

**U.** PORTO

**FEUP** FACULDADE DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

 M 2018

**ESTUDOS DE COMPATIBILIDADE ENTRE DIFERENTES MATERIAIS  
POLIMÉRICOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA AUTOMÓVEL E MISTURAS  
BIODIESEL-DIESEL**

**PEDRO ALBERTO FARIA RODRIGUES DA SILVA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DA  
UNIVERSIDADE DO PORTO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**ORIENTADOR**

PROFESSORA DOUTORA JOANA MAIA DIAS

**CO-ORIENTADOR**

PROFESSOR DOUTOR JOSÉ CARLOS FONSECA

|           |   |  |           |
|-----------|---|--|-----------|
| CANDIDATO | Pedro Alberto Faria Rodrigues da Silva  | Código   |           |
| TÍTULO    | Estudos de compatibilidade entre diferentes materiais poliméricos utilizados na indústria automóvel e misturas biodiesel-diesel |  |           |
| DATA      | 11 de Julho de 2018   |  |           |
| LOCAL     | Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala F106 - 15:15 h  |  |           |
| JÚRI      | Presidente  | Prof <sup>a</sup> . Dr <sup>a</sup> . Maria Ascensão Lopes   | DEMM/FEUP |
|           | Arguente  | Prof <sup>a</sup> . Dr <sup>a</sup> . Conceição Alvim Ferraz | DEQ/FEUP  |
|           | Orientador  | Prof <sup>a</sup> . Dr <sup>a</sup> . Joana Maia Dias        | DEMM/FEUP |
|           |   | Prof. Dr. José Carlos Fonseca                                | DEMM/FEUP |

## **Resumo**

O biodiesel apresenta-se como um combustível alternativo ao diesel fóssil, estando promovido o seu estudo e aplicação devido à escassez dos combustíveis fósseis e aos problemas ambientais provenientes da sua utilização. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a compatibilidade entre diferentes misturas biodiesel-diesel (B7, B50 e B100) e três materiais poliméricos normalmente utilizados como vedantes nos sistemas de admissão de combustíveis em automóveis, os quais: borracha de acrilonitrilo butadieno, borracha de etileno propileno-dieno e borracha de fluorocarbono. A compatibilidade foi avaliada pela alteração das seguintes propriedades físicas e mecânicas: variação de massa, variação de volume, dureza e resistência à tração, determinadas segundo as normas ASTM D 2240-03, ISO 37:2011 e ISO 1817:2015, respetivamente, após imersão dos materiais nas diferentes misturas. Os ensaios foram realizados por contacto dos materiais com as misturas durante 300, 500 e 1000 h, e a 25 e 50 °C. Os resultados obtidos permitem afirmar que todos os materiais são afetados pelo contacto com os combustíveis, sendo que, dos três materiais, a borracha de fluorocarbono apresenta indubitavelmente o maior grau de compatibilidade com qualquer uma das misturas devido à pequena variação, relativamente aos restantes materiais, observada nas suas propriedades físicas e mecânicas após imersão nas diferentes misturas, enquanto que a borracha de acrilonitrilo butadieno é aquela que apresenta menor grau de compatibilidade.

**Palavras chave:** Biodiesel; Compatibilidade; Borracha de acrilonitrilo butadieno; Borracha de etileno propileno-dieno; Borracha de fluorocarbono.

## ***Abstract***

Biodiesel presents itself as an alternative fuel to fossil diesel, being promoted its study and application due to the scarcity of the fossil fuels and to the environmental problems arising from its use. The objective of the present work was to evaluate the compatibility between different biodiesel-diesel blends (B7, B50 and B100) and three polymeric materials normally used as seals in automobile fuel injection systems, which are: NBR, EPDM and FKM. Compatibility was assessed by studying the change of the following physical and mechanical properties: mass variation, volume variation, hardness and tensile strength, determined according to ASTM D 2240-03, ISO 37: 2011 and ISO 1817: 2015, respectively, after immersion of the materials in the different mixtures. The tests were carried out by contacting the materials with the mixtures during 300, 500 and 1000 h, and at 25 and 50 °C. The results obtained allow us to state that all materials are affected by contact with fuels, and that of the three materials, FKM undoubtedly presents the highest degree of compatibility with any one of the mixtures due to the small variation in relation to the other materials observed in its physical and mechanical properties after immersion in the different mixtures, while NBR is the one with the lowest degree of compatibility.

## ***Agradecimentos***

Um agradecimento especial à minha orientadora Professora Joana Maia Dias e coorientador Professor José Carlos Fonseca responsáveis pelo meu interesse no tema e por todo o apoio prestado aquando a sua realização.

À Prio pela cedência dos combustíveis, em especial à Ana Sofia pela disponibilidade e ajuda.

Aos meus pais por sempre acreditarem nas minhas ambições e capacidades.

A todos que, de alguma forma, me ajudaram e estiveram presentes.

# Índice

|   |    |
|---|----|
| 1. Introdução.....  | 1  |
| 2. Revisão bibliográfica.....                                 | 4  |
| 2.1 Biodiesel .....   | 4  |
| 2.1.1 Produção.....   | 5  |
| 2.1.2 Vantagens e inconvenientes do biodiesel.....            | 8  |
| 2.2 Diesel.....   | 10 |
| 2.2.1 Princípio de funcionamento do motor diesel .....        | 10 |
| 2.2.3 Semelhanças e diferenças entre biodiesel e diesel ..... | 12 |
| 2.3 Elastômeros .....   | 14 |
| 2.3.1 Borracha de acrilonitrilo butadieno .....               | 15 |
| 2.3.2 Borracha de etileno propileno-dieno.....                | 19 |
| 2.3.3 Borracha de fluorocarbono .....                         | 22 |
| 3. Materiais e métodos.....                                   | 24 |
| 3.1 Planeamento das experiências .....                        | 24 |
| 3.2 Materiais .....   | 24 |
| 3.3 Descrição experimental .....                              | 25 |
| 3.4 Caracterização dos materiais.....                         | 27 |
| 3.4.1 Ensaio de dureza (ASTM D 2240-03) .....                 | 27 |
| 3.4.2 Ensaio de tração (ISO 37:2011) .....                    | 28 |
| 3.4.3 Ensaio de resistência a fluídos (ISO 1817:2015) .....   | 29 |
| 3.5 Análise de imagem .....                                   | 31 |
| 4. Resultados e discussão.....                                | 32 |
| 4.1 Borracha de acrilonitrilo butadieno.....                  | 32 |
| 4.2 Borracha de etileno propileno-dieno .....                 | 39 |
| 4.3 Borracha de fluorocarbono .....                           | 45 |
| 5. Conclusão.....   | 50 |

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| Referências bibliográficas ..... | 51 |
| Anexos .....                     | 55 |
| Anexo A.....                     | 55 |

## ***Lista de Figuras***

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Localização de alguns materiais poliméricos num sistema de admissão de combustível convencional .....  | 3  |
| Figura 2 - Estrutura química das principais borrachas presentes no sistema de admissão de combustível de um automóvel.....  | 3  |
| Figura 3 - Processo de produção industrial de biodiesel .....   | 6  |
| Figura 4 - Reação de transesterificação .....   | 8  |
| Figura 5 - Sistema biela-manivela .....   | 11 |
| Figura 6 - Pontos mortos do motor .....   | 11 |
| Figura 7 - Esquema do ciclo de 4 tempos de um motor diesel .....  | 12 |
| Figura 8 - Preço relativo de diferentes elastómeros utilizados em O-rings.....  | 15 |
| Figura 9 - Estrutura química da borracha de acrilonitrilo butadieno .....   | 16 |
| Figura 10 - Influência do teor de acrilonitrilo nas propriedades a baixas temperaturas da NBR .....   | 17 |
| Figura 11 - Estrutura química da borracha de etileno propileno-dieno .....  | 20 |
| Figura 12 - Estrutura química da borracha de fluorocarbono.....   | 22 |
| Figura 13 - Montagem laboratorial. Matrizes em banho termostático a 50 °C.....  | 25 |
| Figura 14 - Durómetro Shore D do DEMM, FEUP .....   | 27 |
| Figura 15 - Ilustração dos conceitos associados ao ensaio de tração .....   | 28 |
| Figura 16 - Equipamento de tração Shimadzu ez test ez-lx.....   | 29 |
| Figura 17 - Variações percentuais, relativamente às amostras padrão, de massa, volume, dureza e resistência mecânica para as diferentes condições de ensaio (25 °C, 50 °C; t= 300h, 500 h, 1000 h; B7, B50, B100), para a borracha de acrilonitrilo butadieno ..... | 34 |
| Figura 18 - Imagem SEM (ampliação 10000x) da superfície da borracha de acrilonitrilo butadieno: a) Amostra padrão; b) Após imersão em B100_500h_50°C .....  | 38 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 19 - Variações percentuais, relativamente às amostras padrão, de massa, volume, dureza e resistência mecânica para as diferentes condições de ensaio (25 °C, 50 °C; t= 300h, 500 h, 1000 h; B7, B50, B100), para a borracha de etileno propileno-dieno ..... | 41 |
| Figura 20 - Imagem SEM (ampliação 10000x) da superfície da borracha de etileno propileno-dieno: a) Amostra padrão; b) Após imersão em B7_1000h_50 °C ...  | 44 |
| Figura 21 - Variações percentuais, relativamente às amostras padrão, de massa, volume, dureza e resistência mecânica para as diferentes condições de ensaio (25 °C, 50 °C; t= 300h, 500 h, 1000 h; B7, B50, B100), para a borracha de fluorocarbono .....           | 46 |
| Figura 22 - Imagem SEM (ampliação 10000x) da superfície da borracha de fluorocarbono: a) Amostra padrão; b) Após imersão em B100_1000h_25 °C ...  | 49 |

## ***Lista de Tabelas***

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - Definição de biocombustíveis segundo a diretiva 2009/28/CE e respectivas aplicações .....                             | 2  |
| Tabela 2 - Propriedades dos diferentes tipos de biodiesel em comparação com o diesel .....                                       | 13 |
| Tabela 3 - Propriedades físicas e mecânicas da NBR .....   | 16 |
| Tabela 4 - Propriedades físicas e mecânicas da EPDM.....   | 20 |
| Tabela 5 - Propriedades físicas e mecânicas da FKM .....   | 23 |
| Tabela 6 - Planeamento experimental - Descrição das condições de ensaio (teor de biodiesel_tempo de exposição_temperatura) ..... | 26 |
| Tabela 7 - Dureza e resistência mecânica das amostras padrão da borracha de acrilonitrilo butadieno .....                        | 32 |
| Tabela 8 - Dureza e resistência mecânica das amostras padrão da borracha de etileno propileno-dieno .....                        | 39 |
| Tabela 9 - Dureza e resistência mecânica das amostras padrão da borracha de fluorocarbono .....                                  | 45 |

## ***Lista de Siglas***

NBR - Borracha de acrilonitrilo butadieno

EPDM - Borracha de etileno propileno-dieno

FKM - Borracha de fluorocarbono

HNBR- Borracha de acrilonitrilo butadieno hidrogenada

ECO - Borracha de epiclorohidrina

SBR - Borracha de estireno butadieno

PU - Poliuretano

SR - Borracha de silicone

CR - Borracha de cloropreno

ACM - Borracha de poliacrilato

ACN - Acrilonitrilo

LV-SEM - Microscopia eletrónica de varrimento a baixo vácuo

## **1. Introdução**

A necessidade de identificar um caminho mais sustentável para a sociedade no setor energético tornou-se clara com o aumento alarmante no consumo global de energia, a natureza finita das reservas de combustíveis fósseis, a necessidade de reduzir drasticamente as emissões de gases de efeito estufa (GEE) para mitigar as consequências devastadoras das alterações climáticas, a volatilidade dos preços do petróleo e a instabilidade geopolítica das regiões fornecedoras. Relativamente a esta problemática, os biocombustíveis podem contribuir significativamente, a curto e médio prazo, para a diversificação das fontes energéticas e mitigação das alterações climáticas, sendo considerados como uma das soluções mais promissoras para ajudar a atingir as metas relativas ao uso de energias renováveis e à redução de emissões de GEE. Na perspetiva de vários autores, os biocombustíveis são combustíveis que derivam da biomassa e que podem ser usados em vários ramos do setor energético, desde a produção de eletricidade até à substituição de combustíveis na indústria de transportes (1, 2).

Na Tabela 1 apresenta-se, segundo a diretiva 2009/28/CE (3), a definição dos diferentes tipos de biocombustíveis, bem como, as suas aplicações na indústria de transportes.

Num sistema de admissão de combustível em automóveis, existem diferentes componentes, tais como a bomba de combustível, injetor de combustível, motor e sistema de escape, que estão em contato direto com o combustível. Na Figura 1, apresenta-se a localização de componentes poliméricos num sistema convencional de admissão de combustível (4).

Tabela 1 - Definição de biocombustíveis segundo a diretiva 2009/28/CE e respectivas aplicações (3)

| <b>Biocombustível</b>                       | <b>Definição</b>  | <b>Aplicação</b>   |
|---|---|--|
| <b>Biodiesel</b>                            | Éster metílico produzido a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como biocombustível   | Motores de ignição por compressão (substituto do diesel) |
| <b>Bioetanol</b>                            | Etanol produzido a partir de biomassa e/ou da fracção biodegradável de resíduos, para utilização como biocombustível;   | Motores de combustão (substituto da gasolina)            |
| <b>Biogás</b>                               | Gás combustível produzido a partir de biomassa e/ou da fracção biodegradável de resíduos, que pode ser purificado até à qualidade do gás natural, para utilização como biocombustível, ou gás de madeira; | Veículos adaptados                                       |
| <b>Biometanol</b>                           | Metanol produzido a partir de biomassa, para utilização como biocombustível;  | Motores de combustão (substituto da gasolina)            |
| <b>Bioéter dimetílico</b>                   | Éter dimetílico produzido a partir de biomassa, para utilização como biocombustível;  | Substituto de gás de petróleo liquefeito                 |
| <b>Bio-ETBE (bioéter etil-ter-butílico)</b> | ETBE produzido a partir do bioetanol; A percentagem volumétrica de bio-ETBE calculada como biocombustível é de 47%;   | Motores de combustão (substituto da gasolina)            |
| <b>Bio-MTBE (bioéter etil-ter-metílico)</b> | Combustível produzido com base no biometanol. A percentagem volumétrica de bio-MTBE calculada como biocombustível é de 36 %;  | Motores de combustão (substituto da gasolina)            |
| <b>Biocombustíveis sintéticos</b>           | Hidrocarbonetos sintéticos ou misturas de hidrocarbonetos sintéticos produzidos a partir de biomassa;   | Motores de ignição por compressão (substituto do diesel) |

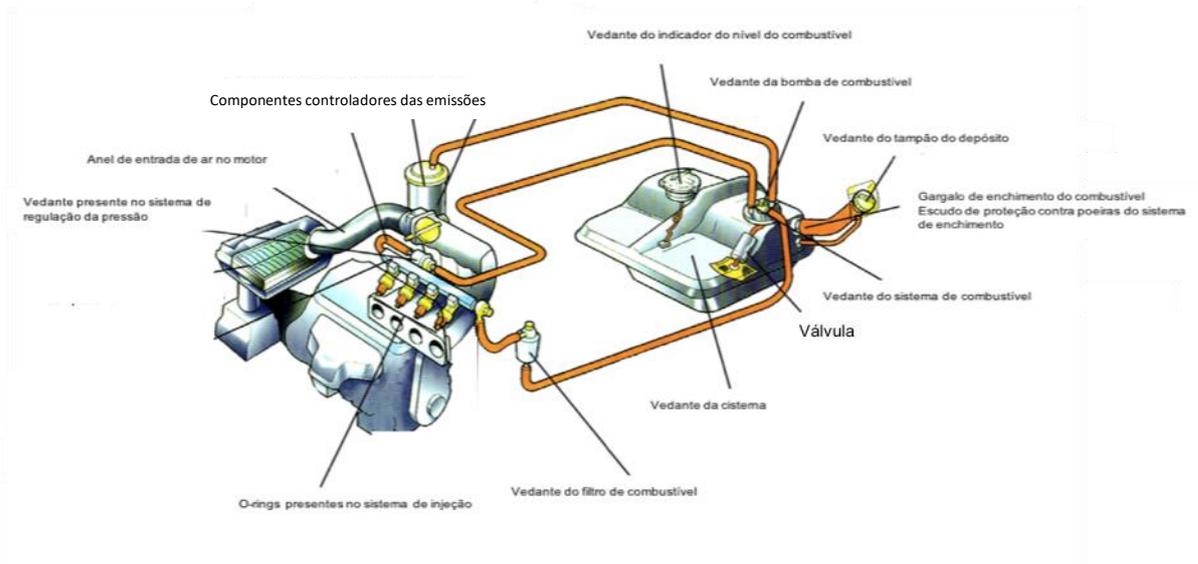


Figura 1 - Localização de alguns materiais poliméricos num sistema de admissão de combustível convencional; adaptado de Akhlaghi et al. (4)

Na Figura 2 está representada a estrutura química das principais borrachas utilizadas num sistema de admissão de combustível em automóveis (4).

