

INFLUÊNCIA DA ABSORÇÃO DE BIODIESEL NAS PROPRIEDADES DA BORRACHA NITRÍLICA

F. N. LINHARES^{1,2}, M. KERSCH³, V. ALTSTAEDT³, C. R. G. FURTADO¹

¹ Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química

² Bolsista da CAPES – Processo nº 7709/13-7

³ Universitaet Bayreuth, Lehrstuhl fuer Polymere Werkstoffe

E-mail para contato: fnlinhares@uerj.br; russi@uerj.br

RESUMO – O biodiesel é um combustível com características semelhantes ao diesel comum, porém com menores níveis de emissão de poluentes. Entretanto, devido à sua composição química diferente, ele interage com diversos materiais de forma distinta do diesel. A borracha nitrílica (NBR) é bastante utilizada na indústria automotiva como matéria-prima de artefatos que estão em contato direto com diferentes combustíveis. Neste trabalho foi avaliada a resistência de borracha nitrílica com alto teor de acrilonitrila (45%) a biodiesel puro oriundo de óleo de soja. Foram preparadas composições do elastômero com sistemas de vulcanização contendo diferentes teores de acelerador e de enxofre. Os testes de imersão foram realizados a 100°C. Foi observada a variação de massa ao longo do tempo para definição do perfil de absorção do combustível no elastômero. Análises dinâmico mecânica (DMA), de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e de dureza (Shore A) também foram realizadas.

1. INTRODUÇÃO

Biodiesel é quimicamente definido como uma mistura de mono-ésteres obtido, principalmente, a partir de óleos vegetais, podendo também ser produzido a partir de gorduras animais. Em 1937, foi patenteado na Bélgica, por G. Chavanne, o processo de transesterificação dos óleos vegetais (Suarez e Meneghetti, 2007; Mojifur *et al.*, 2013). Em 1977, o processo industrial referente a obtenção de biodiesel foi patenteado pelo brasileiro Expedito Parente (Mojifur *et al.*, 2013).

Apesar da semelhança das propriedades físicas entre o biodiesel e o diesel obtido de petróleo, ambos diferem significativamente quanto as suas composições químicas. O óleo diesel comum é obtido a partir da destilação de petróleo e de difícil caracterização. A destilação ocorre entre 170-350°C e as cadeias carbônicas variam de 9 a 12 carbonos (Agarwal *et al.*, 2013), podendo também ser encontrados compostos alifáticos e aromáticos em sua composição (Lacava *et al.*, 2005; Agarwal *et al.*, 2013). Biodiesel é formado por derivados ésteres de ácidos graxos e sua composição exata varia de acordo com a fonte utilizada, podem ser encontrados derivados de ácidos com cadeia carbônica alifática e insaturada, variando de 8 a 24 carbonos (Giakoumis, 2013).

A produção mundial de biodiesel cresceu substancialmente nos últimos anos, de 8 milhões de

toneladas em 2007 para 20 milhões de toneladas em 2010 (Ong, et al., 2012). De acordo com o *site* Index Mundi (2013), os Estados Unidos da América lideram a produção mundial de biodiesel, seguido da Alemanha. Enquanto o Brasil aparece apenas na quarta colocação atrás da Argentina

Seu uso pode ser feito puro ou diluído sem a necessidade de alterações nos atuais motores Diesel. Em muitos países a comercialização de biodiesel misturado ao diesel comum é obrigatória. A concentração de biodiesel na mistura final do combustível é informada através de nomenclatura específica, definida como *BX*. Sendo, *X* referente à porcentagem em volume de biodiesel misturado ao diesel comum: *B2* designa uma mistura biodiesel/diesel com 2% do biocombustível, sucessivamente, até *B100*, referente ao seu uso puro.

Devido à alteração da composição química dos combustíveis faz-se necessário verificar a compatibilidade do biodiesel com os materiais já utilizados na indústria automotiva, além de entender como eles interagem. Na fabricação do motor são utilizados diversos materiais metálicos e não-metálicos, com os quais o combustível pode entrar constantemente em contato, como por exemplo: alumínio, ligas de cobre, aço inoxidável, elastômeros, plásticos, entre outros (Haseeb *et al.*, 2011a).

O copolímero de butadieno e acrilonitrila, também conhecido como borracha nitrílica (NBR), é altamente polar e por isso é largamente utilizado na fabricação de artefatos que ficam em constante contato com combustíveis, óleos e solventes apolares.

