) com as expansões na região alifática e aromática. Logo a baixo, na TABELA 5, estão apresentados os deslocamentos químicos da NBR antes e após a exposição.

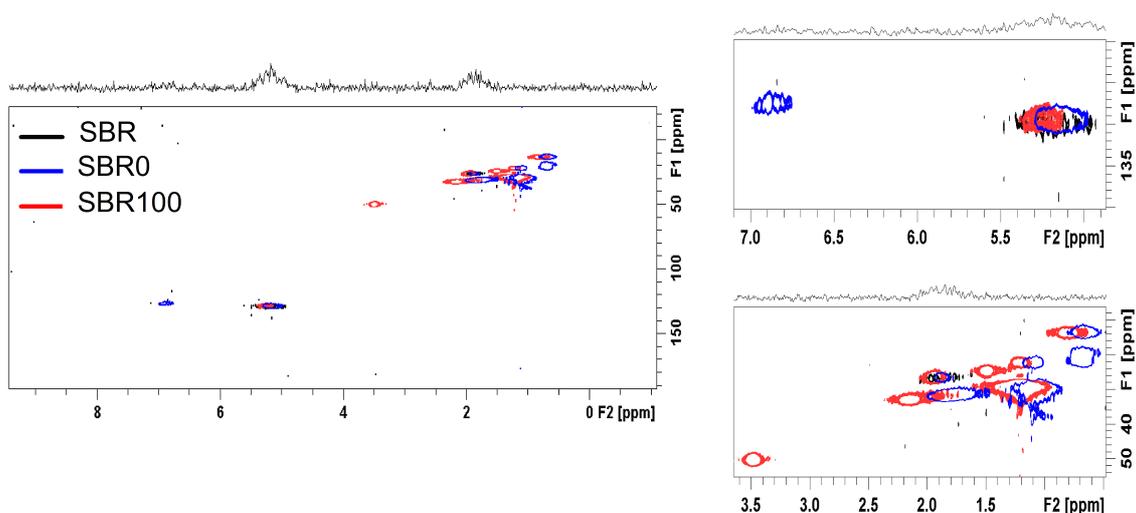


FIGURA 61 – ^1H - ^{13}C gHSQC da SBR antes (preto) e após a exposição ao biodiesel (vermelho) e ao diesel (azul) e expansões das regiões aromática e alifática.

TABELA 5 – Deslocamentos químicos da SBR antes e após a exposição e diesel e biodiesel.

δ Antes da exposição (ppm)	δ Após a exposição em diesel (ppm)	δ Após a exposição em biodiesel (ppm)
^1H : 1,85 ^{13}C : 26,5	^1H : 1,87 ^{13}C : 26,6	^1H : s ^{13}C : s
-	^1H : 1,80 ^{13}C : 32,0	^1H : 1,97 ^{13}C : 32,4
^1H : 5,19 ^{13}C : 130,0	^1H : 5,17 ^{13}C : 129,3	^1H : s ^{13}C : s

s: sinais da borracha e do biodiesel sobrepostos

Para a SBR exposta aos combustíveis, o ganho na resolução acarreta o aparecimento dos dois sinais distintos, o metilênico e o metínico. Estas características mostraram que a borracha SBR não apresentou ganho na mobilidade como na borracha VNR.

Diffusion ordered spectroscopy (DOSY)

A discriminação molecular por RMN baseada na difusão molecular possibilita a separação dos diferentes compostos em uma mistura com base na diferença dos coeficientes de difusão individuais, os quais são intrinsecamente vinculados a diferenças no tamanho e forma molecular, bem como às propriedades físicas do meio em que estão solúveis, tais como viscosidade, temperatura, etc.⁶⁹ Este método baseia-se na teoria de volume livre, no qual o movimento através dos espaços livres acessíveis da borracha regula a difusão de moléculas pequenas na matriz polimérica.¹³⁵ Deste modo, a difusão molecular é obtida por meio da atenuação dos sinais de RMN, que ocorre com a aplicação de pulsos de gradiente de campo. Ademais, a utilização deste método na sonda CMP permite o estudo do sistema multifásico, já que a determinação do coeficiente de difusão pode fornecer informações úteis que permitem a compreensão do ambiente molecular e as relações das moléculas de maior mobilidade com seus arredores. Na FIGURA 62 e 63 estão apresentados os espectros de ¹H 2D DOSY para as borrachas antes da exposição (contorno preto em menores valores de coeficiente de difusão); após a exposição em diesel (contorno verde), em biodiesel (alaranjado) e os combustíveis puros diesel (contorno em rosa) e biodiesel (contorno preto em maiores coeficientes de difusão), antes da exposição às borrachas.