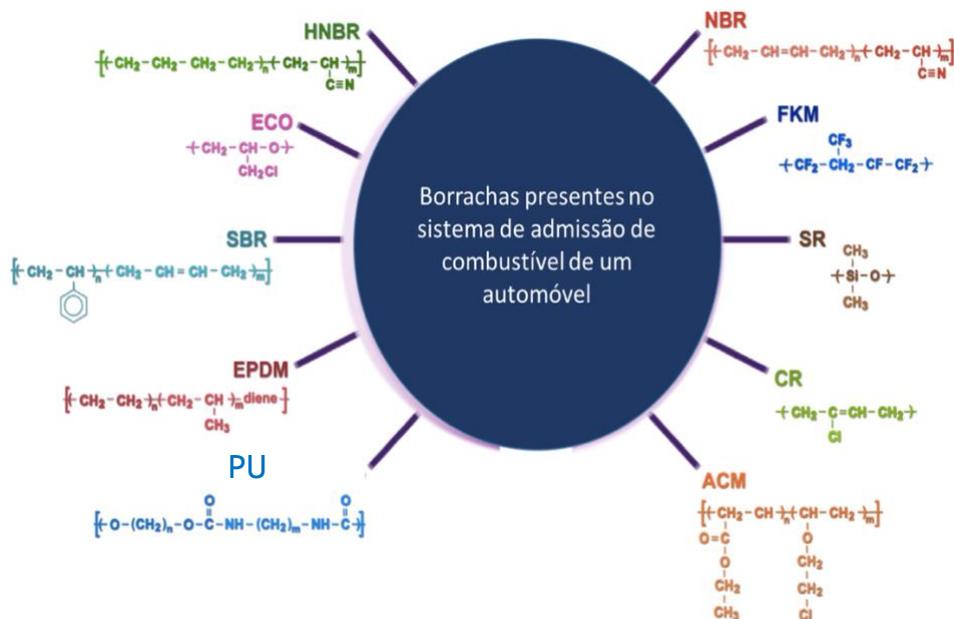


Figura 2 - Estrutura química das principais borrachas presentes no sistema de admissão de combustível de um automóvel; adaptado de Akhlaghi et al. (4)

Utilizam-se diferentes siglas para os materiais, as quais se definem de seguida: (i) HNBR corresponde à borracha de acrilonitrilo butadieno hidrogenada; (ii) ECO é a borracha de epiclorohidrina; (iii) SBR é a borracha de estireno butadieno; (iv) EPDM

é a borracha de etileno propileno-dieno; (v) PU é o poliuretano; (vi) NBR é a borracha de acrilonitrilo butadieno; (vii) FKM é a borracha de fluorocarbono; (viii) SR é a borracha de silicone; (ix) CR é a borracha de cloropreno e (x) ACM é a borracha de poliacrilato. De entre todas estas borrachas, a NBR, EPDM e FKM são aquelas de maior relevância, sendo amplamente estudadas nos artigos consultados (5-8).

Segundo a norma EN 590, podem ser usadas misturas de biodiesel com diesel que apresentem teores máximos de 7% de biodiesel sem que ocorram problemas de compatibilidade com os materiais presentes no sistema de injeção. No entanto, para valores superiores aos anteriormente referidos, a polaridade dos ésteres aumenta a capacidade de penetração do biodiesel nos polímeros causando alterações nas propriedades físico-químicas quer do biodiesel quer dos polímeros. Os biocombustíveis, como o biodiesel, são solventes orgânicos (9) sendo que um aumento de biodiesel (éster metílico ou etílico) nas misturas com diesel convencional faz com que haja um aumento do poder solvente do combustível. Este aumento está diretamente relacionado com vários problemas que surgem do contacto entre os biodiesel e os polímeros, e que não ocorrem quando existe contacto destes com os combustíveis convencionais, como a degradação química, dilatação, diminuição da dureza, deformação permanente, contração e descoloração. Tais efeitos podem diminuir a capacidade dos polímeros de atuar como vedantes, bem como, prejudicar o funcionamento de tubos flexíveis e filtros (9-11).

## ***2. Revisão bibliográfica***

### ***2.1 Biodiesel***

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis obtido a partir de óleos vegetais ou gorduras e óleos residuais, habitualmente através de um processo químico que envolve uma reação de transesterificação. A literatura aponta para um diverso número de gerações para o biodiesel; contudo, em termos globais é razoável considerar que este é de 1ª ou 2ª geração de acordo com a tipologia de matéria-prima e com o processo produtivo, sendo de 1ª geração caso a matéria-prima seja alimentar e o processo convencional ou de 2ª geração caso a matéria-prima seja não alimentar e o processo avançado. Os óleos virgens tradicionalmente usados são os de colza, soja, palma e girassol, enquanto que, os residuais mais frequentemente

usados são os óleos alimentares usados. Esta é uma fonte de energia renovável pois há uma produção de matéria-prima e produto num período/horizonte temporal compatível com a sua substituição/renovação. O biodiesel pode substituir total ou parcialmente o diesel nos motores que operam com ciclo diesel como os automóveis, ou em motores que operam em regimes estacionários, como os geradores de eletricidade e calor, podendo ser usado puro ou misturado com o diesel em diversas proporções normalmente designadas por Bx em que o x representa a percentagem de biodiesel; assim, uma mistura de 2% de biodiesel em diesel tem a designação de B2 e assim sucessivamente, até ao biodiesel puro, denominado B100 (12, 13).

Para compreender o interesse ecológico do biodiesel (biocombustível) em relação ao diesel (combustível de origem fóssil), é necessário realizar uma abordagem global, isto é, ter em conta o seu ciclo de vida que permite fazer o balanço completo das emissões de CO<sub>2</sub>, desde a produção das matérias-primas que são usadas até ao seu consumo pelo veículo. No caso do diesel, o CO<sub>2</sub> é emitido durante as várias fases de produção (extração e refinação do petróleo), de transporte e de utilização do veículo. Como o biodiesel provém da biomassa, o CO<sub>2</sub> emitido por um veículo movido a biodiesel é compensado pelo CO<sub>2</sub> absorvido pelas plantas (fotossíntese) utilizadas na sua produção, assim, o CO<sub>2</sub> absorvido por uma planta durante o seu crescimento pode ser subtraído ao total das emissões.

### ***2.1.1 Produção***

O processo tradicional de produção de biodiesel baseia-se em converter triglicéridos (principais constituintes de óleos e gorduras) em biodiesel (ésteres de ácidos gordos, normalmente metílicos ou etílicos). A estequiometria da reação traduz-se uma relação de 1 para 3 entre o triglicérido e o álcool, originando 3 moles de biodiesel e uma mol de glicerol, sendo este último um subproduto da produção de biodiesel. A Figura 3 representa o processo geral de produção de biodiesel (14, 15).

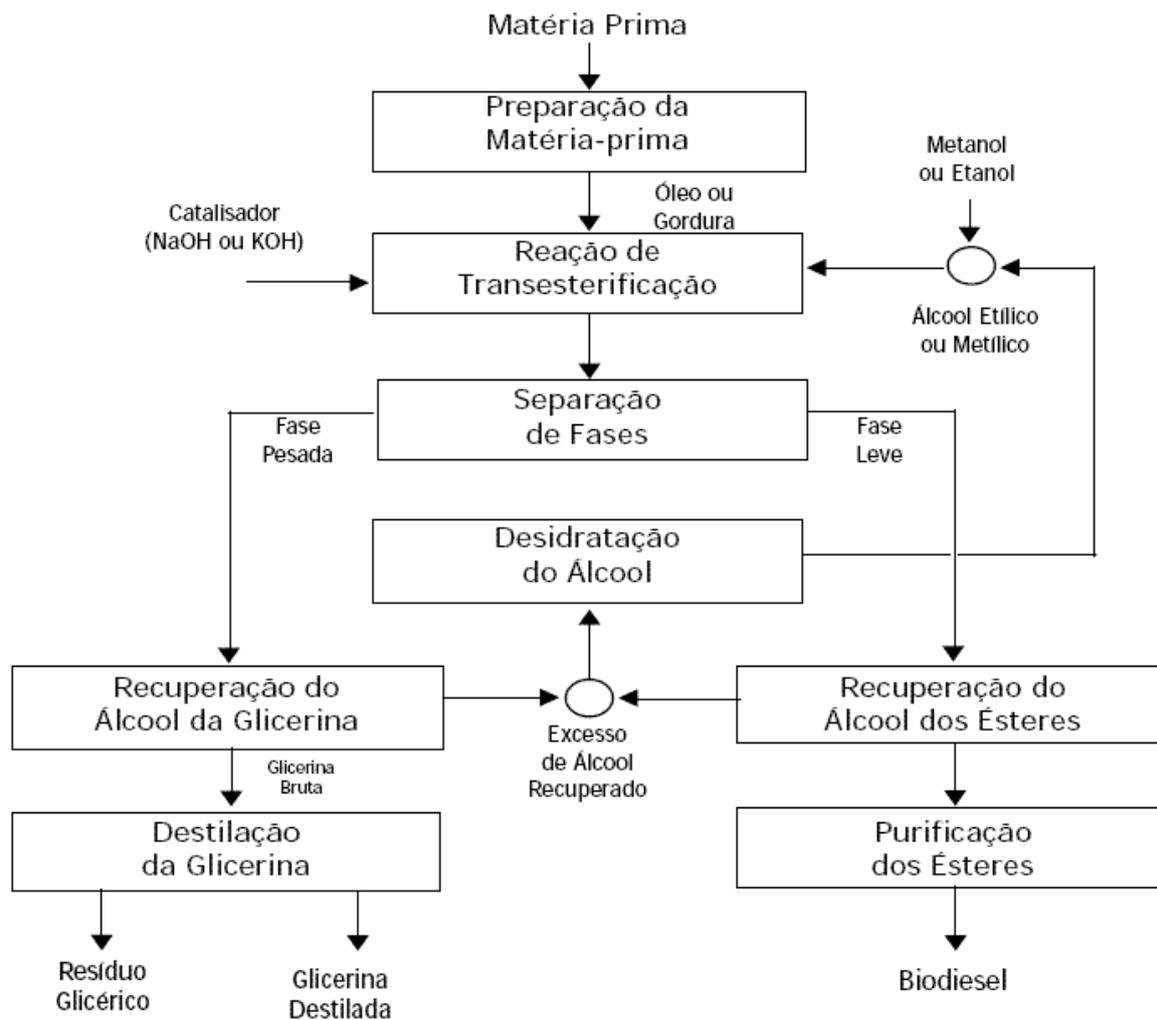


Figura 3 - Processo de produção industrial de biodiesel (14)

O processo de produção do biodiesel divide-se, essencialmente, em três etapas:

### 1. Pré-tratamento das matérias-primas

As matérias-primas utilizadas no processo de produção de biodiesel podem ser de diversas origens, contudo, a maioria das matérias-primas têm de sofrer um pré-tratamento antes de serem submetidas à fase seguinte. Assim, por exemplo, os óleos e gorduras podem sofrer diversos tipos de tratamento, como a remoção de gomas, a desodorização, a redução do teor de ácidos gordos e o branqueamento. A remoção de gomas é muito comum para óleos e gorduras em bruto que contêm, normalmente, grandes quantidades de fosfatídeos. O processo utilizado consiste na precipitação das gomas após adição de ácido fosfórico e injeção de vapor de água. A desodorização permite reduzir a quantidade de cetonas e aldeídos, aclarar o produto através da destruição de carotenoides, reduzir a quantidade de pesticidas,

detergentes e metais. Esta operação consiste numa destilação sob vácuo (2 a 5 mmHg) a 240 - 270° C, sendo por isso dispendiosa em termos energéticos. A redução dos ácidos gordos livres pode ser efetuada por neutralização (saponificação), esterificação ou por extração por solventes. A primeira consiste em adicionar uma base (NaOH ou KOH) que leva à formação do sabão que pode ser removido antes de qualquer outro tratamento subsequente. A esterificação permite a formação de ésteres metílicos ou etílicos a partir dos ácidos sendo que a extração por solventes consiste em utilizar um solvente para remover os ácidos gordos livres ou os triglicéridos. Assim, por exemplo, o etanol permite reduzir o conteúdo de ácidos gordos livres do azeite de 20% para menos de 3%. Outro exemplo é a utilização de propano líquido que remove unicamente os triglicéridos, sendo por isso também muito eficiente para clarificar o produto. Por último, o branqueamento é conseguido através da adição de, por exemplo, carvão ativado, conseguindo-se a remoção de metais, água, insolúveis e pigmentos, clarificando o produto e reduzindo a turvação dos óleos e gorduras (16).

## **2. Transesterificação**

De um modo geral chama-se transesterificação à reação de um lípido com um álcool para produzir um éster e um subproduto, o glicerol. O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicéridos e os diglicéridos são os intermediários. Nesta reação, são necessárias 3 moles de álcool por cada mole de triglicérido, tal como descrito na Figura 4 (17). Na prática, é sempre utilizado um excesso de álcool de modo a aumentar o rendimento em ésteres (deslocar a reação para o lado dos produtos) e permitir a separação do glicerol formado. Na maioria dos casos, é utilizado um catalisador (por exemplo, NaOH, NaOCH<sub>3</sub> ou KOH) de forma a acelerar a reação. É importante referir que são os álcoois simples tais como o metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico que são normalmente utilizados na transesterificação.

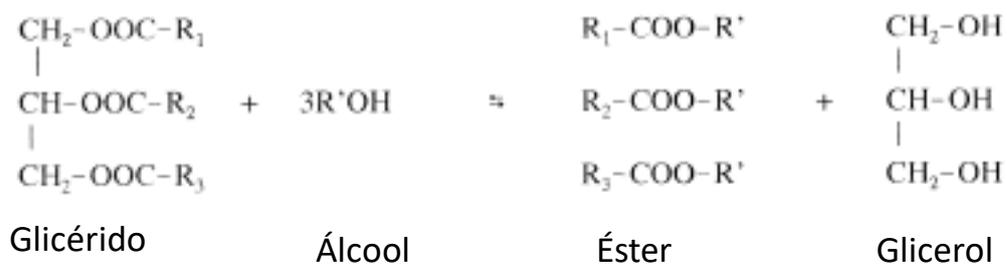


Figura 4 - Reação de transesterificação; adaptado de Fangrui e Milford (17)

### 3. Purificação dos ésteres

Difícilmente qualquer reação química, incluindo a transesterificação, consegue ser completa, daí que, os produtos de reação como o glicerol se encontrem contaminados por mono e diglicéridos, sabão, glicerol ou água. Por esta razão, após a transesterificação é necessário utilizar um conjunto de processos químicos e físicos para purificação do produto. Apesar de existirem diversos processos que visam a purificação, em seguida faz-se a descrição de um dos processos mais simples e mais utilizado na purificação do biodiesel. Como foi referido anteriormente, após a reação existem dois produtos principais: o glicerol e os ésteres. Estes dois produtos têm densidades diferentes, pelo que a fase mais densa (glicerol) pode ser separada por gravidade da fase menos densa (ésteres) num decantador. A centrifugação pode ser utilizada como alternativa à decantação para a separação dos compostos, sendo esta uma operação mais rápida, mas bastante mais cara. O glicerol contém a maior parte do sabão, do catalisador e do metanol. Por último, os ésteres devem ainda ser lavados para remover vestígios de catalisador, de sabão e de glicerol livre e conjugado. O biodiesel sofre finalmente uma etapa de secagem antes de ser enviado para armazenamento. Em alguns sistemas, procede-se ainda à destilação do biodiesel com vista à obtenção de um produto de maior pureza (18).

#### **2.1.2 Vantagens e inconvenientes do biodiesel**

As principais vantagens para a utilização do biodiesel como combustível substituto do diesel convencional dividem-se essencialmente em três grupos, tal como de seguida se apresenta (19).

##### **Vantagens Técnicas:**

- Não são necessárias modificações nos motores diesel convencionais para o seu uso,

obtendo-se rendimentos similares aos obtidos com o diesel fóssil;

- Transporte e armazenamento mais seguros dado o alto ponto de inflamação do biodiesel.

#### **Vantagens ambientais:**

- É mais seguro de manipular, apresentando baixa toxicidade e elevada biodegradabilidade;
- Reduz as emissões de CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, partículas e hidrocarbonetos em comparação com o diesel;
- Não contém enxofre, logo permite o uso de catalisadores para melhorar a combustão.

#### **Vantagens socioeconómicas:**

- Produção mais fácil e menos demorada;
- Viabiliza o auto abastecimento de combustível ao produtor agro-pecuário (em termos de micro economia);
- Possui um grande potencial para estimular o desenvolvimento rural sustentável e para diversificar as fontes energéticas.

Os principais inconvenientes para a utilização do biodiesel dividem-se essencialmente em dois grupos, de acordo com o apresentado de seguida (19).

#### **Inconvenientes económicos:**

- Alta dependência do custo das matérias-primas;
- Geração de um subproduto (glicerol) cuja purificação técnica só é viável para grandes produções;
- Custo elevado de produção do biodiesel torna-o pouco competitivo em relação ao diesel a menos que existam incentivos fiscais.