Diferentes elastômeros também já foram testados em diversas condições frente a biodiesel de diferentes fontes vegetais (Trakarnpruk and Porntangjitlikit, 2008; Haseeb *et al.*, 2010b; Haseeb *et al.*, 2011 a, b; Chai *et al.*, 2013; Linhares *et al.*, 2013; Mofijur *et al.*, 2013). Apesar de elastômeros fluorados terem se mostrados resistentes ao biodiesel, o seu alto custo pode trazer problemas quanto a sua aplicação em larga escala. Quanto à resistência da borracha nitrílica frente ao biodiesel, um aumento no teor de acrilonitrila em sua composição, induz a uma melhora na resistência do elastômero (Linhares *et al.*, 2013).

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo avaliar a resistência de amostras vulcanizadas do copolímero de butadieno e acrilonitrila (NBR), com alto teor de acrilonitrila, a biodiesel puro oriundo de óleo de soja, quanto à variação de massa, análises dinâmico mecânicas (DMA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Processamento das composições elastoméricas

Composições elastoméricas de borracha nitrílica com 45% de acrilonitrila, gentilmente cedida por Nitriflex S/A Indústria e Comércio, foram preparadas, com um sistema de cura a base de enxofre. As formulações foram elaboradas variando-se os teores de acelerador e de enxofre, conforme indicado na Tabela 1. As quantidades dos demais componentes foram mantidas iguais em todas as

composições (em partes por 100 de borracha): **borracha nitrílica (elastômero)** – 100; **óxido de zinco (ativador)** – 3; **ácido esteárico (ativador)** – 1; **negro de fumo (carga)** – 40. As composições foram processadas em um misturador de cilindros aberto a $50^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Foi utilizado negro de fumo SP 6630, gentilmente doado por Cabot Brasil Indústria e Comércio.

Tabela 1 – Teores de enxofre e de acelerador utilizados para o preparo das composições elastoméricas (quantidades em phr^a)

Componentes da formulação	1S	2S	5S	6S
TMTD ^b (acelerador)	1	1	3	3
Enxofre (agente de vulcanização)	0,5	1,5	0,5	1,5
Relação entre acelerador e enxofre	2,0	0,67	6,0	2,0
Tipo de ligação cruzada	Semi-eficiente (SEV)	Convencional (CONV)	Eficiente (EV)	Semi-eficiente (SEV)

a – *parts per hundred of rubber* (partes para 100 partes de borracha); b – dissulfeto de tetrametilíuram

Pequenas amostras de cada composição foram analisadas em um reômetro de cavidade oscilante, MDPT, da TechPro, por 1 h a 160°C para se obter o tempo ótimo de vulcanização. A vulcanização foi realizada em uma prensa hidráulica com os respectivos tempos de cura.

3.2. Imersão

Os testes de imersão foram realizados com biodiesel metílico puro de óleo de soja comprado da empresa alemã Analytik-Service Gesellschaft mbH. As imersões foram mantidas em estufa a 100°C por um período total de 190h. As principais propriedades físico-químicas do óleo combustível estão apresentadas na Tabela 2, juntamente com os limites regulamentares no Brasil e na Alemanha.

3.3. Variação de massa

Corpos de provas retangulares (50mm x 10mm e espessura máxima de 2,5mm) foram obtidos de cada composição, a fim de se obter o perfil da variação de massa das amostras ao longo do tempo. As massas das amostras foram medidas numa balança analítica com precisão de 0,1mg, em diversos intervalos de tempo. As imersões foram realizadas em triplicata.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do biodiesel de soja utilizado

Propriedades	Valores	Limites no Brasil ^a	Limites na Alemanha	Unidade
Massa específica	884,9	850 – 900	860 – 900	kg/m ³
Viscosidade cinemática (40°C)	4,118	3,0 – 6,0	3,5 – 5,0	mm ² /s
Teor de água	236	200 (máx.)	500 (máx.)	mg/kg
Índice de acidez	0,176	0,5 (máx.)	0,5 (máx.)	mg KOH/g de óleo

a – Fonte: ANP, 2014

3.4. Análise dinâmico mecânica (DMA)

Para as análises dinâmico-mecânicas (DMA) das composições, foi utilizado um analisador RDA 3, Rheometric Scientific. Corpos de provas retangulares com dimensões de 50mm, 10mm e espessura máxima de 2,5mm, das amostras não imersas e após 166h de imersão, foram analisados em modo de deformação de tensão. As análises foram realizadas em frequência de 1 Hz, na faixa de temperatura de -50°C até 50°C, com uma taxa de aquecimento de 3°C/min e deformação de 0,3%. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi calculada a partir dos pontos máximos das curvas do fator de amortecimento de cada composição.