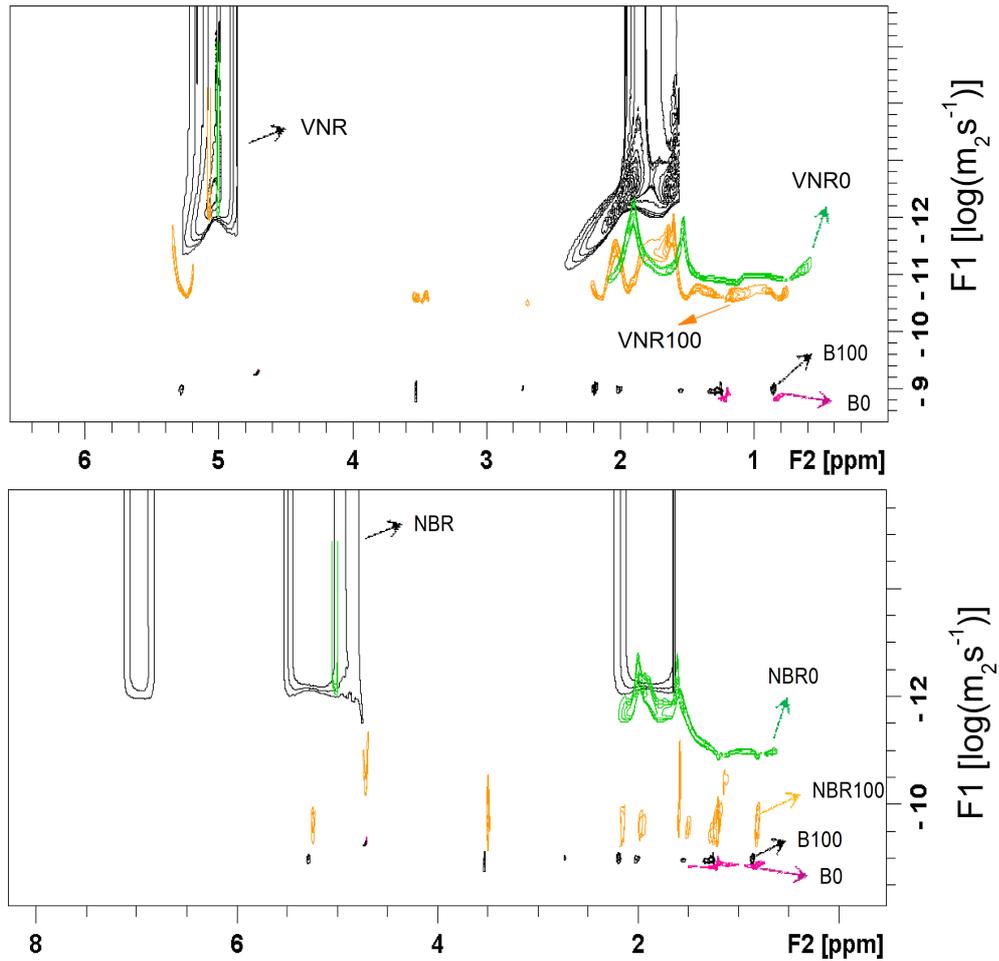


FIGURA 62 – ^1H 2D DOSY da VNR e NBR para as borrachas antes da exposição (contorno preto em menores valores de coeficiente de difusão); após a exposição em diesel (contorno verde), em biodiesel (alaranjado) e os combustíveis puros diesel (contorno em rosa) e biodiesel (contorno preto em maiores coeficientes de difusão), antes da exposição às borrachas.

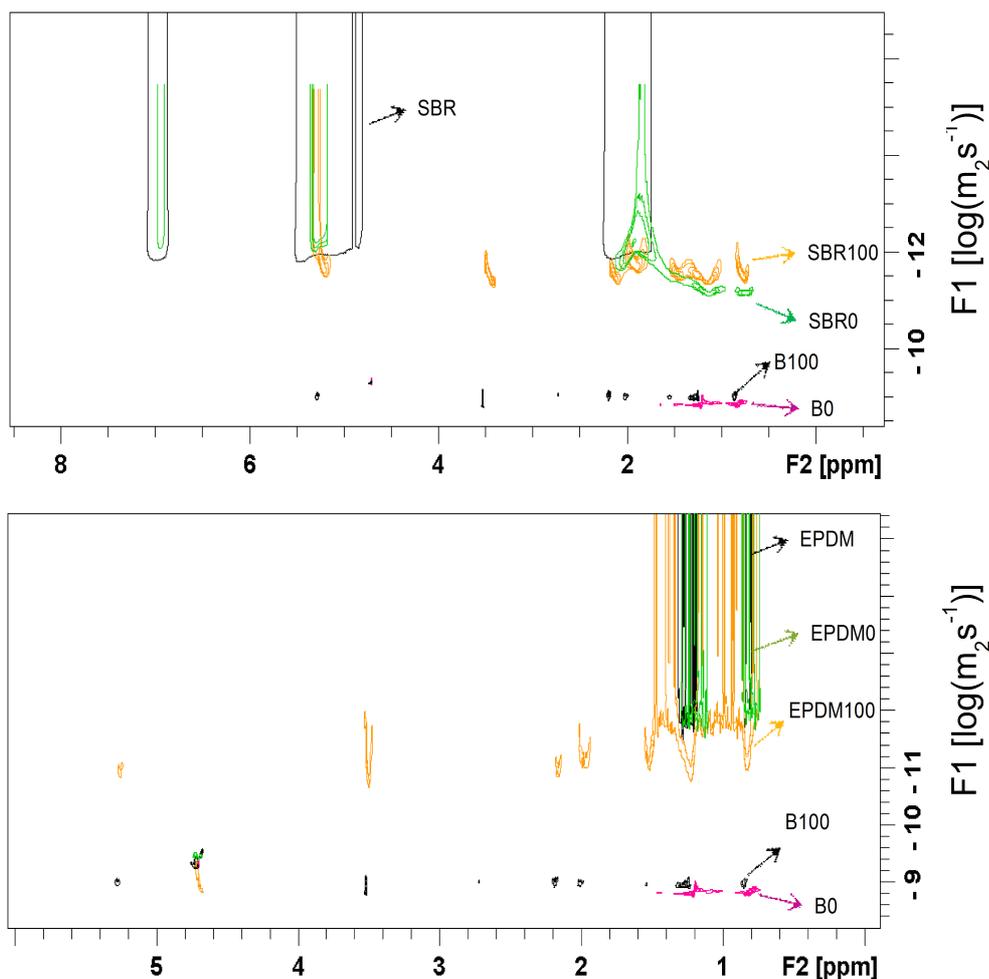


FIGURA 63 – ^1H 2D DOSY da SBR e EPDM para as borrachas antes da exposição (contorno preto em menores valores de coeficiente de difusão); após a exposição em diesel (contorno verde), em biodiesel (alaranjado) e os combustíveis puros diesel (contorno em rosa) e biodiesel (contorno preto em maiores coeficientes de difusão), antes da exposição às borrachas.

A difusão é um processo pelo qual a matéria é transportada de um ponto do sistema para outro, como o resultado do movimento molecular aleatório. As borrachas antes da exposição apresentam baixos valores de coeficiente de difusão, pois são macromoléculas de difusão muito lenta. Já os combustíveis livres (puro, antes da exposição) apresentam altos valores de coeficiente de difusão. Ademais, o biodiesel apresenta menores valores pois é composto de ácidos graxos ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ a $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$), moléculas de maior massa molecular do que as moléculas de compõe o diesel (de $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ a $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$). Após a exposição das borrachas aos combustíveis, sinais aparecem em maiores valores de coeficientes de difusão. Tais sinais são relativos aos combustíveis aprisionados na estrutura dos elastômeros estudados e

servirão como uma sonda para mapear a estrutura polimérica. Na FIGURA 64, os coeficientes de difusão dos combustíveis antes e após a exposição às borrachas estão apresentados.

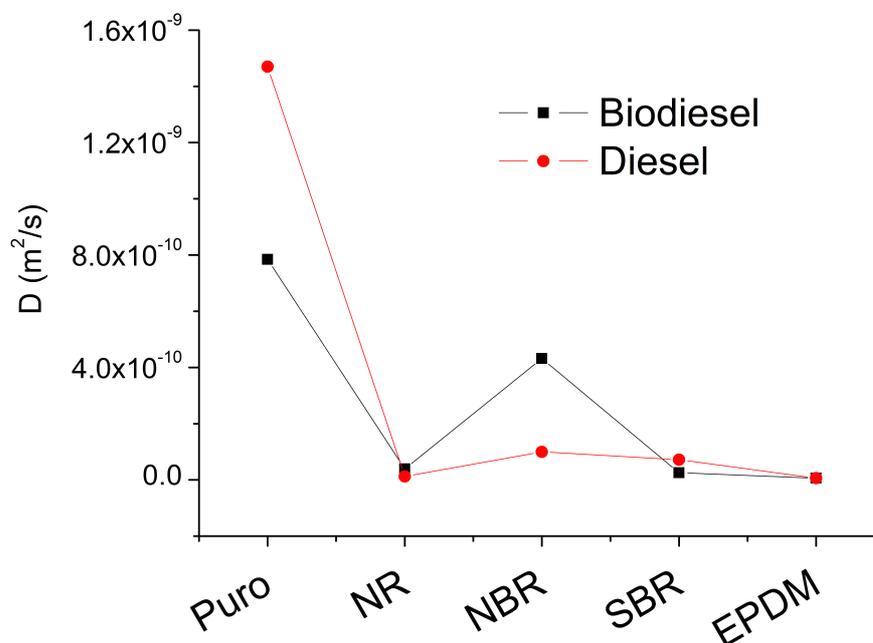


FIGURA 64 – Coeficientes de difusão dos combustíveis livres (puro) e aprisionados na estrutura dos elastômeros.