#### **Inconvenientes técnicos:**

- Temperatura limite de filtrabilidade (solidificação a baixas temperaturas);
- Aumento nas emissões de óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>);
- Baixa estabilidade à oxidação (vida útil/período máximo de armazenamento)

inferior a seis meses), o que obriga à utilização de antioxidantes;

- Incompatível com uma série de polímeros (eventual substituição de alguns componentes do motor: tubos, juntas, diafragmas, componentes de filtros e similares);
- Poder solvente superior ao do diesel;
- Maior viscosidade, derivada da grande massa molecular e estrutura química de óleos vegetais, que pode levar a problemas de bombeamento, combustão e atomização nos sistemas de injeção de um motor a diesel;
- Formação de depósitos de carbono no pistão e cabeça do motor;
- Desgaste excessivo do motor.

## ***2.2 Diesel***

O gasóleo é um produto da destilação fracionada do petróleo bruto contendo inúmeros hidrocarbonetos com temperaturas de ebulição que variam entre 180 °C e 360 °C. Contrariamente à gasolina, o combustível a usar no motor de ignição por compressão (Diesel) deve ser facilmente auto-inflamável, sendo esta uma das características mais importantes destes combustíveis, que se mede através do denominado índice de cetano (IC) (20).

### ***2.2.1 Princípio de funcionamento do motor diesel***

O motor diesel/ motor de ignição por compressão é uma máquina térmica capaz de transformar a energia térmica, libertada durante a combustão de uma mistura ar-combustível, em energia mecânica. Esta invenção foi patenteada por Rudolf Diesel a 23 Fevereiro de 1897, sendo constituída por um sistema mecânico capaz de transformar um movimento alternativo linear num movimento de rotação de um veio. O motor é constituído por cilindros, dentro dos quais deslizam pistões ligados a uma manivela (veio do motor denominado cambota) pelas bielas (Figura 5). Enquanto a cambota roda, os pistões sobem e descem nos diversos cilindros, sendo que, quando o pistão é submetido a elevadas pressões, faz rodar a cambota. Para que o motor não pare quando um pistão estiver a comprimir ar num cilindro, ou para que não tenha um andamento muito irregular, uma extremidade da cambota é munida de um

volante de inércia, que acumula energia cinética. O ponto mais alto que o pistão pode atingir dentro do cilindro denomina-se ponto morto superior (PMS), enquanto que o ponto mais baixo corresponde ao ponto morto inferior (PMI). A distância percorrida pelo pistão entre os dois pontos mortos designa-se por curso (letra C representada na Figura 6), sendo o raio da manivela igual a metade do curso (20).

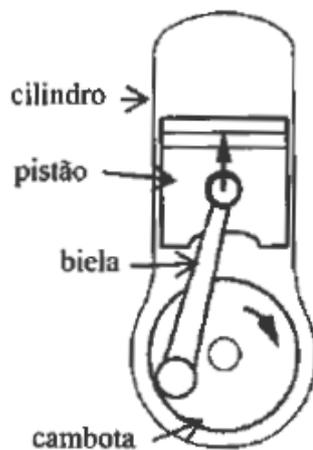


Figura 5 - Sistema biela-manivela (20)

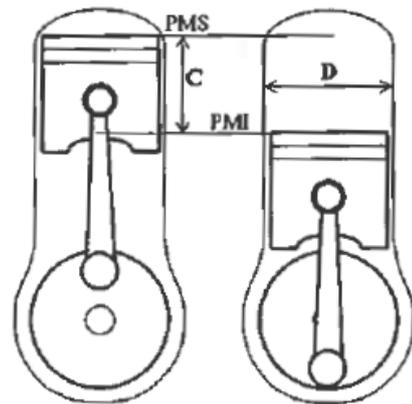


Figura 6 - Pontos mortos do motor (20)

O princípio de ignição por compressão adota um método especial de preparação do combustível, em que o ar puro ao ser aspirado é submetido à elevada pressão característica do final da compressão, atingindo uma temperatura suficiente para garantir a inflamação do diesel à medida que é injetado no seio do ar. Como o ar se encontra a elevada pressão, é necessário que o combustível seja introduzido a uma pressão ainda superior, sendo, portanto, indispensável o uso de um sistema de injeção a alta pressão. A grande maioria dos motores diesel opera segundo um ciclo de 4 tempos em que a combustão ocorre, a cada  $720^\circ$  da cambota (2 voltas), na zona do PMS, estando representadas, na Figura 7, as diferentes fases desse ciclo. (20, 21).

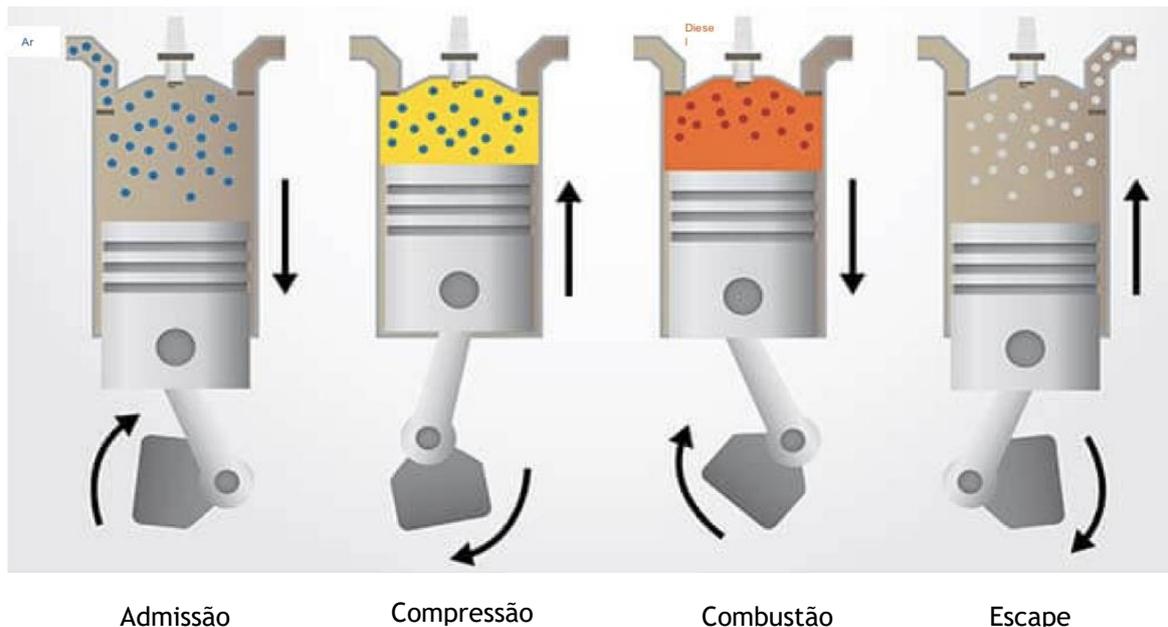


Figura 7 - Esquema do ciclo de 4 tempos de um motor diesel. Adaptado de NCH Europe (21)

**Admissão** → Movimento do pistão entre o PMS e o PMI em que ocorre a entrada de ar para o interior do cilindro, através da válvula de admissão aberta;

**Compressão** → Com as válvulas de admissão e escape fechadas, regresso do pistão ao PMS comprimindo o ar, provocando o seu aquecimento;

**Combustão** → Injeção do combustível no ar comprimido provocando a ignição da mistura e aumento de pressão, obrigando a descida do pistão até PMI;

**Escape** → Movimento de subida do pistão até ao PMS expulsando os gases de combustão pela válvula de escape aberta (20).

### ***2.2.3 Semelhanças e diferenças entre biodiesel e diesel***

A principal razão pela qual biodiesel pode substituir o diesel deve-se à existência de propriedades semelhantes entre estes, no entanto, existem também algumas diferenças. A Tabela 2 apresenta as propriedades fundamentais do biodiesel e do diesel (22, 23).

Tabela 2 - Propriedades dos diferentes tipos de biodiesel em comparação com o diesel; adaptado de Vertes et al. (23)

| <b>Combustível</b>     | <b>Poder calorífico inferior (MJ/kg)</b> | <b>Calor de vaporização (kJ/kg)</b> | <b>Índice de cetano</b> |
|------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------|
| <b>Diesel</b>          | 43,2                                     | 207–286                             | 40 –65                  |
| <b>Biodiesel soja</b>  | 37–39,8                                  | 320                                 | 46,2–51                 |
| <b>Biodiesel colza</b> | 37,3                                     | 320                                 | 52,9                    |

A energia presente nos combustíveis pode ser traduzida pelo seu poder calorífico inferior, sendo que o biodiesel apresenta um valor de poder calorífico inferior ao do diesel, ou seja, é necessário injetar uma maior quantidade de biodiesel do que diesel para obter o mesmo desempenho no motor. O calor de vaporização determina a quantidade de calor necessária para o combustível vaporizar, sendo este valor muito maior no biodiesel do que na diesel, o que significa que é necessária uma quantidade de calor maior para vaporizar o biodiesel. O índice de cetano mede o desempenho de um combustível relativamente à auto-inflamação, sendo que, quanto maior for este valor mais suave será a combustão e menos ruidoso será o motor. No entanto, o aumento do índice de cetano implica uma diminuição do poder calorífico do combustível, pelo que não interessará aumentar o índice de cetano além de um certo valor, pois o consumo aumentaria (23).

Nos motores de ignição por compressão existe um intervalo de tempo muito pequeno para que ocorra a mistura do ar com o combustível, sendo assim crucial a atomização do combustível. A atomização está dependente da massa volúmica e viscosidade do combustível, sendo que o biodiesel apresenta maior densidade ( $0,877 \text{ kg/dm}^3$  vs.  $0,837 \text{ kg/dm}^3$ ) e viscosidade ( $5,05 \text{ mm}^2/\text{s}$  vs.  $2,98 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) que o diesel convencional (24). A viscosidade é o parâmetro mais importante dos biocombustíveis pois afeta o sistema de injeção, particularmente a baixas temperaturas quando o aumento de viscosidade afeta a fluidez do combustível. Viscosidades mais elevadas levam a uma pior atomização do combustível, o que por sua vez leva a um funcionamento pior dos injetores de combustível, ou seja, o combustível chega em menores quantidades aos cilindros do motor (23, 25).

## 2.3 Elastómeros

Nos O-rings, a seleção do material mais adequado para a aplicação deve ter em conta a compatibilidade com o combustível em causa, bem como, a resistência mecânica do material, resistência à fissuração e fadiga e ainda resistência aos possíveis impactos que possam ocorrer em serviço. A descrição completa de um material polimérico deve incluir a sua natureza genérica, comportamento perante o processamento térmico e comportamento mecânico. A natureza genérica é a família química à qual o polímero pertence (ex. epóxis, fluoropolímeros, resinas vinílicas...). O comportamento perante o processamento térmico está relacionado com a forma como os polímeros reagem perante as mudanças de temperaturas podendo ser classificados em termoplásticos ou termoendurecíveis. Um termoplástico é um polímero que se torna flexível/moldável acima de uma certa temperatura, voltando ao estado sólido após arrefecimento, sendo materiais semi-cristalinos ou amorfos, como o polietileno, polipropileno e policloreto de vinilo. Os termoendurecíveis apresentam uma estrutura em rede com elevado *cross-linking*, sendo materiais que não sofrem fusão nem são facilmente reciclados ou reprocessados como a borracha vulcanizada e as resinas epóxi. Relativamente às propriedades mecânicas, os polímeros podem ser categorizados em rígidos, semirrígidos ou não rígidos. Os dois últimos são também denominados de elastómeros, devido ao elevado alongamento e recuperação, sendo deformáveis, muito elásticos e macios sendo capazes de manter um volume constante quando deformados. Devido a estas propriedades, os elastómeros são utilizados em aplicações que requerem componentes que sejam deformáveis e flexíveis, como anéis de aperto, juntas e vedantes (9).

Nesta revisão bibliográfica, foram avaliados três elastômeros: borracha de acrilonitrilo butadieno (NBR); borracha de etileno propileno-dieno (EPDM) e borracha de fluorocarbono (FKM), por serem os mais estudados e utilizados, bem como, por apresentarem custos muito diferentes (26), tal como demonstra a Figura 8.

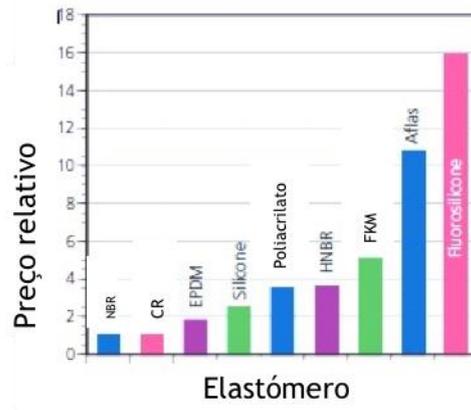


Figura 8 - Preço relativo de diferentes elastômeros utilizados em O-rings; adaptado de Parco Inc. (26)

De seguida descrevem-se com mais detalhe os polímeros alvo de estudo.

### ***2.3.1 Borracha de acrilonitrilo butadieno***

A borracha de acrilonitrilo butadieno também conhecida como borracha nitrílica ou NBR, foi inicialmente desenvolvida por Konrad, Tschunkur e Kleiner no I.G. *Farbenindustrie*, em 1930, sendo posteriormente comercializada em 1934. A sua resistência a óleos, calor e combustíveis, fez deste elastômero um material muito importante para a indústria automóvel e de borrachas. Desde os NBR originais polymerizados a quente, houve diversas melhorias como uma expansão dos tipos e gama de propriedades disponíveis para a indústria da borracha. A polimerização a frio é o processo predominante para a polimerização da NBR com teores de acrilonitrilo (ACN) entre 18 e 50%. A estrutura da NBR padrão apresenta-se na Figura 9.

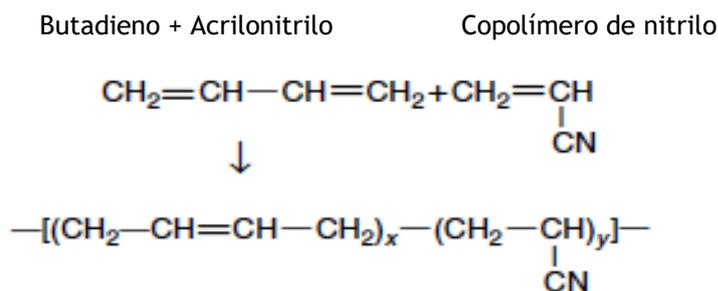


Figura 9 - Estrutura química da borracha de acrilonitrilo butadieno; adaptado de Robert Klingender (27)

A Tabela 3 apresenta, de uma forma geral, as propriedades mais relevantes deste material (28, 29).

Tabela 3 - Propriedades físicas e mecânicas da NBR; adaptado de Rubber T. e Caetano M. (28,29)

|   |                 |
|---|-----------------|
| <b>Adesão a metais</b>                    | Boa a excelente |
| <b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>       | 0,96-1,01       |
| <b>Resistência à abrasão</b>              | Excelente       |
| <b>Resistência ao rasgo</b>               | Boa             |
| <b>Temperatura de serviço</b>             | -34 °C a 121 °C |
| <b>Dureza (Shore A)</b>                   | 20-95           |
| <b>Resistência à tração (MPa)</b>         | 1,38-20,68      |
| <b>Alongamento máximo (%)</b>             | 600             |
| <b>Resistência à compressão</b>           | Boa             |
| <b>Resistência ao impacto</b>             | Boa             |
| <b>Resiliência</b>                        | Boa             |
| <b>Resistência a solventes alifáticos</b> | Boa             |
| <b>Resistência a solventes aromáticos</b> | Moderada a boa  |
| <b>Resistência a óleos e gasolinas</b>    | Excelente       |

O aumento do teor de ACN na NBR é acompanhado por um aumento da resistência desta a óleos e combustíveis e pela deterioração das propriedades a baixas temperaturas, isto é, pelo aumento da temperatura de transição vítrea (Figura 10).

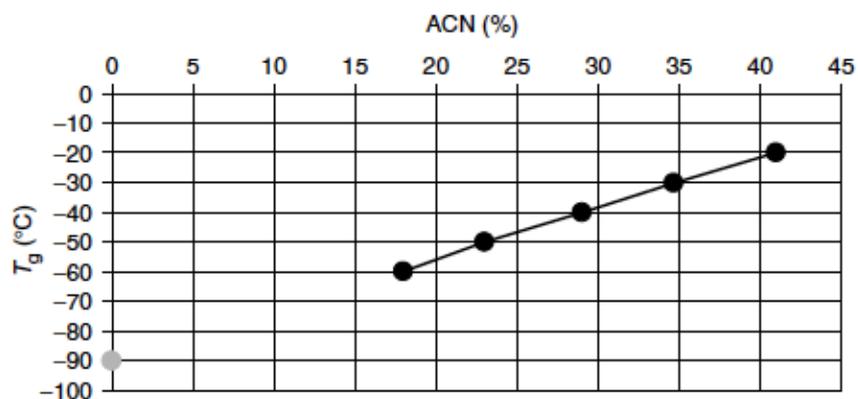


Figura 10 - Influência do teor de acrilonitrilo na temperatura de transição vítrea da NBR (27)

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é uma das propriedades termofísicas mais importantes dos polímeros amorfos e semi-cristalinos, sendo que, para temperaturas superiores à  $T_g$ , os materiais poliméricos são macios e dúcteis, enquanto que para temperaturas inferiores à  $T_g$ , os polímeros são duros e frágeis (27).