3.5. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizados na faixa de temperatura de -45°C até 40°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. Os ensaios foram realizados em equipamento modelo DSC1 Star System, Mettler Toledo. As temperaturas de transição vítrea (T_g) foram calculadas a partir da primeira derivada da curva de fluxo de calor (W/g) em função da temperatura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Variação de Massa

Foram analisadas as variações de massa das amostras ao longo de 190h (\approx 8 dias), incluindo os intervalos sugeridos pela norma ASTM D471 (22h, 46h, 166h), conforme mostra a Figura 1. Foi possível observar que a composição 5S atinge o equilíbrio em torno de 50 horas, quando praticamente não mais se observou variação de massa ao longo do tempo. A quantidade de biocombustível absorvida permaneceu estagnada em torno 5,5% em relação à massa inicial da amostra. Entretanto, para as demais amostras, foi observado que a massa continuou evoluindo sem que atingisse um ponto de saturação durante o tempo analisado.

De acordo com a Tabela 1, as ligações cruzadas presentes na composição 5S, que possui a maior

relação entre quantidades de acelerador e de enxofre, são majoritariamente monossulfídicas, enquanto nas outras composições estão presentes di e polissulfídicas. Dessa forma, as cadeias poliméricas nessa composição estão mais próximas uma das outras, com menos volume vazio na estrutura tridimensional, o que resultou numa menor absorção de biodiesel.

Observou-se ainda que, para uma mesma quantidade de enxofre, um aumento no teor do acelerador utilizado (TMTD), induziu a uma menor absorção de biodiesel.

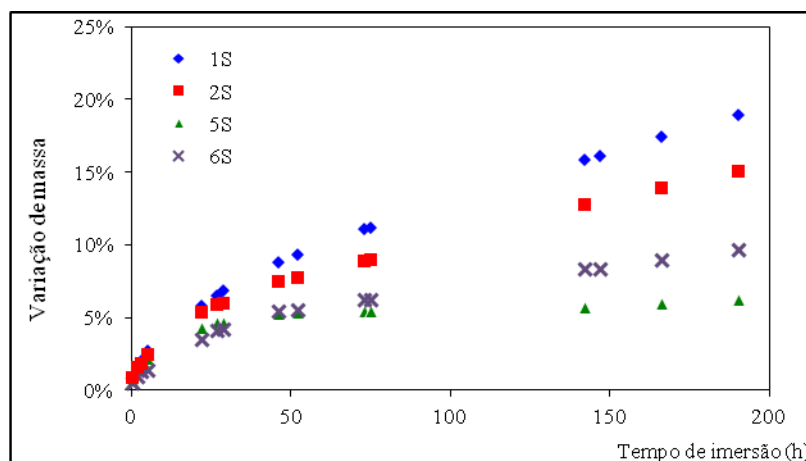


Figura 1 – Variação de massa das composições em função do tempo de imersão a 100°C em biodiesel de óleo de soja.

4.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

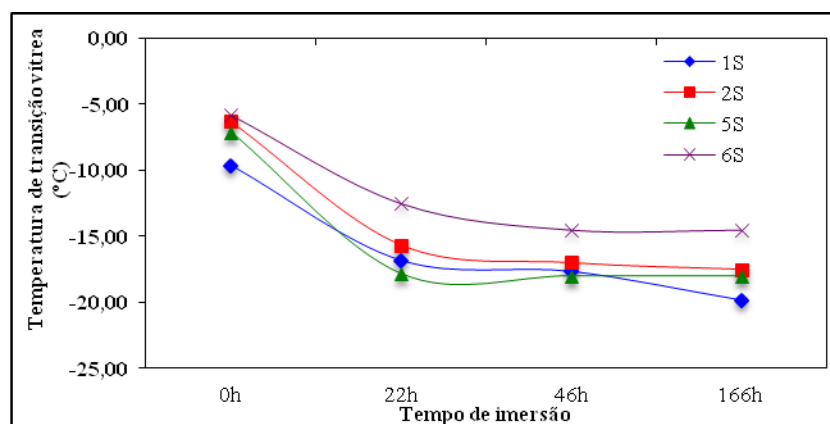


Figura 2 – Temperatura de transição vítrea (T_g) das composições em função do tempo de imersão a 100°C em biodiesel de óleo de soja.

As análises de DSC foram realizadas com amostras não imersas e após 22h, 46h e 166h de imersão a 100°C no biodiesel. Percebe-se que a absorção de biodiesel provocou uma diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras, conforme apresenta a Figura 2. Isso ocorre porque o biodiesel absorvido passa a atuar como plastificante dando mais mobilidade às moléculas

poliméricas.