Para a VNR (FIGURA 64), ocorre a inversão dos valores dos coeficientes de difusão dos combustíveis em que o biodiesel aprisionado (VNR100) apresenta maiores valores. Este fato indica que a estrutura da borracha está impondo menos restrição à difusão quando a exposição ao biodiesel é realizada, demonstrando que a dilatação polimérica é menor quando a VNR é submetida ao contato com o diesel (VNR0). A dilatação da matriz polimérica é um fator muito importante, pois está relacionada a perda das propriedades mecânicas dos elastômeros bem como facilita a exsudação do material de enchimento. Deste modo, a VNR exposta ao biodiesel apresenta maiores alterações estruturais do material (em escala macro). Para a NBR, esta característica é mais acentuada no sistema em que o biodiesel está aprisionado (NBR100), o qual apresenta coeficiente de difusão ainda maior, mais próximo ao do biodiesel livre (DB100). Já o diesel aprisionado (NBR0) apresenta menores valores. Para a SBR, a tendência dos combustíveis aprisionados segue a mesma observada para os combustíveis livres em que a SBR100 apresenta menores valores de coeficiente de difusão do que a SBR0,

demonstrando que os combustíveis apresentam aproximadamente a mesma restrição na mobilidade. Os combustíveis expostos à EPDM apresentam coeficientes de difusão similares e próximos a EPDM não exposta (FIGURA 63) demonstrando que a macroestrutura da borracha não sofreu alterações com o inchamento.

3.2.4 Dessorção por eletrospray (DESI)

No DESI o jato de gotículas carregadas do solvente (spray) provoca a dessorção e ionização do analito, que migra para fase gasosa e segue para o analisador de massas. Na FIGURA 65 estão apresentadas as imagens oriundas do mapeamento relativo ao íon de m/z 309 e m/z 293. Estes íons foram selecionados, pois são relativos ao éster metílico de ácido palmítico com o aduto de potássio $[C_{17}H_{34}O_2+K]^+$, e ao éster metílico do ácido linolênico $[C_{19}H_{33}O_2+H]^+$, constituintes do biodiesel. Para a borracha SBR, as imagens foram obtidas, porém os resultados não foram consistentes. Assim, na FIGURA 65, estão apresentadas as imagens de mapeamento do íon 309 para as borrachas EPDM e VNR e do íon m/z 293 da NBR.

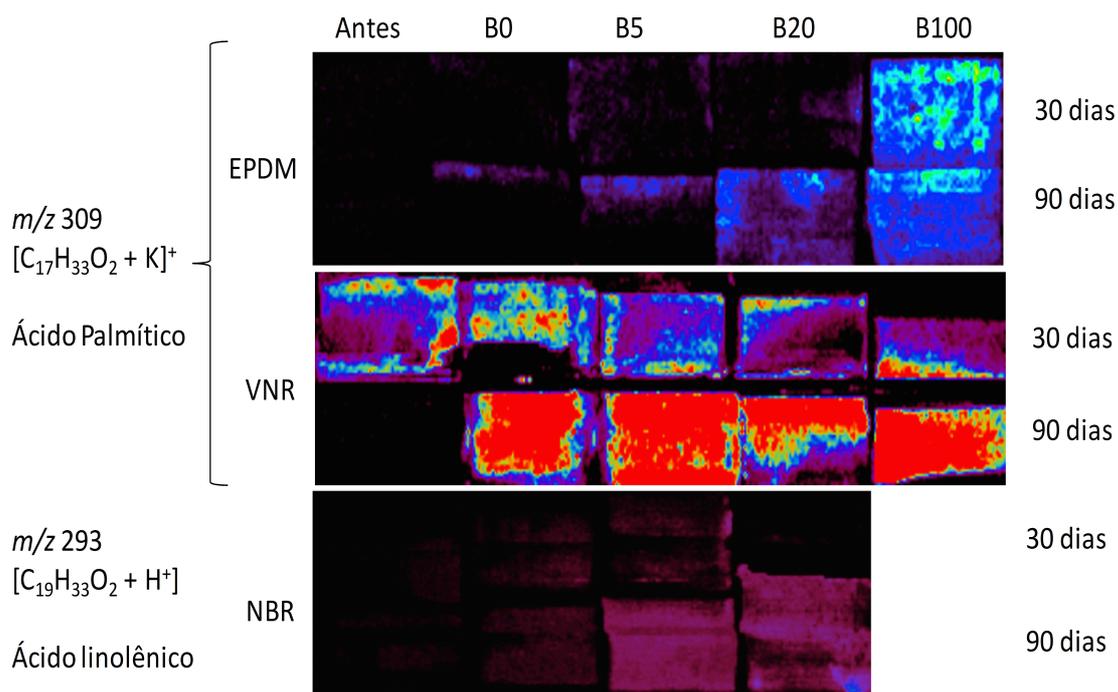


FIGURA 65 – Imagens formadas a partir dos íons referentes ao biodiesel para a EPDM, VNR e NBR.

Como esperado, os íons referentes ao biodiesel aumentam a medida que a porcentagem de biodiesel aumenta na mistura. Deste modo é perceptível a presença de biodiesel incrustado na estrutura da EPDM, demonstrando mais uma vez que o biodiesel penetra com eficiência em sua estrutura. Para a VNR, o elastômero antes da exposição (no conjunto de amostras com 30 dias de exposição) apresenta sinais do biodiesel. Isto ocorre provavelmente devido a alguma contaminação no preparo da amostra. Para a NBR, a imagem para a borracha exposta ao biodiesel não foi apropriadamente obtida devido a sua alta degradação, que impossibilitou a amostragem. Na FIGURA 66 estão apresentadas as imagens das borrachas com o mapeamento do íon m/z 349, caracterizado pela adição de uma molécula de hidroperóxido e de aduto de sódio ao éster do ácido linoléico $[C_{19}H_{33}O_2 + OOH + Na]^+$, sendo, portanto, oriunda do biodiesel oxidado.