A NBR é um dos principais elastômeros utilizados como vedante no sistema de admissão de combustível em veículos. Devido à polaridade do acrilonitrilo presente na NBR (de 15% a 50%), esta apresenta boa resistência a combustíveis à base de petróleo, o que não acontece com os biocombustíveis visto estes serem mais polares que os combustíveis fósseis devido à presença de oxigênio (elemento eletronegativo) (30). Portanto, a NBR, quando em contacto com biocombustíveis, tem maior tendência a falhar em serviço (4). Contudo, o seu baixo preço, comparativamente a outros elastômeros que atuam como vedantes (Figura 8), pode justificar o seu uso. De acordo com os estudos consultados, quando em contacto com o B100 derivado de óleo de palma, ocorre um aumento de massa cuja variação atinge os 6%, após testes de imersão realizados à temperatura ambiente (T.A.) durante 100 horas, segundo Alves et al. (5), sendo que, Haseeb et al. (6) verificou um aumento até aos 15% após testes de imersão realizados à T.A. durante 500 horas. Relativamente aos diferentes biocombustíveis, Alves et al. (5), verificou que o B100 derivado do óleo de soja provoca um aumento de massa ligeiramente superior ao B100 derivado do óleo de palma (6% vs 5%) após testes de imersão realizados à T.A. durante 100 horas; as diferenças entre os biocombustíveis relacionam-se com a sua composição química, particularmente os ácidos gordos que constituem os ésteres correspondentes. Este aumento de massa ocorre devido ao princípio do “igual dissolve igual”, isto é, tanto o solvente (biodiesel) como o soluto (NBR) são compostos mais polares que os

hidrocarbonetos (diesel), sobre os quais atuam interações dipolo-dipolo, sendo que, o grau de absorção de líquido pela NBR é superior ao grau de extração de componentes solúveis, isto é, aditivos como plastificantes e antioxidantes, a partir desta (5). Tal facto torna relevante o estudo desta propriedade, com vista a avaliar a compatibilidade de um dado polímero com determinado biocombustível.

De acordo com os estudos consultados, quando em contacto com o B100 derivado de óleo de palma, existe uma diminuição da dureza na ordem dos 9%, segundo Haseeb et al. (6) que se estende, segundo Alves et al. (5), até aos 11% após testes de pressurização a 200 bar durante 5 horas. A perda de dureza é superior no biodiesel derivado do óleo de palma para todas as misturas (B5, B20, B100), comparativamente ao biodiesel derivado do óleo de soja, enquanto que a perda de resistência mecânica é semelhante para os dois tipos de biodiesel, exceto para o B100 derivado de óleo de soja em que a perda é ligeiramente mais acentuada (3 MPa vs 2 MPa) (5). Para borrachas comuns, é feita a adição de sílica para melhorar a dureza, resistência à abrasão e resistência à tração, sendo que, a adição de agentes de cura e aceleradores (enxofre, óxidos metálicos e aminas) causa *cross-linking* entre as cadeias dos polímeros (8,9). Após a exposição destes polímeros ao biodiesel, sabe-se que os aditivos (agentes de cura e aceleradores) reagem com os diferentes componentes do biodiesel, deteriorando as propriedades físicas e mecânicas do material (6). Surge então a importância de avaliar a dureza para determinar a compatibilidade entre polímero e biocombustível.

Segundo Haseeb et al. (6), quando em contacto com o B100 derivado de óleo de palma existe uma diminuição da resistência à tração na ordem dos 16% após testes de imersão realizados à T.A. durante 500 horas. Esta diminuição da resistência mecânica ocorre pela mesma razão que origina as diminuições de dureza, ou seja, pela reação entre os aditivos presentes na NBR e os diferentes componentes do biodiesel. Portanto, a resistência mecânica é mais uma das propriedades a avaliar com vista a determinar a compatibilidade entre polímero-biocombustível.

De acordo com Alves et al. (5), a superfície da NBR após exposição ao B100 derivado de óleo de palma e de óleo de soja, avaliada em microscopia eletrónica de varrimento (SEM), apresenta mais corrosão localizada (*pitting*) e menos fissuras (*cracking*) comparativamente a outras misturas como o B5 e o B20. Tais alterações ocorrem devido ao *cross-linking* ou devido à introdução de grupos de oxigénio na

borracha (6). Para além disso, o B100 derivado de óleo de palma origina uma superfície com mais corrosão localizada que o B100 derivado de óleo de soja, o que está de acordo com a sequência de compatibilidade defendida por Zhu et al. (31): éster metílico de soja, éster metílico do óleo alimentar usado e éster metílico de palma, sendo o éster metílico de palma (mais rico em ácidos gordos saturados) o menos compatível com a NBR.

Por fim, no estudo de Linhares et al. (32) afirmam que o teor de acrilonitrilo da NBR exerce influência na sua resistência ao biodiesel, sendo que, para teores de acrilonitrilo entre 28 e 33% a NBR apresenta baixa resistência, por outro lado, para teores de 45% de acrilonitrilo as suas propriedades parecem inalteradas mesmo após a imersão em B100. Basicamente, neste estudo defende-se que quanto maior for o teor de acrilonitrilo menor é a afinidade entre a NBR e o biodiesel, sendo também menor a quantidade de biodiesel absorvido pela NBR quando estes entram em contacto.

Alves et al. (5) e Haseeb et al. (6) desaconselham o uso da NBR em componentes que entrem em contacto com o biodiesel, devido aos elevados ganhos de massa e de volume das amostras e às alterações superficiais como a corrosão localizada e a fissuração.

### ***2.3.2 Borracha de etileno propileno-dieno***

A EPDM é uma borracha sintética à base de hidrocarbonetos, composta por monómeros de etileno, propileno e dieno. Estes monómeros estão combinados de tal forma que conferem uma estrutura totalmente saturada (apenas ligações simples entre os átomos de carbono), exceto uma insaturação pendente que permite a vulcanização com enxofre (33,34). A estrutura da EPDM padrão é apresentada na Figura 11.

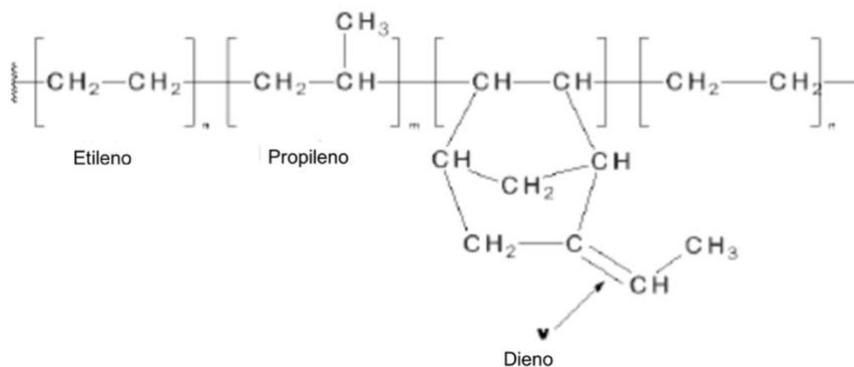


Figura 11 - Estrutura química da borracha de etileno propileno-dieno; adaptado de Restrepo C et al. (34)

Devido a esta estrutura, a EPDM possui melhores propriedades que a borracha natural e que os elastômeros em geral, como uma excelente resistência ao calor, excelentes propriedades elétricas, boas propriedades mecânicas e boa resistência a químicos. A Tabela 4 apresenta, de uma forma geral, as propriedades mais relevantes deste material (28, 33, 35, 36).

Tabela 4 - Propriedades físicas e mecânicas da EPDM; Adaptado de Rubber T. e Caetano M. (35,36)

| Adesão a metais                    | Razoável a boa  |
|------------------------------------|-----------------|
| Densidade (g/cm <sup>3</sup> )     | 0,855-0,88      |
| Resistência à abrasão              | Boa             |
| Resistência ao rasgo               | Boa             |
| Temperatura de serviço             | -29 °C a 177 °C |
| Dureza (Shore A)                   | 30-90           |
| Resistência à tração (MPa)         | 3,45-17,24      |
| Alongamento máximo (%)             | 600             |
| Resistência à compressão           | Boa             |
| Resistência ao impacto             | Boa             |
| Resiliência                        | Boa             |
| Resistência a solventes alifáticos | Fraca           |
| Resistência a solventes aromáticos | Fraca           |
| Resistência a óleos e gasolinas    | Fraca           |

A EPDM é utilizada como vedante em radiadores, mangueiras de jardim, tubagens e O-rings sendo o uso mais comum provavelmente em veículos, pois é usada nos

vedantes das portas, janelas e até no capô. Devido ao aumento do interesse comercial em materiais resistentes aos biocombustíveis foram consideradas candidatas borrachas incompatíveis com combustíveis à base de petróleo pois esta incompatibilidade pode não se manifestar com os biocombustíveis (37, 38). Apresenta um valor de mercado cerca de duas vezes superior à NBR e ao CR, sendo, no entanto, mais acessível que todas as outras borrachas usadas em O-rings (Figura 8).

De acordo com os estudos consultados, segundo Sorate et al. (7), quando em contacto com o diesel/B0, ocorre um aumento de massa de 55%, após testes de imersão realizados a 55°C durante 500 horas, sendo que, no estudo realizado por Haseeb et al. (8) foram registados aumentos na ordem dos 60% após testes de imersão realizados à T.A. durante 500 horas. O contacto com B100 gera aumentos de massa que, segundo Haseeb et al. (8), alcançam os 50%, enquanto que para Sorate et al. (7) os aumentos atingem os 123%, mantendo as condições de ensaio referidas anteriormente. Este aumento pode ser atribuído à penetração de combustível na estrutura da EPDM, fazendo com que as moléculas de combustível ocupem certas posições dentro da estrutura, forçando a desintegração da EPDM (7).

Ainda no estudo de Sorate et al. (7), verificou-se que o contacto da EPDM com o B100 gera também aumentos de volume que atingem os 198%, enquanto que, Haseeb et al. (8) registaram aumentos na ordem dos 45%, mantendo novamente as condições de ensaio. Esta variação no volume ocorre pelo mesmo motivo que origina a variação na massa, isto é, a polaridade característica do biodiesel potencia as interações dipolo-dipolo entre os polímeros e o biodiesel sendo, portanto, pertinente avaliar esta propriedade em estudos de compatibilidade (7).

Quanto à dureza, existe uma diminuição desta quando a EPDM contacta com o B100, de 28,6%, segundo Haseeb et al. (8), após testes de imersão à T.A. durante 1000 horas, enquanto que Sorate et al. (7) registou perdas de 57%, após testes de imersão realizados a 55°C durante 500 horas.

Considerando os estudos consultados, ocorreu uma perda acentuada na resistência à tração, de 75%, segundo Haseeb et al. (8) e de 94% segundo Sorate et al. (7), conduzindo os testes com as mesmas condições enunciadas para os ensaios de dureza. A grande redução da resistência à tração da EPDM é derivada da perda de ligações cruzadas entre as suas cadeias poliméricas quando imersa em biodiesel (7), daí a

importância de avaliar esta propriedade juntamente com a massa, volume e dureza em estudos de compatibilidade polímeros-biocombustíveis.

Sorate et al. (7) e Haseeb et al. (8) defendem que o uso de EPDM deve ser evitado para peças que entrem em contacto com o B100, devido às grandes perdas de dureza e resistência mecânica das amostras.

### 2.3.3 Borracha de fluorocarbono

Os fluoroelastómeros são tipicamente utilizados quando outros elastómeros falham em ambientes agressivos. A resistência química e a resistência ao calor são os dois atributos principais que potenciaram o seu crescimento desde a sua introdução em 1957 pela DuPont. Os átomos de fluor conferem a resistência química, enquanto que os átomos de hidrogénio conferem as propriedades características de uma borracha. A vulcanização deste tipo de borrachas pode ser feita com recurso a bisfenóis, peróxidos ou diaminas que causam *cross-linking* ao reagir com os átomos de flúor. A estrutura da FKM padrão é apresentada na Figura 12, enquanto que, a Tabela 5 apresenta, de uma forma geral, as propriedades mais relevantes deste material (28, 39-41).

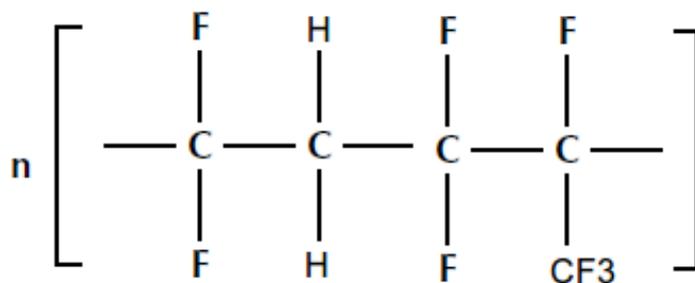


Figura 12 - Estrutura química da borracha de fluorocarbono (39)

Desde a sua introdução, a FKM é reconhecida como uma borracha de elevado desempenho com a capacidade de suportar uma vasta gama de solventes agressivos e combustíveis, sendo utilizada como vedante em sistemas de admissão de combustível em automóveis durante as últimas duas décadas. A composição dos monómeros da FKM bem como o seu processo de polimerização têm vindo a ser otimizados de forma a minimizar os problemas de compatibilidade que advêm do contato desta com os biocombustíveis (4).

Tabela 5- Propriedades físicas e mecânicas da FKM; Adaptado de Rubber T e Caetano M. (40,41)

|   |                 |
|---|-----------------|
| <b>Adesão a metais</b>                    | Boa             |
| <b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>       | 1,55-2          |
| <b>Resistência à abrasão</b>              | Boa             |
| <b>Resistência ao rasgo</b>               | Boa             |
| <b>Temperatura de serviço</b>             | -12 °C a 315 °C |
| <b>Dureza (Shore A)</b>                   | 60-90           |
| <b>Resistência à tração (MPa)</b>         | 3,45-13,79      |
| <b>Alongamento máximo (%)</b>             | 300             |
| <b>Resistência à compressão</b>           | Boa             |
| <b>Resiliência</b>                        | Razoável        |
| <b>Resistência a solventes alifáticos</b> | Excelente       |
| <b>Resistência a solventes aromáticos</b> | Excelente       |
| <b>Resistência a óleos e gorduras</b>     | Excelente       |

Relativamente ao seu custo, é das borrachas que apresenta maior custo sendo este apenas inferior ao custo da borracha de tetra flúor etileno propileno (Aflas) e borracha de fluorossilicone (Figura 8).

Segundo Haseeb et al. (6), ocorre uma diminuição muito ligeira, na ordem dos 1%, de volume e de massa para a FKM quando em contacto com qualquer um dos combustíveis testados (B0, B10 e B100), sendo que no estudo de Alves et al. (5), registaram-se aumentos inferiores a 1% para qualquer um dos combustíveis em análise (B0, B5, B20 e B100). Tais mudanças podem ser atribuídas à dissolução de aditivos da borracha, juntamente com o aumento do cross-linking que restringe a quantidade de solvente que a borracha é capaz de absorver (5). Ainda nesse estudo observaram-se diminuições da dureza pouco significativas assumindo, no máximo, o valor de 4%, visto a FKM absorver quantidades reduzidas de solvente mantendo um elevado *cross-linking* entre as suas cadeiras poliméricas (5).

A superfície da FKM, avaliada em SEM, não apresenta mudanças estruturais relevantes para qualquer um dos biocombustíveis estudados independentemente da concentração de biodiesel na mistura, o que assegura e comprova a sua compatibilidade com o biodiesel (5).

### ***3. Materiais e métodos***

Foi realizado um levantamento dos métodos de caracterização mais adequados para se avaliarem as propriedades dos elastômeros, de acordo com os meios disponíveis na FEUP, sendo seguidamente apresentada uma descrição geral destes.

#### ***3.1 Planeamento das experiências***

Como variáveis de interesse e de acordo com a pesquisa bibliográfica (5-8), selecionou-se o teor de biodiesel na mistura, o tempo de exposição e a temperatura. No que diz respeito ao teor de biodiesel na mistura avaliou-se a utilização de B7 (7% biodiesel e 93% diesel), B50 (50% biodiesel e 50% diesel) e B100 (100% biodiesel), de forma a que uma das misturas fosse muito rica em diesel, outra tivesse a mesma quantidade de diesel e biodiesel e, por fim, a última constituída unicamente por biodiesel. Assim, a compatibilidade entre os diferentes combustíveis e os diferentes elastômeros podia ser explorada de uma forma mais pormenorizada. Foram realizadas 3 réplicas para cada uma das 18 condições de ensaio que resultam da avaliação das três variáveis de estudo.