Após uma diminuição da T_g da amostra 5S até 22h de imersão, foi observado que a temperatura manteve-se constante ao longo do tempo (46h e 166h), pois, a partir de então, a amostra já se apresentava saturada de biodiesel. Esse fato corrobora o comportamento observado com a variação de massa da amostra ao longo do tempo. Todavia, a amostra 1S apresentou um contínuo decréscimo da T_g ao longo do tempo, assim como a variação de massa, que durante o período analisado não apresentou um ponto de saturação.

4.4. Análise dinâmico mecânicas (DMA)

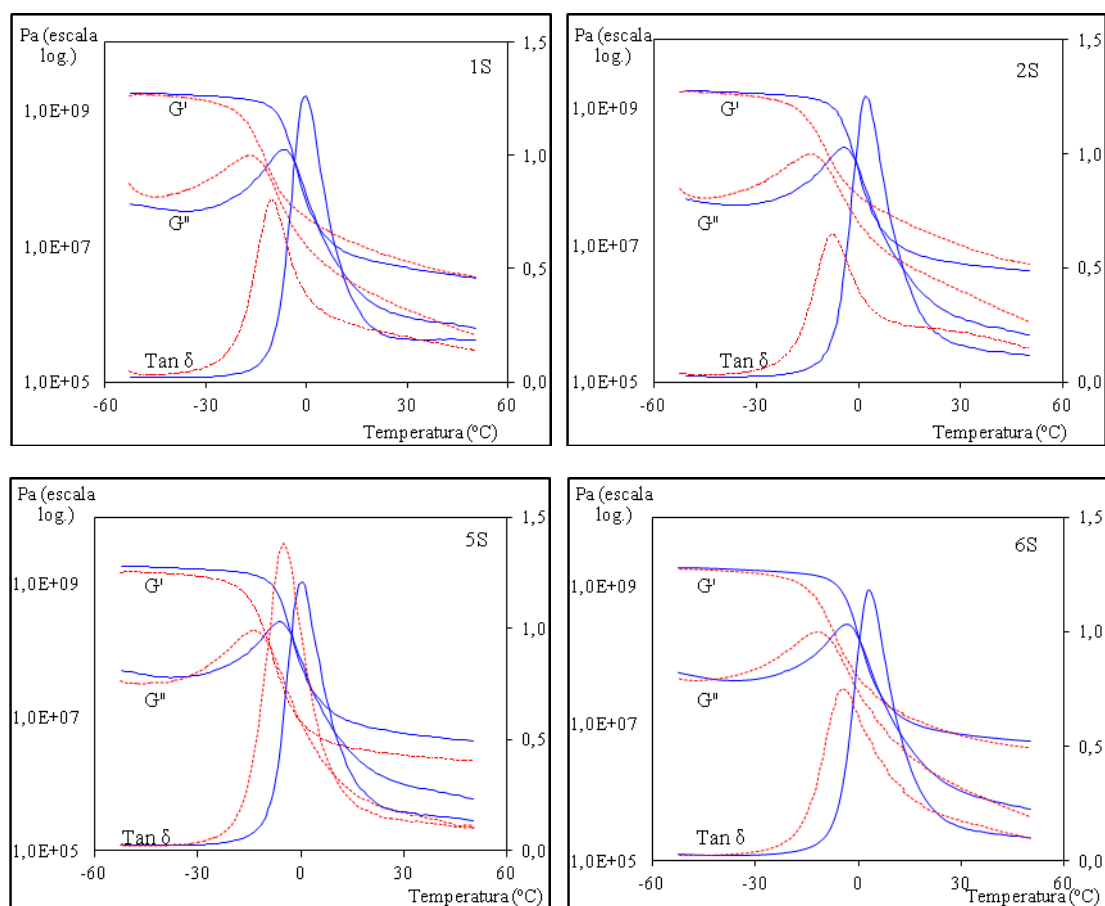


Figura 3 – Análise dinâmico mecânicas (DMA) das amostras não imersas (linha contínua azul) e após 166h de imersão a 100°C em biodiesel de óleo de soja (linha tracejada vermelha). Módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e fator de amortecimento ($\tan \delta$).

As análises dinâmico mecânicas (DMA) estão expostas na Figura 3. Pôde-se perceber um discreto aumento do módulo de perda (G'') para temperaturas abaixo da transição vítrea. Nessas temperaturas, o óleo absorvido, encontrava-se ainda congelado, o que dificulta a movimentação das cadeias, aumentando a viscosidade das composições. Todavia, com o aumento da temperatura, o óleo

torna-se fluido e passa a atuar como plastificante, facilitando a mobilidade das cadeias poliméricas e deslocando a T_g para valores mais baixos do que o inicial.