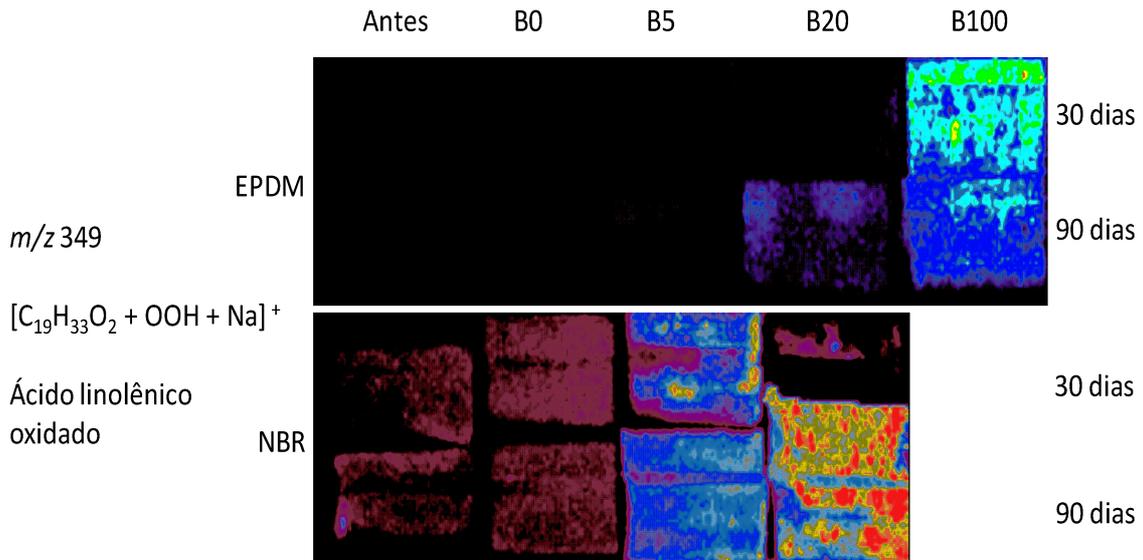


FIGURA 66 - Imagens formadas a partir dos íons referentes ao biodiesel oxidado para a EPDM e NBR.

Desta forma, observa-se que o biodiesel incrustado na EPDM e na NBR está oxidando, motivo pelo qual as borrachas estão degradando. O DESI permitiu, pela primeira vez, a visualização da topografia dos elastômeros expostos aos combustíveis em que, na EPDM, pode-se constatar que há compostos de oxidação do biodiesel, incrustado em sua estrutura, fato que pode causar maior degradação do material em longo prazo.

4. CONCLUSÕES

O uso da sonda CMP foi muito importante pois possibilitou o entendimento das mudanças macroestruturais dos elastômeros, após o contato com os combustíveis. Os dados demonstraram um grande amolecimento da estrutura. Os experimentos de T2f e iDE demonstraram que o ganho de mobilidade das cadeias aumenta com o incremento de biodiesel na mistura e que a cadeia molecular não foi quebrada, respectivamente. Além disto pode-se observar que até um tênue intumescimento da EPDM pode ser acompanhado pela RMN. A iT2f indicou os domínios enrijecidos no qual a porção acrilonitrilo da NBR interagem fortemente com a parte olefínica do biodiesel e/ou com as carboxilas presentes. Já o RADE evidenciou os domínios altamente rígidos em que a VNR e NBR não apresentaram nenhum sinal (biodiesel), a SBR uma maior porção e a EPDM uma grande porção. Os experimentos de tempo de contato variável demonstraram que o biodiesel que penetra na EPDM também causa relaxação das cadeias poliméricas e que a RMN pode acompanhar até uma tênue variação. O DOSY permitiu a observação dos combustíveis livres e aprisionados nos elastômeros mostrando que, na NBR, o biodiesel aprisionados tem alta difusão, o que indica degradação da rede polimérica e, na EPDM, a difusão é bastante restrita. O DESI fornece informações sobre a topografia dos elastômeros indicando a presença de biodiesel oxidado na estrutura da borracha EPDM.

Através destes resultados, ordem de compatibilidade das borrachas com biodiesel pode ser sumarizada como: NBR<VNR<SBR<EPDM.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. O'BRIEN, J.; CASHELL, E.; WARDELL, G. E. & MCBRIERTY, V. J. "An NMR Investigation of the Interaction between Carbon Black and cis-Polybutadiene". *Macromolecules*, 9: 653, 1976.
2. HILLS, D. A. Heat transfer and vulcanisation of rubber. Elsevier Pub. Co., 1971.
3. DEAN, W. A luta pela borracha no Brasil - um estudo de história ecológica. São Paulo: Nobel, 1989.
4. RAJAN, V. V.; DIERKES, W. K.; JOSEPH, R. & NOORDERMEER, J. W. M. "Science and technology of rubber reclamation with special attention to NR-based waste latex products". *Prog Polym Sci*, 31: 811, 2006.
5. LEWIS, W. K.; SQUIRES, L. & NUTTING, R. D. "Mechanism of rubber vulcanization with sulfur". *Ind Eng Chem*, 29: 1135, 1937.
6. RODGERS, B.; WADDELL, W. H. & KLINGENSMITH, W. Rubber Compounding. In: MARK, H. F. (Ed.). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 3. Pennsylvania State: John Wiley & Sons, Inc., v.12, 2002. p.614.
7. NUNES, D. S. S.; COUTINHO, F. M. B. & MELLO, I. L. "Principais aspectos da polimerização do 1,3-butadieno". *Polímeros*, 15: 296, 2005.
8. BRYDSON, J. A. *Rubbery Materials and their Compounds*. Springer, 1988.
9. MORTON, M. *Rubber Technology*. 2. New York: Springer, 1987.
10. BARLOW, F. W. *Rubber compounding: principles, materials, and techniques*. New York: M. Dekker, 1988.
11. JOHNSON, P. S. *Rubber Processing: An Introduction*. Hanser, 2001.
12. MARK, J. E. & ERMAN, B. *Science and Technology of Rubber*. Elsevier Science, 2011.
13. BOKOBZA, L. "The Reinforcement of Elastomeric Networks by Fillers". *Macromol Mater Eng*, 289: 607, 2004.
14. FRÖHLICH, J.; NIEDERMEIER, W. & LUGINSLAND, H. D. "The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36: 449, 2005.
15. BOEHM, H. P. "Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons". *Carbon*, 32: 759, 1994.
16. ZHU, Z.; THOMPSON, T.; WANG, S.-Q.; VON MEERWALL, E. D. & HALASA, A. "Investigating Linear and Nonlinear Viscoelastic Behavior Using Model Silica-Particle-Filled Polybutadiene". *Macromolecules*, 38: 8816, 2005.
17. VILGIS, T. A. "Time scales in the reinforcement of elastomers". *Polymer*, 46: 4223, 2005.
18. LITVINOV, V. M. & DE, P. P. *Spectroscopy of Rubbers and Rubbery Materials*. Rapra Technology, 2002.
19. ASTM. Standard D573 - 04 (2010), Standard Test Method for Rubber—Deterioration in an Air Oven. West Conshohocken, PA: ASTM International 2010.
20. ASTM. Standard D1349 - 09, Standard Practice for Rubber-Standard Temperatures for Testing. West Conshohocken, PA: ASTM International 2009.
21. GARBARCZYK, M.; KUHN, W.; KLINOWSKI, J. & JURGA, S. "Characterization of aged nitrile rubber elastomers by NMR spectroscopy and microimaging". *Polymer*, 43: 3169, 2002.
22. RADHAKRISHNAN, C. K.; ALEX, R. & UNNIKRISHNAN, G. "Thermal, ozone and gamma ageing of styrene butadiene rubber and poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends". *Polym Degrad Stabil*, 91: 902, 2006.