#### ***3.2 Materiais***

Inicialmente, os elastômeros necessários à realização do estudo foram encomendados à empresa SOVE que forneceu o material em forma de folha com 4 mm de espessura. De cada uma das três folhas (NBR, EPDM e FKM), cujas especificações estão presentes no Anexo A, foram cortadas, com o auxílio de uma guilhotina, 108 amostras, sendo que, 54 amostras com 3 cm de comprimento por 3 cm de largura destinadas ao ensaio de dureza, enquanto as restantes com 2,5 cm de comprimento por 1 cm de largura foram destinadas aos ensaios de tração, de acordo com a descrição apresentada no subcapítulo 3.4.1 e 3.4.2, respetivamente.

Os combustíveis necessários à realização das diferentes misturas B0 (100% diesel) e B100 (100% biodiesel), foram cedidos pela Prio. As misturas (B7 e B50) foram preparadas misturando o biodiesel puro com o diesel puro nas proporções volúmicas respetivas.

### ***3.3 Descrição experimental***

Foi montado o dispositivo experimental representado na Figura 13. No banho termostático foram colocados 9 matrizes roscados de 250 mL, a uma temperatura de 50°C.

Em cada matraz foram colocadas 18 amostras (9 amostras para determinação da dureza e 9 amostras para o ensaio de tração) com 200 mL do respectivo combustível, sendo que, na primeira linha (matrizes com tampas vermelhas) encontram-se os matrizes que contêm as amostras de FKM, na segunda linha os que contêm EPDM e na terceira os que contêm NBR.

A cada tempo definido (300, 500 e 1000 h), foram recolhidas, de cada matraz, 3 amostras para determinação da dureza e 3 amostras para realização do ensaio de tração. Diariamente, os matrizes eram abertos de forma a serem evitados fenómenos de pressurização, era reposta água no banho para compensar a evaporação, bem como, era determinada a temperatura, com o auxílio de um termómetro, no interior dos matrizes para assegurar que as amostras se encontravam efetivamente a 50°C; no decurso do estudo a temperatura registada foi de  $(50,1 \pm 0,7)$  °C.



Figura 13 - Matrizes em banho termostático a 50 °C

Relativamente aos ensaios que decorreram a 25°C foi usado um esquema similar em bancada, à temperatura ambiente. O procedimento experimental adotado foi o mesmo que no caso anterior, ou seja, os matrizes eram abertos de forma a serem evitados fenómenos de pressurização e também era verificada diariamente a temperatura no interior dos matrizes; no decurso do trabalho a temperatura foi de  $(24,0 \pm 1,2)$  °C.

Na Tabela 6 está representado o planeamento experimental com a descrição das condições de ensaio.

Tabela 6 - Planeamento experimental - Descrição das condições de ensaio (teor de biodiesel\_tempo de exposição\_temperatura)

|                   |                  |                    |                   |
|-------------------|------------------|--------------------|-------------------|
| <b>Condição 1</b> | B7_300 h_25 °C   | <b>Condição 10</b> | B50_500 h_50 °C   |
| <b>Condição 2</b> | B7_300 h_50 °C   | <b>Condição 11</b> | B100_500 h_25 °C  |
| <b>Condição 3</b> | B50_300 h_25 °C  | <b>Condição 12</b> | B100_500 h_50 °C  |
| <b>Condição 4</b> | B50_300 h_50 °C  | <b>Condição 13</b> | B7_1000 h_25 °C   |
| <b>Condição 5</b> | B100_300 h_25 °C | <b>Condição 14</b> | B7_1000 h_50 °C   |
| <b>Condição 6</b> | B100_300 h_50 °C | <b>Condição 15</b> | B50_1000 h_25 °C  |
| <b>Condição 7</b> | B7_500 h_25 °C   | <b>Condição 16</b> | B50_1000 h_50 °C  |
| <b>Condição 8</b> | B7_500 h_50 °C   | <b>Condição 17</b> | B100_1000 h_25 °C |
| <b>Condição 9</b> | B50_500 h_25 °C  | <b>Condição 18</b> | B100_1000 h_50 °C |

## 3.4 Caracterização dos materiais

### 3.4.1 Ensaio de dureza (ASTM D 2240-03)

Esta norma apresenta doze tipos de escala de dureza, sendo que, neste trabalho, foi apenas considerada a dureza Shore D visto que o durómetro (Sauter HDD 100-1), existente no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMM), apenas era compatível com esta escala (Figura 14).



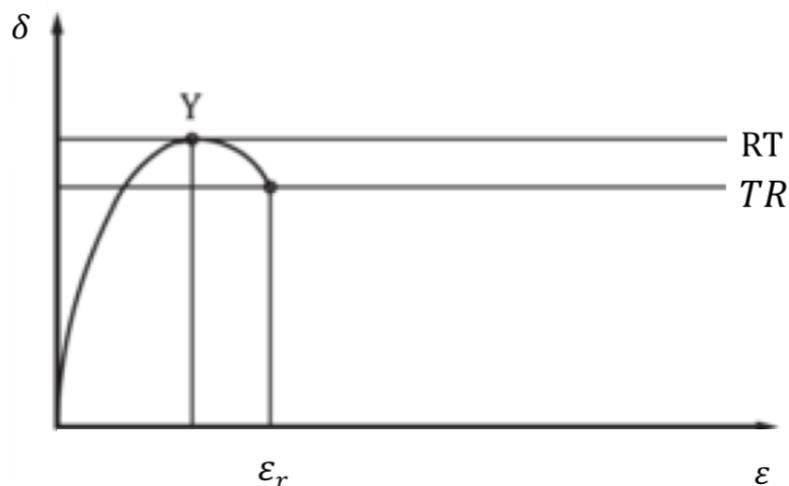
Figura 14 - Durómetro Shore D do DEMM, FEUP

Este método baseia-se na penetração de um indentador quando forçado no material sob condições específicas. O valor de dureza obtido está dependente do módulo de elasticidade e do comportamento viscoelástico do material. As dimensões das amostras a ensaiar foram definidas de acordo com a norma assim como com as dimensões do equipamento de forma a que o durómetro ficasse totalmente apoiado na superfície da borracha aquando a penetração do indentador, sendo que apresentaram 3 cm de comprimento por 3 cm de largura com 4 mm de espessura. O equipamento foi configurado de modo a apresentar o valor médio de dureza após três indentações em cada uma das três amostras.

### 3.4.2 Ensaio de tração (ISO 37:2011)

Esta norma descreve um método para a determinação das propriedades tensão-deformação em tração de borrachas vulcanizadas e termoplásticas.

As propriedades mecânicas que podem ser determinadas estão representadas na Figura 15, sendo elas a resistência à tração (RT), a extensão após rutura ( $\epsilon_r$ ), e a tensão de rotura (TR). A extensão após rotura resulta do quociente entre o alongamento (diferença entre o comprimento final da seção útil e o comprimento inicial desta) e o comprimento inicial da seção útil. A tensão de rotura resulta do quociente entre a força de rotura e a área inicial da secção transversal. No caso em estudo foi apenas determinada a resistência à tração que resulta do quociente entre a força máxima e a área inicial da secção transversal (42).



Onde,

$\delta$  - Tensão (MPa)

$\epsilon$  - Extensão (mm)

$\epsilon_r$  - Extensão após rotura (mm)

RT - Resistência à tração (MPa)

TR - Tensão de rotura (MPa)

Figura 15 - Ilustração dos conceitos associados ao ensaio de tração; Adaptado de ISO 37:2011 (42)

O princípio do método consiste em tracionar amostras, a uma taxa constante, num equipamento de tração (Shimadzu ez test ez-lx), representado na Figura 16.



Figura 16 - Equipamento de tração Shimadzu ez test ez-lx

Esta norma indica sete tipos diferentes de amostras a ensaiar desde provetes a anéis; no entanto, no caso em estudo apenas foi possível utilizar placas, devido à impossibilidade de o fornecedor vender anéis ou provetes.

De forma a tentar adequar o mais possível as dimensões das amostras às descritas na norma, foram utilizadas placas com um comprimento igual à secção útil dos provetes descritos na norma, tendo 2,5 cm de comprimento por 1 cm de largura. A definição da largura é muito importante pois condiciona o encaixe das placas nas cabeças de amarração. O equipamento foi configurado de modo a atingir uma velocidade 100 mm/minuto, sendo a carga máxima de 5000 N(42).

### ***3.4.3 Ensaio de resistência a fluídos (ISO 1817:2015)***

Esta norma descreve métodos de avaliação da resistência de borrachas vulcanizadas e termoplásticas à ação de líquidos por medição da massa, volume, dureza e resistência mecânica das borrachas antes e após a imersão. Os líquidos em causa incluem derivados de petróleo, solventes orgânicos e reagentes químicos. A ação de um líquido numa borracha vulcanizada ou termoplástica pode resultar em:

- a) absorção do líquido pela borracha;
- b) extração de constituintes solúveis da borracha;
- c) reação química com a borracha.

A quantidade de líquido absorvido pela borracha é, geralmente, maior do que a quantidade de componentes solúveis extraídos a partir desta sendo o resultado um aumento de volume, comumente denominado "inchamento". A absorção de líquido pode alterar profundamente as propriedades físicas e químicas, alterando a resistência à tração, alongamento e dureza da borracha, sendo por isso importante

avaliar essas propriedades. A extração de constituintes solúveis, especialmente plastificantes e anti-degradantes, vai também alterar as propriedades físicas da borracha e a resistência química após a secagem (supondo que o líquido seja volátil). Portanto, é necessário avaliar essas propriedades após a imersão e a secagem da borracha.

A norma descreve os métodos necessários para determinar as alterações nas seguintes propriedades:

- Variação de massa e volume;
- Alteração da dureza e da resistência mecânica após a imersão e após a imersão e secagem.

As variações médias de massa e volume são relativas às amostras de dureza, já que, as amostras de tração foram desconsideradas, pois, por apresentarem menores dimensões / maior área superficial estavam na origem de variações percentuais ainda maiores e, portanto, menos comparáveis com as condições descritas na literatura. Foram utilizadas duas ferramentas estatísticas na análise dos resultados, considerando um nível de confiança de 95%, correspondendo a  $\alpha=0,05$ : Anova - fator único; e, t-student - duas amostras assumindo variâncias iguais, sendo que a primeira é um teste para amostras emparelhadas, focado na análise das diferenças de variância e aplicado quando se pretendia a comparação de diferentes condições de ensaio, enquanto que o segundo é um teste mais robusto, utilizado neste caso para comparações de duas condições de ensaio.

A massa de cada amostra foi determinada numa balança analítica com precisão de quatro casas decimais, sendo que, as variações de massa, em percentagem, foram determinadas a partir da equação seguinte:

$$\Delta m_{100} (\%) = \frac{m_i - m_0}{m_0} \times 100$$

Em que:

$m_0$  corresponde à massa inicial da amostra;

$m_i$  corresponde à massa da amostra após imersão.

Um paquímetro digital foi utilizado para determinar o comprimento, largura e espessura de cada amostra de forma a obter o volume. As variações de volume, em percentagem, foram avaliadas a partir da equação seguinte:

$$\Delta V_{100} (\%) = \frac{v_i - v_0}{v_0} \times 100$$

Em que:

$V_0$  corresponde ao volume inicial da amostra;

$V_i$  corresponde ao volume da amostra após imersão no líquido em estudo;

Quanto às alterações de dureza (determinadas de acordo com o subcapítulo 3.4.1), em percentagem, estas podem ser avaliadas a partir da equação seguinte:

$$\Delta H_{100} (\%) = \frac{H_i - H_0}{H_0} \times 100$$

Em que:

$H_0$  corresponde à dureza inicial da amostra;

$H_i$  corresponde à dureza da amostra após imersão;

Por fim, a alteração na resistência mecânica, em percentagem, pode ser avaliada a partir da equação seguinte:

$$\Delta X_{100} (\%) = \frac{X_i - X_0}{X_0} \times 100$$

Em que:

$X_0$  corresponde à resistência mecânica inicial da amostra;

$X_i$  corresponde à resistência mecânica da amostra após imersão;

### **3.5 Análise de imagem**

De forma a caracterizar da melhor forma a compatibilidade dos materiais com as diferentes misturas é ainda possível recorrer à análise de imagem, por exemplo, microscopia eletrónica de varrimento (SEM). A técnica SEM permite avaliar o estado superficial através da existência de corrosão (*pitting*) ou fratura (*cracking*), sendo que quanto mais intensos forem estes fenómenos maior é a degradação do material em causa. No caso em estudo, para cada um dos três materiais, foi selecionada uma amostra representativa da condição padrão/condição inicial e outra representativa da condição mais agressiva para o material, sendo ambas submetidas a microscopia eletrónica de varrimento de baixo vácuo (LV-SEM) no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

## 4. Resultados e discussão

No presente capítulo discriminam-se os resultados obtidos, sendo realizada a sua análise e discussão por tipologia de material.

### 4.1 Borracha de acrilonitrilo butadieno

Inicialmente, foi determinada a dureza e resistência mecânica das amostras padrão, isto é, antes de estarem em contato com qualquer tipo de mistura, estando os resultados expressos na Tabela 7.

Tabela 7- Dureza e resistência mecânica das amostras padrão da borracha de acrilonitrilo butadieno

| Amostra                                      | Dureza (Shore D)<br>( $\bar{x} \pm s$ ) | Resistência mecânica (MPa)<br>( $\bar{x} \pm s$ ) |
|--|---|---|
| Padrão - Borracha de acrilonitrilo butadieno | 25,95 $\pm$ 0,07                        | 3,1 $\pm$ 0,2                                     |

O valor de dureza obtido para as amostras padrão é da mesma ordem de grandeza do valor tabelado pelo fornecedor (Anexo A, 70 Shore A corresponde, aproximadamente, a 22 Shore D). O material usado no estudo realizado por Haseeb et al. (6) apresentou uma dureza de 15 Shore D, enquanto que no estudo de Haseeb et al. (8) o material apresentava uma dureza de 21 Shore D sendo este último também próximo do caso em estudo, podendo as diferenças entre o material usado por por Haseeb et al. (6) e os restantes estar relacionada com o teor de acrilonitrilo da NBR. O tipo de NBR utilizado neste estudo, por comparação com os resultados obtidos por Linhares et al. (32), isto é, tendo em conta as variações percentuais de dureza e resistência mecânica (para 28% de acrilonitrilo as perdas de dureza são de 70% e as perdas de resistência mecânica de 75%, enquanto que, para 45% de acrilonitrilo as perdas de dureza são de 20% e as perdas de resistência mecânica de 15%), poderá ter cerca de 28 % de acrilonitrilo sendo que o teor varia de 15 a 50%, portanto esta é uma característica de extrema importância, uma vez que quanto maior o teor de acrilonitrilo mais resistente se torna a NBR aos combustíveis, pois maior é o *cross-linking* entre as suas cadeias poliméricas dificultando a absorção de

combustíveis, resultando em ganhos de massa e volume muito menores, bem como, perdas de dureza e resistência mecânica muito menos acentuadas. Quanto ao valor de resistência mecânica, encontra-se próximo do valor tabelado pelo fornecedor (3,1 MPa versus 4,0 MPa). O valor obtido no material do estudo de Haseeb et al. (6) foi de 10 MPa, enquanto que no estudo de Haseeb et al. (8) se reporta o valor de 17 MPa. Existe assim uma grande diferença entre estes valores e o obtido no caso em estudo, sendo muito inferior no presente estudo, provavelmente devido a um mais baixo teor de acrilonitrilo da NBR, bem como ao uso de amostras não padronizadas no ensaio de tração, de acordo com o anteriormente referido (subcapítulo 3.4.2) (43).

A Figura 17 apresenta os resultados relativos às variações percentuais de massa, volume, dureza e resistência mecânica, relativamente às amostras padrão, para as diferentes condições de ensaio (25 °C, 50 °C; t= 300 h, 500 h, 1000 h; B7, B50, B100). Uma comparação dos resultados na horizontal permite inferir sobre o efeito da temperatura e do tempo, enquanto que uma comparação na vertical permite analisar a influência do teor de biodiesel na mistura.

Mesmo sem uma análise detalhada é possível observar logo à partida que em qualquer condição estudada o material é afetado significativamente pelo contacto com os combustíveis.