Foi notado, que as amostras 1S, 2S e 6S possuem um novo perfil após a imersão por 166h no biocombustível. O fator de amortecimento ($\tan \delta$) apresentou, após a imersão, um pico e um posterior alongamento no formato de um ombro. Esse comportamento indica a forte atuação como plastificante do biodiesel quando absorvido pelo material. Essa absorção pode comprometer as propriedades mecânicas desse material por diminuir o entrelaçamento das cadeias poliméricas.

Entretanto, para a composição 5S, que absorveu a menor quantidade de biodiesel, o perfil dos parâmetros analisados praticamente não se alterou, apesar de levemente deslocado para temperaturas mais baixas.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível concluir que o biodiesel, ao ser absorvido pelas amostras de borracha nitrílica, atua como plastificante, permitindo maior mobilidade das cadeias poliméricas, alterando significativamente as propriedades originais do material de forma destrutiva. Entretanto, conclui-se também que modificando-se a formulação empregada nas composições, principalmente o sistema de cura, foi possível aumentar consideravelmente a resistência das amostras de borracha nitrílica, minimizando os efeitos nocivos do biocombustível para esse material. A formulação utilizada que promoveu a formação de ligações cruzadas predominantemente monossulfídica mostrou uma resistência superior as demais.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Nitriflex S/A Indústria e Comércio pela doação das amostras elastoméricas; a Cabot Brasil Indústria e Comércio pela doação da amostra de negro de fumo; à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo auxílio financeiro do processo E-26/110.618/2011, à Dipl.-Chem.-Ing. Ute Kuhn pelo auxílio nas análises térmicas, ao Cléverson F. S. Gabriel pelo auxílio no preparo das amostras; ao Laboratório de Compostos de Borracha (IMA/UFRJ) pelas análises reométricas, e à Profa. Dra. Ana Maria F. de Sousa e à Profa. Dra. Marcia Christina A. M. Leite pelas valiosas discussões.

7. REFERÊNCIAS

- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 30 mar 2014.
- ARGAWAL, S.; CHHIBER V.K.; BHATNAGAR, A.K. Tribological behavior of diesel fuels and the effect of anti-wear additives. *Fuel*, v. 106, p. 21-29, 2013.
- CHAI, A.B.; ANDRIYANA, A.; VERRON, E.; JOHAN, M.R. Mechanical characteristics of swollen elastomers under cyclic loading. *Material & Design* v. 44, p. 566-572, 2013.
- GIAKOUMIS, E.G. A statistical investigation of biodiesel physical and chemistry properties, and

their correlation with the degree of unsaturation. *Renewable Energy*. v. 50, p. 858-878, 2013.

HASEEB, A.S.M.A.; FAZAL, M.A.; JAHIRUL, M.I.; MASJUKI, H.H. Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review. *Fuel*. v. 90, p. 922-931 2011a.

HASEEB, A.S.M.A.; MASJUKI, H.H.; SIANG, C.T.; FAZAL, M.A. Compatibility of elastomers in palm biodiesel. *Renewable Energy*. v.35, p.2356-2361, 2010b.

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*. v.36, p.1814-1819, 2011b.

INDEX MUNDI, IndexMundi data portal. Disponível em: <<http://www.indexmundi.com/energy.aspx?product=biodiesel>>. Acesso em: 30 nov. 2013.

LACAVA, P. T.; CARVALHO JUNIOR, J. A.; PIMENTA, A. P.; FERREIRA, M. A. Análise térmica do processo de incineração de resíduos aquosos com chamas enriquecidas. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, v. 1, p. 16-21, 2005.

LINHARES, F.N.; CORRÊA, H.L.; KHALIL, C.N.; LEITE, M.C.A.M.; FURTADO, C.R.G. Study of the compatibility of nitrile rubber with Brazilian biodiesel. *Energy*, v.49, p.102-106, 2013.

MOFIJUR, M.; MASJUKI, H.H.; KALAM, M.A.; ATABANI, A.E.; SHAHABUDDIN, M. PALASH, S.M.; HAZRAT, M.A. Effect of biodiesel from various feedstocks on combustion characteristics, engine durability and materials compatibility: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 28, p. 441-455, 2013.

ONG, H.C.; MAHLIA, T.M.I.; MASJUKI, H.H.; HONNERY, D. Life cycle cost and sensitivity analysis of palm biodiesel production. *Fuel*, v. 98, p.131-139, 2012.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Quím Nova*, v. 30, p. 2068-2071, 2007.

TRAKARNPRUK, W.; PORNTANGJITLIKIT, S. Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. *Renewable Energy*. v. 33, p.1558-1563, 2008.