23. MITRA, S.; GHANBARI-SIAHKALI, A. & ALMDAL, K. "A novel method for monitoring chemical degradation of crosslinked rubber by stress relaxation under tension". *Polym Degrad Stabil*, 91: 2520, 2006.
24. BOZBAS, K. "Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12: 542, 2008.
25. VAN GERPEN, J. "Biodiesel processing and production". *Fuel Process Technol*, 86: 1097, 2005.
26. MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D. & NAIK, S. N. "Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10: 248, 2006.
27. JANAUN, J. & ELLIS, N. "Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel". *Renew Sust Energ Rev*, 14: 1312, 2010.
28. KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J. H. & KRAHL, J. *The Biodiesel Handbook*. AOCS Press, 2005.
29. LEUNG, D. Y. C.; WU, X. & LEUNG, M. K. H. "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification". *Appl Energy*, 87: 1083, 2010.
30. COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F. & RAMOS, L. P. "Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras". *Química Nova*, 23: 531, 2000.
31. ISSARIYAKUL, T.; KULKARNI, M. G.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K. & BAKHSHI, N. N. "Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil". *Chem Eng J*, 140: 77, 2008.
32. AL-WIDYAN, M. I. & AL-SHYOUKH, A. O. "Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel". *Bioresource Technology*, 85: 253, 2002.
33. CETINKAYA, M. & KARAOSMANOGLU, F. "Optimization of base-catalyzed transesterification reaction of used cooking oil". *Energ Fuel*, 18: 1888, 2004.
34. PINZI, S.; GARCIA, I. L.; LOPEZ-GIMENEZ, F. J.; DE CASTRO, M. D. L.; DORADO, G. & DORADO, M. P. "The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications". *Energ Fuel*, 23: 2325, 2009.
35. JOHNSON, D. T. & TACONI, K. A. "The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production". *Environ Prog*, 26: 338, 2007.
36. BRASIL. "DISPÕE SOBRE A INTRODUÇÃO DO BIODIESEL NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA". Publicada no Diário Oficial da União em 14/01/2005, LEI 11.097-2005.
37. CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA - CNPE, R. C. N., DE 16.9.2009 - DOU 26.10.2009. "Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, de acordo com o disposto no art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005.". Diário Oficial da União, 16.9.2009
38. ASTM. ASTM D471 - 12a , Standard Test Method for Rubber Property - Effect of Liquids. West Conshohocken, PA: ASTM International 2009.
39. FERREIRA, S. L.; DOS SANTOS, A. M.; DE SOUZA, G. R. & POLITO, W. L. "Analysis of the emissions of volatile organic compounds from the compression ignition engine fueled by diesel-biodiesel blend and diesel oil using gas chromatography". *Energy*, 33: 1801, 2008.

40. GELLER, D. P.; ADAMS, T. T.; GOODRUM, J. W. & PENDERGRASS, J. "Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: Specific gravity and viscosity". *Fuel*, 87: 92, 2008.
41. MARU, M. M.; LUCCHESI, M. M.; LEGNANI, C.; QUIRINO, W. G.; BALBO, A.; ARANHA, I. B.; COSTA, L. T.; VILANI, C.; DE SENA, L. A.; DAMASCENO, J. C.; CRUZ, T. D.; LIDIZIO, L. R.; SILVA, R. F. E.; JORIO, A. & ACHETE, C. A. "Biodiesel compatibility with carbon steel and HDPE parts". *Fuel Process Technol*, 90: 1175, 2009.
42. SGROI, M.; BOLLITO, G.; SARACCO, G. & SPECCHIA, S. "BIOFEAT: Biodiesel fuel processor for a vehicle fuel cell auxiliary power unit - Study of the feed system". *J Power Sources*, 149: 8, 2005.
43. FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A. & MASJUKI, H. H. "Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials". *Fuel Process Technol*, 91: 1308, 2010.
44. FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A. & MASJUKI, H. H. "Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility, performance, emission, and engine durability". *Renew Sust Energ Rev*, 15: 1314, 2011.
45. NICZKE, L.; CZECHOWSKI, F. & GAWEL, I. "Oxidized rapeseed oil methyl ester as a bitumen flux: Structural changes in the ester during catalytic oxidation". *Prog Org Coat*, 59: 304, 2007.
46. HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H.; ANN, L. J. & FAZAL, M. A. "Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel". *Fuel Process Technol*, 91: 329, 2010.
47. HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H.; SIANG, C. T. & FAZAL, M. A. "Compatibility of elastomers in palm biodiesel". *Renew Energ*, 35: 2356, 2010.
48. FRAME, E.; MCCORMICK, R. L. & NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY (U.S.). Elastomer compatibility testing of renewable diesel fuels. Technical report NREL/TP-540-38834. Golden, Colo.: National Renewable Energy Laboratory: [21] pages p. 2005.
49. TRAKARNPRUK, W. & PORNTANGJITLIKIT, S. "Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties". *Renew Energ*, 33: 1558, 2008.
50. SINGH, B.; KORSTAD, J. & SHARMA, Y. C. "A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16: 3401, 2012.
51. HASEEB, A. S. M. A.; FAZAL, M. A.; JAHIRUL, M. I. & MASJUKI, H. H. "Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review". *Fuel*, 90: 922, 2011.
52. HASEEB, A. S. M. A.; JUN, T. S.; FAZAL, M. A. & MASJUKI, H. H. "Degradation of physical properties of different elastomers upon exposure to palm biodiesel". *Energy*, 36: 1814, 2011.
53. CHAI, A. B.; ANDRIYANA, A.; VERRON, E.; JOHAN, M. R. & HASEEB, A. S. M. A. "Development of a compression test device for investigating interaction between diffusion of biodiesel and large deformation in rubber". *Polymer Testing*, 30: 867, 2011.
54. THOMPSON, M. R.; MU, B.; EWASCHUK, C. M.; CAI, Y.; OXBY, K. J. & VLACHOPOULOS, J. "Long term storage of biodiesel/petrol diesel blends in polyethylene fuel tanks". *Fuel*, 108: 771, 2013.