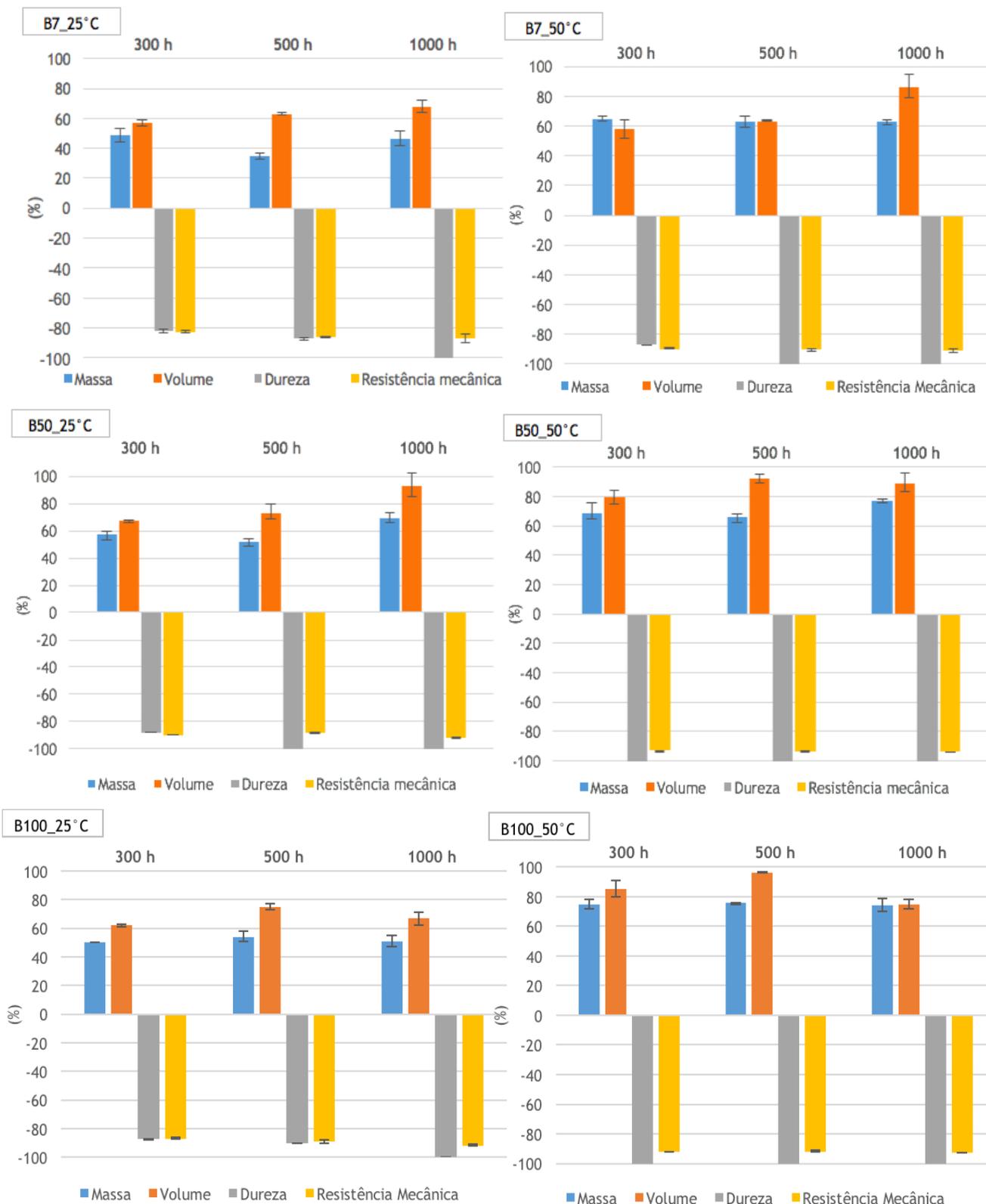


Figura 17 - Variações percentuais, relativamente às amostras padrão, de massa, volume, dureza e resistência mecânica para as diferentes condições de ensaio (25 °C, 50 °C; t= 300h, 500 h, 1000 h; B7, B50, B100), para a borracha de acrilonitrilo butadieno

As variações de massa oscilam globalmente entre os 35 e os 77%, sendo que corresponderam a variações entre 49 e 75% para o contacto durante 300 h, 35 e 76% para as 500 h e 46 a 77% para 1000 h. Efetivamente, é evidente que esta variável (tempo) na gama estudada não tem influência nos resultados de variação de massa sendo que estas variações não são estatisticamente significativas ( $p=0,74$ ). Relativamente ao efeito da temperatura, para as experiências realizadas a 25°C as variações de massa encontram-se no intervalo de 35 a 69%, enquanto que para 50°C se encontram entre 63 e 77%, afetando significativamente ( $p=0,0001$ ) a variação de massa. Verifica-se que, quanto maior a temperatura, maior é o inchamento das amostras, pois fica facilitada a difusão do biodiesel na NBR, fenómeno também verificado por Haseeb et al. (6). Quanto ao efeito de um aumento do teor de biodiesel na mistura, para a mistura B7 as variações de massa oscilam entre 35 e 65%, para a utilização de B50 entre 52 e 77% e variações entre 50 e 76% foram observadas para a utilização de B100. Verifica-se que o teor de biodiesel na mistura não contribui, em geral, para diferenças estatisticamente significativas ( $p=0,20$ ); no entanto, existem diferenças estatisticamente significativas entre os valores médios de variação de massa da mistura B7 para a B50 ( $p=0,04$ ), aumentando a variação de massa com o aumento do teor de biodiesel, o que propicia uma maior absorção pelo polímero devido à alteração de polaridade da mistura, que a torna com maior afinidade para o NBR, tal como verificado por Alvest et al. (5) e Haseeb et al. (8).

As variações de volume oscilaram globalmente entre os 57 e os 96%, sendo que corresponderam a variações entre 57 e 85% para o contacto durante 300 h, 63 e 96% para as 500 h e 67 a 93% para 1000 h. Efetivamente, a variável (tempo) na gama estudada não tem influência nos resultados de variação de volume sendo que estas variações não são estatisticamente significativas ( $p=0,27$ ). Relativamente ao efeito da temperatura, para as experiências realizadas a 25°C as variações de volume encontram-se no intervalo de 57 a 93%, enquanto que para 50°C se encontram entre 58 e 96% afetando significativamente ( $p=0,03$ ) a variação de volume. Verifica-se assim que, quanto maior a temperatura, maior é o ganho de volume das amostras, pelos mesmos motivos explicitados anteriormente para a variação de massa. Quanto ao efeito de um aumento do teor de biodiesel na mistura, para a mistura B7 as variações de volume oscilam de 57 a 86%, para B50 de 67 a 93% e de 62 a 96% para

B100. Verifica-se que o teor de biodiesel na mistura não contribui, em geral, para diferenças estatisticamente significativas ( $p=0,06$ ); no entanto, existem diferenças estatisticamente significativas entre os valores médios de variação de volume quando se passa mistura B7 para a B50 ( $p= 0,01$ ), tal como observado para a variação de massa e pelos mesmos motivos.

As variações de dureza oscilam globalmente entre os -82 e os -100%, sendo que corresponderam a variações entre -82 e -100% para o contacto durante 300 h, -87 e -100% para as 500 h e -100% para 1000 h afetando ( $p=0,03$ ) a variação de dureza. É importante referir, tal como descrito nos métodos (subcapítulo 3.4.1), que os casos em que as perdas de dureza atingem os 100%, são aqueles em que o durómetro não tinha sensibilidade suficiente para registar o valor de dureza de qualquer uma das réplicas para a condição de ensaio em questão, facto que se considera representar uma perda total desta propriedade, face à condição inicial. Verifica-se que, quanto maior o tempo de contacto maior a perda de dureza das amostras, facto expectável uma vez que a NBR se encontra mais tempo exposta ao solvente havendo uma maior difusão das moléculas de biodiesel para as cadeiras poliméricas da NBR, embora no caso da variação de massa e volume o efeito ter sido observado logo ao primeiro período estudado e depois sem grandes variações. Relativamente ao efeito da temperatura, para as experiências realizadas a 25°C as variações de dureza encontram-se no intervalo de -82 a -100%, enquanto que para 50°C se encontram entre -87 e -100 afetando significativamente ( $p=0,027$ ) a variação de dureza. Verifica-se que, quanto maior a temperatura, maior é a perda de dureza das amostras, resultado também do aumento do inchamento verificado anteriormente, devido a um maior “ataque” do polímero pelo combustível. Quanto ao efeito de um aumento do teor de biodiesel na mistura, para a mistura B7 as variações de dureza oscilam de -82 a -100%, para B50 de -88 a -100% e variações entre -87 a -100% foram observadas para o contacto com B100. Efetivamente, é evidente que esta variável (teor de biodiesel na mistura) na gama estudada não tem influência nos resultados de variação de dureza sendo que estas variações não são estatisticamente significativas ( $p=0,38$ ).

As variações de resistência mecânica oscilam globalmente entre os -83 e os -94%, sendo que corresponderam a variações entre -83 e -93% para o contacto durante 300 h, -86 e -94% para as 500 h e -87 a -94% para 1000 h. Efetivamente, esta variável

(tempo) na gama estudada não tem influência nos resultados de variação de resistência mecânica sendo que estas variações não são estatisticamente significativas ( $p=0,41$ ). Quanto ao efeito da temperatura, para as experiências realizadas a  $25^{\circ}\text{C}$  as variações de resistência mecânica encontram-se no intervalo de -83 a -92%, enquanto que, para  $50^{\circ}\text{C}$ , se encontram entre -90 e -94%, afetando significativamente ( $p=0,027$ ) a variação desta propriedade. Verifica-se que, quanto maior a temperatura, maior é a perda de resistência mecânica das amostras. Quanto ao efeito de um aumento do teor de biodiesel na mistura, para a mistura B7 as variações de resistência mecânica oscilam de -83 a -91%, para B50 de -88 a -94% e de -87 a -93% para B100. Verifica-se que o teor de biodiesel na mistura contribui, em geral, para diferenças estatisticamente significativas ( $p=0,046$ ); no entanto, não existem diferenças estatisticamente significativas entre os valores médios de resistência mecânica da mistura B50 e de B100 ( $p= 0,24$ ).

Comparando os resultados obtidos com aqueles presentes nos artigos referenciados no capítulo 2, é possível constatar que as variações percentuais são muito maiores neste estudo. As variações máximas de massa, volume, dureza e resistência mecânica, nos estudos consultados (5-8) são de 35,32, -20 e -30%, respectivamente, enquanto que, no caso em estudo, são de 77, 96, -100 e -94%, respectivamente. Atribuem-se estas grandes diferenças aos seguintes fatores:

- Variações na composição química da NBR relativamente aos estudos - baixo teor de acrilonitrilo e tipo e quantidade de aditivos diferentes;
- Origem do biodiesel utilizado - neste caso maioritariamente de óleos alimentares usados e nos artigos consultados de óleo de palma e/ou de soja. Segundo Zhu et al. (31) a origem do biodiesel apresenta um impacto direto na compatibilidade com a NBR sendo a sequência de compatibilidade: éster metílico de soja, éster metílico do óleo alimentar usado e éster metílico de palma, em que o éster metílico de palma (mais rico em ácidos gordos saturados) é o menos compatível com a NBR;
- Tipo e dimensão das amostras, isto é, em alguns artigos são utilizados O-rings enquanto neste estudo foram utilizadas placas. Para além disso, mesmo quando também são utilizadas placas, estas ao apresentarem dimensões diferentes das do caso em estudo, influenciam também os resultados obtidos,

na medida em que quanto maiores as dimensões das amostras, menor é a área superficial de contacto;

- Utilização nos estudos de provetes com dimensões padronizadas para o ensaio de tração, enquanto que, no caso em estudo foram utilizadas placas, tendo esta sido uma limitação necessária pelos motivos anteriormente referidos. A resistência mecânica é afetada na medida em que as placas apresentam uma relação comprimento da secção útil/área da secção transversal diferente dos provetes padronizados.

Por fim, foram também obtidas imagens da superfície da NBR através de LV-SEM (microscopia eletrónica de varrimento de baixo vácuo), tanto das amostras padrão como da condição que causou a maior agressão ao material (B100\_500h\_50°C), isto é, aquela que produzia maiores ganhos de massa/volume e perdas de dureza/resistência mecânica (Figura 18).

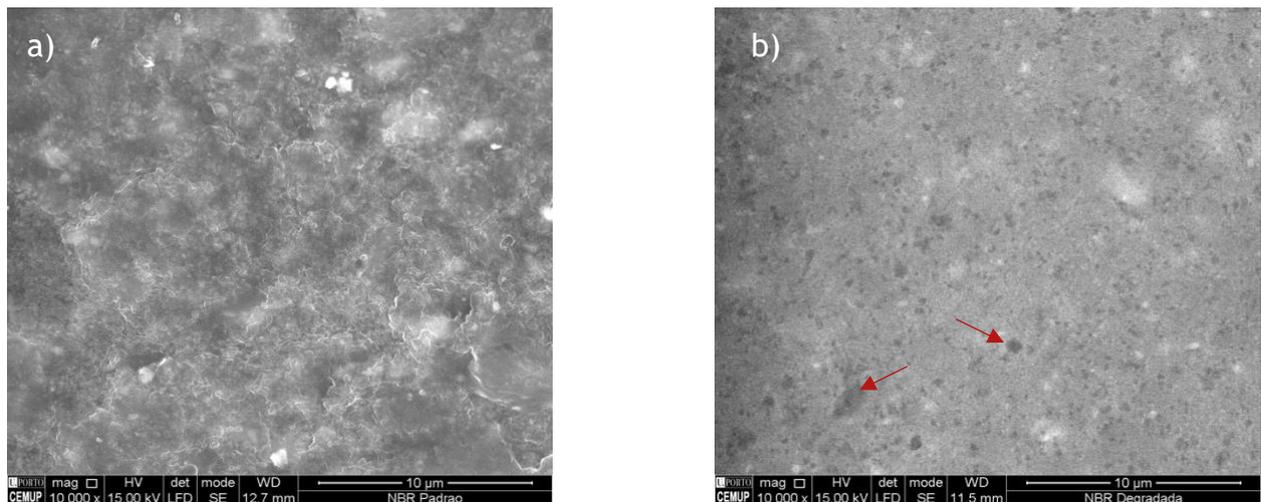


Figura 18 - Imagem SEM (ampliação 10000x) da superfície da borracha de acrilonitrilo butadieno: a) Amostra padrão; b) Após imersão em B100\_500h\_50°C

Em ambos os casos é possível observar a presença de pontos brancos que correspondem aos aditivos presentes na borracha. Comparativamente com a amostra padrão, após imersão a B100, durante 500 h e a 50 °C é possível observar corrosão um pouco por toda a superfície, representada pelos pontos escuros para os quais as setas apontam, sendo que este fenómeno deriva da quebra das cadeias poliméricas na macromolécula ou por introdução de grupos de oxigénio, associado à composição química do biodiesel (6). Obviamente, a corrosão tem repercussões diretas nas

propriedades do material, resultando em elevados ganhos de massa e volume e altas perdas de dureza e resistência mecânica, tal como observado.

Resumidamente, o tipo de NBR utilizado neste estudo, que, por comparação com os resultados obtidos por Linhares et al. (32), poderá ter cerca de 28 % de acrilonitrilo, não é compatível com nenhuma das misturas biodiesel-diesel avaliadas. Tal incompatibilidade resulta em ganhos de massa e volume que são, no mínimo, de 35 e 57%, respetivamente e em perdas de dureza e resistência mecânica de, no mínimo, de 82 e 83%, respetivamente. Com isto, é possível afirmar que um O-ring constituído por este tipo de NBR, exposto a condições similares aos materiais usados no presente trabalho, não cumpre as exigências mínimas para contacto com quaisquer das misturas avaliadas.

## ***4.2 Borracha de etileno propileno-dieno***

Os resultados da dureza e resistência mecânica da amostra padrão de EPDM apresentam-se na Tabela 8.

Tabela 8- Dureza e resistência mecânica das amostras padrão da borracha de etileno propileno-dieno

| <b>Amostra</b>                                      | <b>Dureza (Shore D)</b><br>$(\bar{x} \pm s)$ | <b>Resistência mecânica (MPa)</b><br>$(\bar{x} \pm s)$ |
|---|--|--|
| <b>Padrão - Borracha de etileno propileno-dieno</b> | $29,0 \pm 0,7$                               | $3,1 \pm 0,1$  |

O valor de dureza obtido para as amostras padrão é da mesma ordem de grandeza do valor tabelado pelo fornecedor (Anexo A, 70 Shore A corresponde, aproximadamente, a 22 Shore D). O material utilizado no estudo realizado por Sorate et al. (7) apresentou uma dureza de 15 Shore D, enquanto que no estudo de Haseeb et al. (8) o material apresentava uma dureza de 22 Shore D podendo as diferenças entre os valores estar relacionadas com o sistema de cura da EPDM (o sistema de cura fenólico é aquele que mais deteriora as propriedades mecânicas, em comparação com o sistema de cura à base de peróxidos ou do sistema de cura resultante de uma combinação entre peróxidos e fenóis), bem como, do teor de etileno presente, já que quanto maior este, maior é a resiliência, dureza e

resistência mecânica do material (36, 44). Quanto ao valor de resistência mecânica, é menos de metade do valor tabelado pelo fornecedor (3 MPa versus  $\geq 7$ MPa). O valor obtido no material do estudo de Sorate et al. (7) foi de 7 MPa, enquanto que no estudo de Haseeb et al. (8) se reporta o valor de 12 MPa. Existe assim uma grande diferença entre todos estes valores, provavelmente, devido aos fatores enunciados anteriormente para o caso da dureza (43, 44), bem como ao uso de amostras não padronizadas no ensaio de tração, de acordo com o subcapítulo 3.4.2. A Figura 19 apresenta os resultados relativos às variações percentuais de massa, volume, dureza e resistência mecânica, relativamente às amostras padrão, para as diferentes condições de ensaio (25 °C, 50 °C; t= 300 h, 500 h, 1000 h; B7, B50, B100). Mesmo sem uma análise detalhada é possível observar que o material é muito mais compatível com o biodiesel do que com o diesel, sendo, ainda assim, afetado pelo contacto com quaisquer um dos combustíveis.

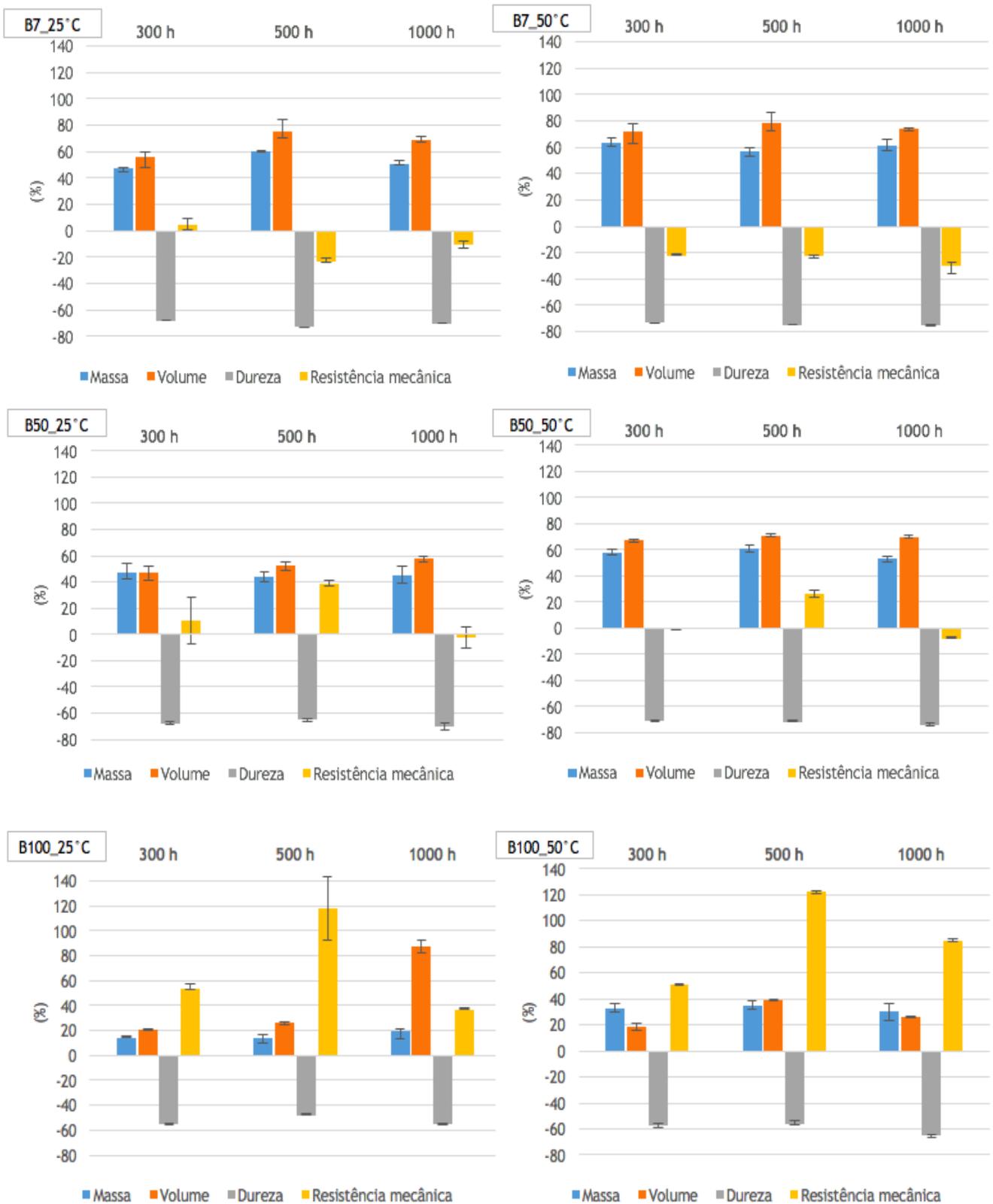


Figura 19- Variações percentuais, relativamente às amostras padrão, de massa, volume, dureza e resistência mecânica para as diferentes condições de ensaio (25 °C, 50 °C; t= 300h, 500 h, 1000 h; B7, B50, B100), para a borracha de etileno propileno-dieno

As variações de massa oscilam globalmente entre os 14 e os 63%, sendo que corresponderam a variações entre 14 e 63% para o contacto durante 300 h, 14 a 61% para as 500 h e 20 a 61% para 1000 h. Efetivamente, é evidente que esta variável (tempo) na gama estudada não tem influência nos resultados de variação de massa sendo que estas variações não são estatisticamente significativas ( $p=0,98$ ). Relativamente ao efeito da temperatura, para as experiências realizadas a 25°C as variações de massa encontram-se no intervalo de 14 a 60%, enquanto que para 50°C se encontram entre 30 e 63%, não afetando significativamente ( $p=0,12$ ) a variação de massa. Quanto ao efeito de um aumento do teor de biodiesel na mistura, para a mistura B7 as variações de massa oscilam entre 47 a 63%, para B50 de 44 a 61% e de 14 a 35% para B100. Verifica-se que o teor de biodiesel na mistura contribui, em geral, para diferenças estatisticamente significativas da mistura B7 para a B100 ( $p<0,001$ ) e da mistura B50 para a B100 ( $p<0,001$ ). Basicamente, quanto maior o teor de biodiesel na mistura, menor é o ganho de massa das amostras. Tal acontece, devido à maior similaridade, em termos de polaridade, entre a EPDM e o diesel e, conseqüentemente, a maior afinidade entre estes, tal como verificado por Haseeb et al. (8).

As variações de volume oscilam globalmente entre os 19 e os 87%, sendo que corresponderam a variações entre 19 e 72% para o contacto durante 300 h, 26 e 78% para as 500 h e 26 a 87% para 1000 h. Efetivamente, é evidente que esta variável (tempo) na gama estudada não tem influência nos resultados de variação de volume sendo que estas variações não são estatisticamente significativas ( $p=0,41$ ). Relativamente ao efeito da temperatura, para as experiências realizadas a 25°C as variações de volume encontram-se no intervalo de 21 a 87%, enquanto que para 50°C se encontram entre 19 e 78%, não afetando significativamente ( $p=0,80$ ) a variação de volume. Quanto ao efeito de um aumento do teor de biodiesel na mistura, para a mistura B7 as variações de volume oscilam entre 56 e 78%, para B50 entre 47 e 71% e entre 19 e 87% para B100, afetando significativamente ( $p=0,008$ ) a variação de volume. Basicamente, quanto maior o teor de biodiesel na mistura, menor é o ganho de volume das amostras, tal ocorre pelo mesmo motivo que leva a um menor ganho de massa com o aumento do teor de biodiesel na mistura, como já referido e também verificado por Haseeb et al. (8).

As variações de dureza oscilaram globalmente entre os -48 e os -75%, sendo que corresponderam a variações entre -55 e -73% para o contacto durante 300 h, -48 e -75% para as 500 h e -55 a -75% para 1000 h. Efetivamente, é evidente que esta variável (tempo) na gama estudada não tem influência nos resultados de variação de dureza sendo que estas variações não são estatisticamente significativas ( $p=0,76$ ). Relativamente ao efeito da temperatura, para as experiências realizadas a 25°C as variações de dureza encontram-se no intervalo de -48 a -72%, enquanto que, para 50°C se encontram entre -56 e -75%, não afetando significativamente ( $p=0,19$ ) a variação de dureza. Quanto ao efeito de um aumento do teor de biodiesel na mistura, para a mistura B7 as variações de dureza oscilam de -68 a -75%, para B50 de -65 a -74% e de -48 a -65% após contacto com B100. Verifica-se que o teor de biodiesel na mistura contribui para diferenças estatisticamente significativas ( $p<0,001$ ) nos valores médios de dureza. Basicamente, quanto maior o teor de biodiesel na mistura, menor é a perda de dureza das amostras pelos motivos anteriormente referidos.

As variações de resistência mecânica oscilam globalmente entre os -30 e os 122%, sendo que corresponderam a variações entre -22% e 53% para o contacto durante 300 h, -23 e 122% para as 500 h e -30 a 85% para 1000 h. Efetivamente, a variável tempo na gama estudada não tem influência nos resultados de variação de resistência mecânica ( $p=0,56$ ). Quanto ao efeito da temperatura, para as experiências realizadas a 25°C as variações de resistência mecânica encontram-se no intervalo de -23% a 91%, enquanto que, para 50°C se encontram entre -30 e 122% não afetando ( $p=1$ ) a variação de resistência mecânica. Quanto ao efeito de um aumento do teor de biodiesel na mistura, para a mistura B7 as variações de resistência mecânica oscilam de -30 a 5%, para B50 de -8 a 39% e de 37 a 122% para B100. Verifica-se que o teor de biodiesel na mistura contribui para diferenças estatisticamente significativas ( $p<0,001$ ) nos valores médios de resistência mecânica. Basicamente, quanto maior o teor de biodiesel na mistura, menor é a perda de resistência mecânica das amostras. Comparando os resultados obtidos com aqueles presentes nos artigos referenciados no capítulo 2, é possível constatar que as variações percentuais são relativamente próximas, exceto no caso da resistência mecânica. As variações máximas de massa, volume, dureza e resistência mecânica, nos estudos consultados (7, 8) são de 75, 75, -60 e -80%, respetivamente, enquanto que, no caso em estudo, são de 63, 87, -75 e 122%, respetivamente. Pode-se, eventualmente, atribuir as grandes diferenças

registadas na resistência mecânica ao sistema de cura da EPDM, bem como, às diferentes proporções dos monómeros utilizadas na produção do material.

Por fim, foram também obtidas imagens da superfície da EPDM através de LV-SEM, tanto das amostras padrão como da condição que causou a maior agressão ao material (B7\_1000h\_50°C), isto é, aquela que produzia maiores ganhos de massa/volume e perdas de dureza/resistência mecânica (Figura 20).

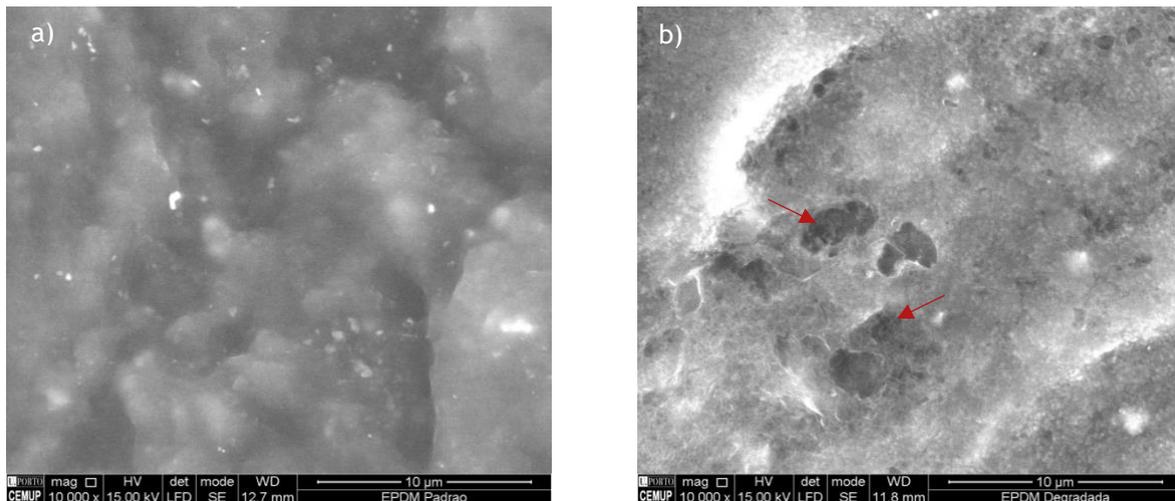


Figura 20- Imagem SEM (ampliação 10000x) da superfície da borracha de etileno propileno-dieno: a) Amostra padrão; b) Após imersão em B7\_1000h\_50 °C

Comparativamente com a amostra padrão, após imersão em B7, durante 1000 h e a 50 °C é possível observar corrosão localizada acentuada, representada pelas regiões escuras para as quais as setas apontam. Obviamente, a corrosão tem repercussões diretas nas propriedades do material, resultando em elevados ganhos de massa e volume e altas perdas de dureza e resistência mecânica, tal como observado também para este material.

Resumidamente, o tipo de EPDM utilizado neste estudo não é compatível com nenhuma das misturas avaliadas. Apesar de o ganho de massa e volume das amostras quando imersas em B100 ser consideravelmente inferior às outras misturas, ainda assim, atingem-se aumentos de 35% e 87%, respectivamente, para além de que as perdas de dureza podem atingir os 65%. Com isto, um O-ring constituído por este tipo de EPDM exposto a condições similares aos materiais usados no presente trabalho, não cumpre as exigências mínimas para o contacto com quaisquer um dos combustíveis testados.

### 4.3 Borracha de fluorocarbono

Os resultados da dureza e resistência mecânica da amostra padrão de FKM apresentam-se na Tabela 9.

Tabela 9- Dureza e resistência mecânica das amostras padrão da borracha de fluorocarbono

| Amostra                            | Dureza (Shore D)<br>( $\bar{x} \pm s$ ) | Resistência mecânica (MPa)<br>( $\bar{x} \pm s$ ) |
|------------------------------------|---|---|
| Padrão - Borracha de fluorocarbono | 27 $\pm$ 1                              | 6,6 $\pm$ 0,3                                     |

O valor de dureza obtido para as amostras padrão é da mesma ordem de grandeza do valor tabelado pelo fornecedor (Anexo A, 70 Shore A corresponde, aproximadamente, a 22 Shore D). O material utilizado no estudo realizado por Alves et al. (5) apresentou uma dureza de 25 Shore D, enquanto que, no estudo de Haseeb et al. (6) o material apresentava uma dureza de 23 Shore D, podendo as pequenas diferenças entre os valores estar relacionadas com o teor de flúor da FKM, já que, quanto maior este mais resistente é a FKM a óleos e combustíveis, pois o elevado volume dos átomos de fluor, em relação aos átomos de carbono, protege as cadeias poliméricas da FKM da penetração de combustíveis (45). Quanto ao valor de resistência mecânica, é um pouco superior ao tabelado pelo fornecedor (6,6 MPa versus 5,0 MPa). O valor obtido no material do estudo de Haseeb et al. (6) foi de 7,5 MPa, podendo a diferença entre os valores estar relacionada com os fatores enunciados anteriormente (45), bem como ao facto de, no caso em estudo, as amostras utilizadas no ensaio de tração não apresentarem dimensões padronizadas (43-45).

A Figura 21 apresenta os resultados relativos às variações percentuais de massa, volume, dureza e resistência mecânica, relativamente às amostras padrão, para as diferentes condições de ensaio (25 °C, 50 °C; t= 300h, 500 h, 1000 h; B7, B50, B100).

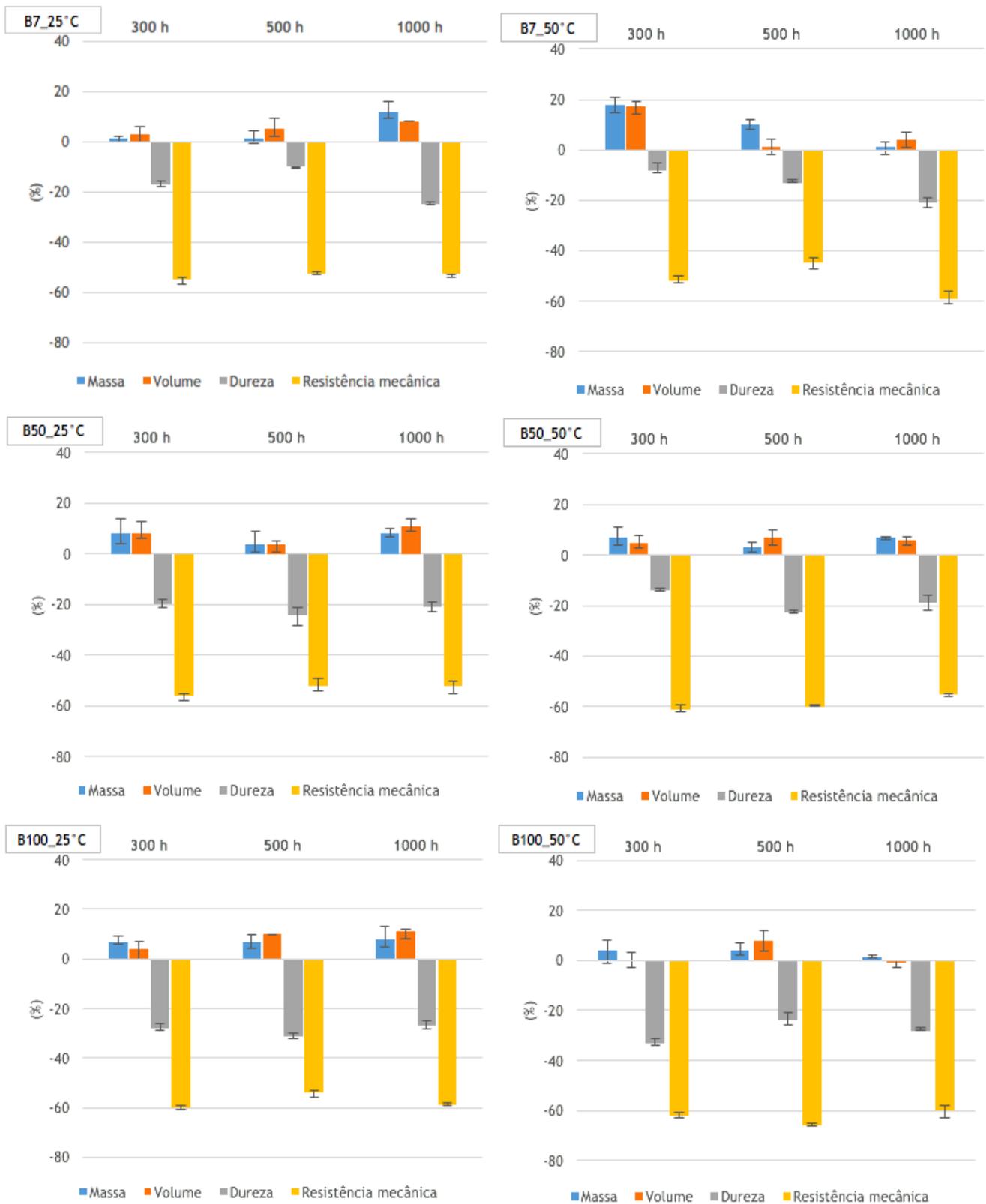


Figura 21 - Variações percentuais, relativamente às amostras padrão, de massa, volume, dureza e resistência mecânica para as diferentes condições de ensaio (25 °C, 50 °C; t= 300h, 500 h, 1000 h; B7, B50, B100), para a borracha de fluorocarbono

Mesmo sem uma análise detalhada é possível observar logo à partida que em qualquer condição estudada o material é, comparativamente com os outros polímeros, pouco afetado pelo contacto com os combustíveis, com exceção da sua resistência mecânica.