55. CHAI, A. B.; ANDRIYANA, A.; VERRON, E. & JOHAN, M. R. "Mechanical characteristics of swollen elastomers under cyclic loading". *Materials & Design*, 44: 566, 2013.
56. ALVES, S. M.; MELLO, V. S. & MEDEIROS, J. S. "Palm and soybean biodiesel compatibility with fuel system elastomers". *Tribology International*, 65: 74, 2013.
57. JAIN, S. & SHARMA, M. P. "Stability of biodiesel and its blends: A review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 667, 2010.
58. GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F. & SCHUCHARDT, U. F. "¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol". *J Am Oil Chem Soc*, 72: 1239, 1995.
59. CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PEREZ, A.; SIMON, A.; LUCAS-TORRES, C. & MORENO, A. "Rapid quantitative determination by C-13 NMR of the composition of acetylglycerol mixtures as byproduct in biodiesel synthesis". *Fuel*, 92: 180, 2012.
60. GARRO LINCK, Y.; KILLNER, M. H. M.; DANIELI, E. & BLÜMICH, B. "Mobile Low-Field ¹H NMR Spectroscopy Desktop Analysis of Biodiesel Production". *Appl Magn Reson*, 44: 41, 2013.
61. MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; SANTOS, M. D.; BOFFO, E. F.; PEREIRA, E. R.; LIAO, L. M. & FERREIRA, A. G. "Evaluation of biodiesel-diesel blends quality using H-1 NMR and chemometrics". *Talanta*, 78: 660, 2009.
62. MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIAO, L. M. & FERREIRA, A. G. "Determination of biodiesel blend levels in different diesel samples by H-1 NMR". *Fuel*, 88: 691, 2009.
63. WINNING, H.; LARSEN, F. H.; BRO, R. & ENGELSEN, S. B. "Quantitative analysis of NMR spectra with chemometrics". *J Magn Reson*, 190: 26, 2008.
64. HOLZGRABE, U.; DEUBNER, R.; SCHOLLMAYER, C. & WAIBEL, B. "Quantitative NMR spectroscopy - Applications in drug analysis". *J Pharmaceut Biomed*, 38: 806, 2005.
65. MAZZONI, V.; BRADESI, P.; TOMI, F. & CASANOVA, J. "Direct qualitative and quantitative analysis of carbohydrate mixtures using C-13 NMR spectroscopy: Application to honey". *Magn Reson Chem*, 35: S81, 1997.
66. SAALWÄCHTER, K. "Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials". *Prog Nucl Mag Res Sp*, 51: 1, 2007.
67. ISHIMA, R. & TORCHIA, D. A. "Protein dynamics from NMR". *Nat Struct Mol Biol*, 7: 740, 2000.
68. MACOMBER, R. S. *A complete introduction to modern NMR spectroscopy*. New York: Wiley, 1998.
69. CLARIDGE, T. D. W. *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*. London: Elsevier Science, 2008.
70. EMSLEY, J. W. & FEENEY, J. "Forty years of Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy". *Prog Nucl Mag Res Sp*, 50: 179, 2007.
71. ALPERT, N. L. "Studies of the Solid State by Means of Nuclear Magnetism". *Physical Review*, 72: 637, 1947.
72. JACOBSEN, N. E. *NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology*. New Jersey: Wiley, 2007.

73. PAPON, A. L.; SAALWÄCHTER, K.; SCHÄLER, K.; GUY, L.; LEQUEUX, F. O. & MONTES, H. L. N. "Low-Field NMR Investigations of Nanocomposites: Polymer Dynamics and Network Effects". *Macromolecules*, 44: 913, 2011.
74. KIMMICH, R. & FATKULLIN, N. Polymer Chain Dynamics and NMR. In: (Ed.). *NMR • 3D Analysis • Photopolymerization*: Springer Berlin Heidelberg, v.170, 2004. cap. 1, p.1. (Advances in Polymer Science).
75. BAUM, J. & PINES, A. "Nmr-Studies of Clustering in Solids". *J Am Chem Soc*, 108: 7447, 1986.
76. SAALWACHTER, K.; KLUPPEL, M.; LUO, H. & SCHNEIDER, H. "Chain order in filled SBR elastomers: a proton multiple-quantum NMR study". *Appl Magn Reson*, 27: 401, 2004.
77. VODA, A.; VODA, M. A.; BECK, K.; SCHAUBER, T.; ADLER, M.; DABISCH, T.; BESCHER, M.; VIOL, M.; DEMCO, D. E. & BLÜMICH, B. "Segmental orientation of thermoplastic polyurethanes investigated by ^1H double-quantum NMR. Correlation with thermodynamic and mechanical properties". *Polymer*, 47: 2069, 2006.
78. CHASSE, W.; LANG, M.; SOMMER, J. U. & SAALWACHTER, K. "Cross-Link Density Estimation of PDMS Networks with Precise Consideration of Networks Defects". *Macromolecules*, 45: 899, 2012.
79. SKUTNIK, J. M.; ASSINK, R. A. & CELINA, M. "High-sensitivity chemical derivatization NMR analysis for condition monitoring of aged elastomers". *Polymer*, 45: 7463, 2004.
80. MEYER, H. W.; SCHNEIDER, H. & SAALWACHTER, K. "Proton NMR spin-diffusion studies of PS-PB block copolymers at low field: two- vs three-phase model and recalibration of spin-diffusion coefficients". *Polym J*, 44: 748, 2012.
81. CARR, H. Y. & PURCELL, E. M. "Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments". *Physical Review*, 94: 630, 1954.
82. MEIBOOM, S. & GILL, D. "Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times". *Review of Scientific Instruments*, 29: 688, 1958.
83. BAKHMUTOV, V. I. *Practical Nuclear Magnetic Resonance Relaxation for Chemists*. Wiley, 2005.
84. CASIERI, C.; BUBICI, S. & DE LUCA, F. "Self-diffusion coefficient by single-sided NMR". *J Magn Reson*, 162: 348, 2003.
85. AUBARD, J. & LEVOIR, P. Chapter 5 The padé-laplace analysis of nmr signals. In: RUTLEDGE, D. N. (Ed.). *Data Handling in Science and Technology*: Elsevier, v. Volume 18, 1996. p.100.
86. SONG, Y.-Q. "Resolution and uncertainty of Laplace inversion spectrum". *Magnetic Resonance Imaging*, 25: 445, 2007.
87. BERMAN, P.; LEVI, O.; PARMET, Y.; SAUNDERS, M. & WIESMAN, Z. "Laplace inversion of low-resolution NMR relaxometry data using sparse representation methods". *Concepts in Magnetic Resonance Part A*, 42: 72, 2013.
88. SONG, Y. Q.; VENKATARAMANAN, L.; HÜRLIMANN, M. D.; FLAUM, M.; FRULLA, P. & STRALEY, C. " T_1 - T_2 Correlation Spectra Obtained Using a Fast Two-Dimensional Laplace Inversion". *J Magn Reson*, 154: 261, 2002.
89. ENGLISH, A. E.; WHITTALL, K. P.; JOY, M. L. G. & HENKELMAN, R. M. "Quantitative Two-Dimensional time Correlation Relaxometry". *Magnetic Resonance in Medicine*, 22: 425, 1991.
90. CHELCEA, R. I.; FECHETE, R.; CULEA, E.; DEMCO, D. E. & BLUMICH, B. "Distributions of transverse relaxation times for soft-solids measured in strongly inhomogeneous magnetic fields". *J Magn Reson*, 196: 178, 2009.

91. POHLMEIER, S. H.; STAPF, S.; DUSSCHOTEN, D. V. & POHLMEIER, A. "Relaxation in a Natural Soil: Comparison of Relaxometric Imaging, T1 – T2 Correlation and Fast-Field Cycling NMR". *The Open Magnetic Resonance Journal*, 3: 57, 2010.
92. MCDONALD, P.; KORB, J. P.; MITCHELL, J. & MONTEILHET, L. "Surface relaxation and chemical exchange in hydrating cement pastes: A two-dimensional NMR relaxation study". *Physical Review E*, 72, 2005.
93. HURLIMANN, M. D.; BURCAW, L. & SONG, Y. Q. "Quantitative characterization of food products by two-dimensional D-T2 and T1-T2 distribution functions in a static gradient". *Journal of colloid and interface science*, 297: 303, 2006.
94. TODT, H.; GUTHAUSEN, G.; BURK, W.; SCHMALBEIN, D. & KAMLOWSKI, A. Time-Domain NMR in Quality Control: Standard Applications in Food. In: WEBB, G. (Ed.). *Modern Magnetic Resonance: Springer Netherlands*, 2006. cap. 196, p.1739.
95. NORDON, A.; MCGILL, C. A. & LITTLEJOHN, D. "Evaluation of Low-Field Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry for At-Line Process Analysis". *Appl Spectrosc*, 56: 75, 2002.
96. MILCZAREK, R. R. & MCCARTHY, M. J. Low-Field MR Sensors for Fruit Inspection. In: (Ed.). *Magnetic Resonance Microscopy: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2009. p.287.
97. JOHNS, M. L. & HOLLINGSWORTH, K. G. "Characterisation of emulsion systems using NMR and MRI". *Prog Nucl Mag Res Sp*, 50: 51, 2007.
98. YAO, Y.; LIU, D.; CHE, Y.; TANG, D.; TANG, S. & HUANG, W. "Petrophysical characterization of coals by low-field nuclear magnetic resonance (NMR)". *Fuel*, 89: 1371, 2010.
99. TODORUK, T. R.; LITVINA, M.; KANTZAS, A. & LANGFORD, C. H. "Low-field NMR relaxometry: A study of interactions of water with water-repellant soils". *Environ Sci Technol*, 37: 2878, 2003.
100. RATA, D. G.; CASANOVA, F.; PERLO, J.; DEMCO, D. E. & BLUMICH, B. "Self-diffusion measurements by a mobile single-sided NMR sensor with improved magnetic field gradient". *J Magn Reson*, 180: 229, 2006.
101. DEMCO, D. E.; RATA, G.; FECHETE, R. & BLUMICH, B. "Self-diffusion anisotropy of small penetrant molecules in deformed elastomers". *Macromolecules*, 38: 5647, 2005.
102. LAWS, D. D.; BITTER, H. M. L. & JERSCHOW, A. "Solid-state NMR spectroscopic methods in chemistry". *Angew Chem Int Edit*, 41: 3096, 2002.
103. DUER, M. J. *Solid State NMR Spectroscopy: Principles and Applications*. London: Wiley, 2002.
104. SCHNELL, I. "Merging Concepts from Liquid-State and Solid-State NMR Spectroscopy for the Investigation of Supra- and Biomolecular Systems". *Current Analytical Chemistry*, 1: 3, 2005.
105. ALCANTARA, G. B.; HONDA, N. K.; FERREIRA, M. M. C. & FERREIRA, A. G. "Chemometric analysis applied in 1H HR-MAS NMR and FT-IR data for chemotaxonomic distinction of intact lichen samples". *Anal Chim Acta*, 595: 3, 2007.
106. BUSICO, V.; CAUSA, M.; CIPULLO, R.; CREDENDINO, R.; CUTILLO, F.; FRIEDERICHS, N.; LAMANNA, R.; SEGRE, A. & VAN AXEL CASTELLI, V. "Periodic DFT and High-Resolution Magic-Angle-Spinning (HR-MAS) 1H NMR Investigation of the Active Surfaces of MgCl2-Supported Ziegler–Natta Catalysts. The MgCl2 Matrix". *The Journal of Physical Chemistry C*, 112: 1081, 2008.

107. CHAN, E. C. Y.; KOH, P. K.; MAL, M.; CHEAH, P. Y.; EU, K. W.; BACKSHALL, A.; CAVILL, R.; NICHOLSON, J. K. & KEUN, H. C. "Metabolic Profiling of Human Colorectal Cancer Using High-Resolution Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (HR-MAS NMR) Spectroscopy and Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS)". *Journal of Proteome Research*, 8: 352, 2008.
108. SILVA, L. M. A.; ALVES FILHO, E. G.; CHOZE, R.; LIÃO, L. M. & ALCANTARA, G. B. "¹H HRMAS NMR spectroscopy and chemometrics for evaluation of metabolic changes in citrus sinensis Caused by *Xanthomonas axonopodis* pv. citri". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23: 1054, 2012.
109. CHOZE, R.; ALCANTARA, G. B.; ALVES FILHO, E. D. G.; E SILVA, L. M. A.; FARIA, J. C. & LIÃO, L. M. "Distinction between a transgenic and a conventional common bean genotype by ¹H HR-MAS NMR". *Food Chemistry*, 141: 2841, 2013.
110. SIMPSON, A. J.; KINGERY, W. L.; SHAW, D. R.; SPRAUL, M.; HUMPFER, E. & DVORTSAK, P. "The Application of ¹H HR-MAS NMR Spectroscopy for the Study of Structures and Associations of Organic Components at the Solid-Aqueous Interface of a Whole Soil". *Environ Sci Technol*, 35: 3321, 2001.
111. COURTIER-MURIAS, D.; FAROOQ, H.; MASOOM, H.; BOTANA, A.; SOONG, R.; LONGSTAFFE, J. G.; SIMPSON, M. J.; MAAS, W. E.; FEY, M.; ANDREW, B.; STRUPPE, J.; HUTCHINS, H.; KRISHNAMURTHY, S.; KUMAR, R.; MONETTE, M.; STRONKS, H. J.; HUME, A. & SIMPSON, A. J. "Comprehensive multiphase NMR spectroscopy: Basic experimental approaches to differentiate phases in heterogeneous samples". *J Magn Reson*, 217: 61, 2012.
112. DOTY, F. D. Solid State Probe Design. In: (Ed.). *eMagRes*: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
113. SCHALLEY, C. A. "Supramolecular chemistry goes gas phase: the mass spectrometric examination of noncovalent interactions in host-guest chemistry and molecular recognition". *Int J Mass Spectrom*, 194: 11, 2000.
114. HOFFMANN, E. & STROOBANT, V. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. Wiley, 2007.
115. IFA, D. R.; WISEMAN, J. M.; SONG, Q. & COOKS, R. G. "Development of capabilities for imaging mass spectrometry under ambient conditions with desorption electrospray ionization (DESI)". *Int J Mass Spectrom*, 259: 8, 2007.
116. COOKS, R. G.; MANICKE, N. E.; DILL, A. L.; IFA, D. R.; EBERLIN, L. S.; COSTA, A. B.; WANG, H.; HUANG, G. & OUYANG, Z. "New ionization methods and miniature mass spectrometers for biomedicine: DESI imaging for cancer diagnostics and paper spray ionization for therapeutic drug monitoring". *Faraday Discussions*, 149: 247, 2011.
117. VENKATARAMANAN, L.; YI-QIAO, S. & HURLIMANN, M. D. "Solving Fredholm integrals of the first kind with tensor product structure in 2 and 2.5 dimensions". *Signal Processing, IEEE Transactions on*, 50: 1017, 2002.
118. CHASSÉ, W.; SAALWÄCHTER, K. & SOMMER, J.-U. "Thermodynamics of Swollen Networks As Reflected in Segmental Orientation Correlations". *Macromolecules*, 45: 5513, 2012.
119. VALENTÍN, J. L.; MORA-BARRANTES, I.; CARRETERO-GONZÁLEZ, J.; LÓPEZ-MANCHADO, M. A.; SOTTA, P.; LONG, D. R. & SAALWÄCHTER, K. "Novel Experimental Approach To Evaluate Filler-Elastomer Interactions". *Macromolecules*, 43: 334, 2009.

120. VALENTÍN, J. L.; LÓPEZ, D.; HERNÁNDEZ, R.; MIJANGOS, C. & SAALWÄCHTER, K. "Structure of Poly(vinyl alcohol) Cryo-Hydrogels as Studied by Proton Low-Field NMR Spectroscopy". *Macromolecules*, 42: 263, 2008.
121. KATO, A.; IKEDA, Y.; TSUSHI, R.; KOKUBO, Y. & KOJIMA, N. "A new approach to visualizing the carbon black/natural rubber interaction layer in carbon black-filled natural rubber vulcanizates and to elucidating the dependence of mechanical properties on quantitative parameters". *Colloid Polym Sci*, 291: 2101, 2013.
122. MCLEISH, T. C. B. "Tube theory of entangled polymer dynamics". *Advances in Physics*, 51: 1379, 2002.
123. LEBLANC, J. L. "Rubber–filler interactions and rheological properties in filled compounds". *Prog Polym Sci*, 27: 627, 2002.
124. MORADI, G. R.; KARAMI, B. & MOHADES, M. "Densities and Kinematic Viscosities in Biodiesel-Diesel Blends at Various Temperatures". *J Chem Eng Data*, 58: 99, 2013.
125. JAYEWARDHANA, W. G. D., .; PERERA, G. M., .; KARUNANAYAKE, L., . & EDIRISINGHE, D. G., . "Study on natural oils as alternative processing aids and activators in carbon black filled natural rubber". *NatnSciFoundation Sri Lanka* 37(3): 187, 2009.
126. LAM, L.; SOONG, R.; SUTRISNO, A.; DE VISSER, R.; SIMPSON, M. J.; WHEELER, H. L.; CAMPBELL, M.; MAAS, W. E.; FEY, M.; GORISSEN, A.; HUTCHINS, H.; ANDREW, B.; STRUPPE, J.; KRISHNAMURTHY, S.; KUMAR, R.; MONETTE, M.; STRONKS, H. J.; HUME, A. & SIMPSON, A. J. "Comprehensive Multiphase NMR Spectroscopy of Intact ¹³C-Labeled Seeds". *J Agr Food Chem*, 62: 107, 2013.
127. NAKAMURA, T.; CHAIKUMPOLLERT, O.; YAMAMOTO, Y.; OHTAKE, Y. & KAWAHARA, S. "Degradation of EPDM seal used for water supplying system". *Polym Degrad Stabil*, 96: 1236, 2011.
128. KAWAHARA, S.; CHAIKUMPOLLERT, O.; SAKURAI, S.; YAMAMOTO, Y. & AKABORI, K. "Crosslinking junctions of vulcanized natural rubber analyzed by solid-state NMR spectroscopy equipped with field-gradient-magic angle spinning probe". *Polymer*, 50: 1626, 2009.
129. MANICKE, N. E.; KISTLER, T.; IFA, D. R.; COOKS, R. G. & OUYANG, Z. "High-Throughput Quantitative Analysis by Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry". *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 20: 321, 2009.
130. LIU, M.; NICHOLSON, J. K. & LINDON, J. C. "High-Resolution Diffusion and Relaxation Edited One- and Two-Dimensional ¹H NMR Spectroscopy of Biological Fluids". *Anal Chem*, 68: 3370, 1996.
131. WANG, Y.; BOLLARD, M. E.; KEUN, H.; ANTTI, H.; BECKONERT, O.; EBBELS, T. M.; LINDON, J. C.; HOLMES, E.; TANG, H. & NICHOLSON, J. K. "Spectral editing and pattern recognition methods applied to high-resolution magic-angle spinning ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy of liver tissues". *Anal Biochem*, 323: 26, 2003.
132. RAULT, J.; MARCHAL, J.; JUDEINSTEIN, P. & ALBOUY, P. A. "Chain orientation in natural rubber, Part II: ²H-NMR study". *Eur Phys J E*, 21: 243, 2006.
133. PFLEIDERER, B.; XU, P.; ACKERMAN, J. L. & GARRIDO, L. "Study of aging of silicone rubber biomaterials with NMR". *Journal of biomedical materials research*, 29: 1129, 1995.

134. KOŁODZIEJSKI, W. & KLINOWSKI, J. "Kinetics of Cross-Polarization in Solid-State NMR: A Guide for Chemists". *Chemical Reviews*, 102: 613, 2002.
135. VRENTAS, J. S. & VRENTAS, C. M. "Evaluation of the free-volume theory of diffusion". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41: 501, 2003.