As variações de massa oscilam globalmente entre os 1 e os 18%, sendo que corresponderam a variações entre 1 e 18% para o contacto durante 300 h, 1 a 10% para as 500 h e 1 a 12% para 1000 h. Efetivamente, a variável tempo na gama estudada não tem influência nos resultados de variação de massa sendo que estas variações não são estatisticamente significativas ( $p=0,61$ ). Relativamente ao efeito da temperatura, para as experiências realizadas a 25°C as variações de massa encontram-se no intervalo de 1 a 12%, enquanto que, para 50°C se encontram entre 1 e 18%, não afetando significativamente ( $p=0,96$ ) a variação de massa. Quanto ao efeito de um aumento do teor de biodiesel na mistura, para a mistura B7 as variações de massa oscilam entre 1 a 18%, para B50 de 3 a 8% e de 1 a 8% para B100. Efetivamente, a variável teor de biodiesel na mistura na gama estudada não tem influência nos resultados de variação de massa sendo que estas variações não são estatisticamente significativas ( $p=0,76$ ).

As variações de volume oscilam globalmente entre os -1 e os 17%, sendo que corresponderam a variações entre 0 e 17% para o contacto durante 300 h, 1 e 10% para as 500 h e -1 a 11% para 1000 h. Efetivamente, é evidente que esta variável (tempo) na gama estudada não tem influência nos resultados de variação de volume sendo que estas variações não são estatisticamente significativas ( $p=0,97$ ). Relativamente ao efeito da temperatura, para as experiências realizadas a 25°C as variações de volume encontram-se no intervalo de 3 a 11%, enquanto que, para 50°C se encontram entre -1 e 17%, não afetando ( $p=0,38$ ) a variação de volume. Quanto ao efeito de um aumento do teor de biodiesel na mistura, para a mistura B7 as variações de volume oscilam de 1 a 17%, para B50 de 4 a 11% e de -1 a 11% para B100, não afetando significativamente ( $p=0,85$ ) a variação de volume.

As variações de dureza oscilaram globalmente entre os -8 e os -33%, sendo que corresponderam a variações entre -8 e -33% para o contacto durante 300 h, -10 e -31% para as 500 h e -19 a -28% para 1000 h. Efetivamente, a variável tempo na gama estudada não tem influência nos resultados de variação de dureza sendo que estas variações não são estatisticamente significativas ( $p=0,69$ ). Relativamente ao efeito

da temperatura, para as experiências realizadas a 25°C as variações de dureza encontram-se no intervalo de -10 a -31%, enquanto que, para 50°C se encontram entre -8 e -33% não afetando ( $p=0,52$ ) a variação de dureza. Quanto ao efeito de um aumento do teor de biodiesel na mistura, para a mistura B7 as variações de dureza oscilam de -8 a -25%, para B50 de -14 a -24% e de -24 a -33% para B100. Verifica-se que o teor de biodiesel na mistura contribui para diferenças estatisticamente significativas ( $p<0,001$ ) nos valores médios de dureza. Basicamente, quanto maior o teor de biodiesel na mistura, maior é a perda de dureza das amostras devido à interação que ocorre entre os aditivos presentes na borracha e os diferentes componentes do biodiesel, fenómeno tanto mais intenso quanto maior for o teor de biodiesel na mistura, tal como verificado por Alves et al. (5) e Haseeb et al. (6).

As variações de resistência mecânica foram as maiores de todas as propriedades analisadas, oscilando globalmente entre os -45 e os -66%, sendo que corresponderam a variações entre -52% e -62% para o contacto durante 300 horas, -45 e -66% para as 500 h e -52 a -60% para 1000 h. Efetivamente, a variável tempo na gama estudada não tem influência nos resultados de variação de resistência mecânica ( $p=0,68$ ). Quanto ao efeito da temperatura, para as experiências realizadas a 25°C as variações de resistência mecânica encontram-se no intervalo de -52% a -60%, enquanto que, para 50°C se encontram entre -45 e -66% não afetando ( $p=0,23$ ) a variação de resistência mecânica. Quanto ao efeito de um aumento do teor de biodiesel na mistura, para a mistura B7 as variações de resistência mecânica oscilam de -45 a -59%, para B50 de -52 a -61% e de -54 a -66% para B100. Verifica-se que o teor de biodiesel na mistura contribui para diferenças estatisticamente significativas ( $p=0,025$ ) nos valores médios de resistência mecânica. Basicamente, quanto maior o teor de biodiesel na mistura, maior é a perda de resistência mecânica das amostras. Tal ocorre devido aos mesmos motivos mencionados para a variação de volume.

Comparando os resultados obtidos com aqueles presentes nos artigos referenciados no capítulo 2 é possível constatar que as variações percentuais são muito superiores no caso em estudo. As variações máximas de massa, volume, dureza e resistência mecânica, nos estudos consultados (5, 6) são de 1,1, -4 e -25%, respetivamente, enquanto que, no caso em estudo, são de 18, 17, -33 e -66%, respetivamente. As grandes diferenças registadas podem ser atribuídas ao sistema de cura da FKM, aos aditivos presentes na borracha, bem como, ao teor de flúor desta (46).

Por fim, foram também obtidas imagens da superfície da FKM através de LV-SEM, tanto das amostras padrão como da condição que causou a maior agressão ao material (B100\_1000h\_25°C), isto é, aquela que produzia maiores ganhos de massa/volume e perdas de dureza/resistência mecânica (Figura 22).

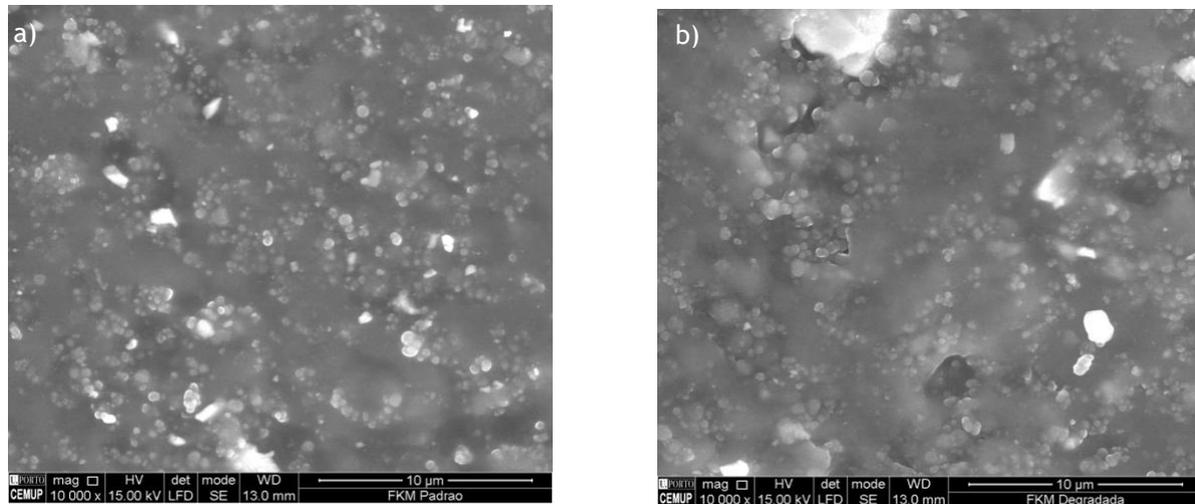


Figura 22 - Imagem SEM (ampliação 10000x) da superfície da borracha de fluorocarbono: a) Amostra padrão; b) Após imersão em B100\_1000h\_25 °C

Ao contrário da NBR e da EPDM, a FKM não apresenta alterações estruturais significativas após exposição à condição que causou a maior agressão ao material, devido à não alteração dos grupos funcionais mesmo após imersão em biodiesel (6). Obviamente, o facto de a superfície se encontrar praticamente inalterada tem repercussões diretas nas propriedades do material, resultando em pequenos ganhos de massa e volume e pequenas perdas de dureza, tal como observado.

Resumidamente, o tipo de FKM utilizado neste estudo é compatível com qualquer uma das misturas avaliadas, devido aos pequenos ganhos de massa e volume das amostras que atingem, no máximo 18 e 17%, respetivamente. As perdas de dureza atingem os -33% que, mesmo assim, é um valor muito baixo quando comparado com as perdas de dureza sofridas pela NBR (-100%) e EPDM (-75%). Com isto, um O-ring constituído por este tipo de FKM é muito mais compatível com quaisquer um dos combustíveis testados do que um O-ring constituído pelos tipos de NBR e EPDM estudados.

## 5. Conclusão

A avaliação da degradação dos diferentes elastômeros (NBR, EPDM e FKM) após imersão em diferentes misturas de biodiesel-diesel foi avaliada pela variação de massa, volume, dureza e resistência mecânica, após diferentes períodos de exposição. Segundo os resultados obtidos, a FKM apresenta claramente maior compatibilidade com todas as misturas consideradas (B7, B50 e B100), enquanto que, a NBR e a EPDM não são compatíveis em nenhuma condição estudada.

Relativamente ao efeito das variáveis (teor de biodiesel na mistura, tempo e temperatura) nas propriedades, no caso da NBR, a variável temperatura contribuiu sempre para diferenças estatisticamente significativas nos valores médios das propriedades, ou seja, quanto maior foi a temperatura, maior era o ganho de massa e volume e perda de dureza e resistência mecânica das amostras. Já a variável tempo apenas contribuiu para diferenças estatisticamente significativas no caso da dureza, já que, quanto maior foi o tempo de contacto maior era a perda de dureza das amostras. Quanto à EPDM, as variáveis tempo e temperatura não contribuíram para diferenças estatisticamente significativas em nenhuma das propriedades, enquanto que quanto maior foi o teor de biodiesel na mistura menor foi o ganho de massa e volume e perda de dureza e resistência mecânica das amostras. Por fim, relativamente à FKM, as variáveis tempo e temperatura não contribuíram para diferenças estatisticamente significativas em nenhuma das propriedades, enquanto que um aumento no teor de biodiesel na mistura contribuiu para perdas estatisticamente significativas nos valores de dureza e resistência mecânica. Em geral para os três materiais, a variável tempo é aquela que menos influencia as diversas propriedades, enquanto que, a variável teor de biodiesel na mistura é aquela que exerce mais influência.

## ***Referências bibliográficas***

1. Luque R, Campelo J, Clark J. Handbook of Biofuels Production Processes and Technologies Cambridge,UK: Woodhead Publishing; 2011.
2. Soetaert W, Vandamme EJ. Biofuels. Belgium: John Wiley and Sons; 2009.
3. CE. Diretiva 2009/28/CE do parlamaneto europeu e do conselho relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis que altera e subsequentemente revoga as Directivas 2001/77/CE e 2003/30/CE;2009.
4. Akhlaghi S, Gedde UW, Hedenqvist MS, Braña MTC, Bellander M. Deterioration of automotive rubbers in liquid biofuels: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews.43:1238-48;2015.
5. Alves SM, Mello VS, Medeiros JS. Palm and soybean biodiesel compatibility with fuel system elastomers. Tribology International. 2013;65:74-80.
6. Haseeb ASMA, Masjuki HH, Siang CT, Fazal MA. Compatibility of elastomers in palm biodiesel. Renewable Energy. 2010;35(10):2356-61.
7. Sorate KA, Bhale PV, Dhaolakiya BZ. A Material Compatibility Study of Automotive Elastomers with high FFA based Biodiesel. Energy Procedia. 2015;75:105.
8. Haseeb ASMA, Jun TS, Fazal MA, Masjuki HH. Degradation of physical properties of different elastomers upon exposure to palm biodiesel. Energy. 2011;36(3):1814-9.
9. Groysman A. Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels: Identification, Monitoring and Solutions. Tel Aviv, Israel: Springer; 2014.
10. Automotive fuels - Unleaded petrol - Requirements and test methods. EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION; 2008.
11. Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods. EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION; 2009.
12. Tyson KS. Biodiesel Handling and Use Guidelines (3rd Ed. ): DIANE Publishing Company; 2009.
13. Center IFQ. A Biodiesel Primer: Market & Public Policy Developments, Quality, Standards & Handling. In: Institute M, editor. 2013.

14. Cardoso LFM. Inventário e Caracterização de Resíduos Animais com Potencialidades para a Produção de Biodiesel na Região do Grande Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto; 2009. Tese de Mestrado.
  15. Gomes R. Manual do Biodiesel: Litexa; 2006.
  16. Sarin A. Biodiesel: Production and Properties: Royal Society of Chemistry; 2012.
  17. Ma F, Hanna MA. Biodiesel production: a review Journal Series, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska-Lincoln.1. Bioresource Technology. 1999;70(1):1-15.
  18. Atadashi IM, Aroua MK, Aziz AA. Biodiesel separation and purification: A review. Renewable Energy. 2011;36(2):437-43.
  19. Hassan MH, Kalam MA. An Overview of Biofuel as a Renewable Energy Source: Development and Challenges. Procedia Engineering. 2013;56:39-53.
  20. Martins JMM. Motores de combustão interna: Publindústria; 2006.
  21. Europe NCH. Difference between gasoline and diesel engines [Available from: <https://www.ncheurope.com/pt/resources/difference-between-gasoline-diesel-engines>].
  22. Dias JMM. Biodiesel production from wastes: Process development and quality control. Porto: FEUP; 2010. Tese de Doutoramento.
  23. Vertes AA, Qureshi N, Yukawa H, Blaschek HP. Biomass to Biofuels: Strategies for Global Industries: Wiley; 2011.
  24. Szabados G, Bereczky A. Comparison Tests of Diesel, Biodiesel and TBK-Biodiesel2015.
  25. Demirbas A. Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines: Springer London; 2007.
  26. Inc. P. Parco Elastomer Selection Guide 2013 [Available from: [www.parcoinc.com/pdfs/Elastomer-Selection-Guide.pdf](http://www.parcoinc.com/pdfs/Elastomer-Selection-Guide.pdf)].
  27. Klingender RC. Handbook of Specialty Elastomers: CRC Press; 2008.
  28. Rubber T. Nitrile Rubber Properties [Available from: <https://www.timcorubber.com/rubber-materials/nitrile-rubber/properties/>].
- Acedido em 14 de Abril de 2018.

29. Caetano M. Borracha de acrilonitrilo butadieno ou Borracha Nitrílica (NBR) [Available from: [https://ctborracha.com/?page\\_id=4355](https://ctborracha.com/?page_id=4355). Acedido em 14 de Abril de 2018.
30. Soccol CR, Brar SK, Faulds C, Ramos LP. Green Fuels Technology: Biofuels: Springer International Publishing; 2016.
31. Zhu L, Cheung CS, Zhang WG, Huang Z. Compatibility of different biodiesel composition with acrylonitrile butadiene rubber (NBR). Fuel. 2015;158:288-92.
32. Linhares FN, Corrêa HL, Khalil CN, Amorim Moreira Leite MC, Guimarães Furtado CR. Study of the compatibility of nitrile rubber with Brazilian biodiesel. Energy. 2013;49:102-6.
33. Schweitzer PA. Mechanical and Corrosion-Resistant Properties of Plastics and Elastomers: Taylor & Francis; 2000.
34. Restrepo C, Osswald T, Hernández-Ortiz J. Methodology for generation of time-temperature-transformation (TTT) diagram: solid and cellular EPDM 2013.
35. Rubber T. EPDM Rubber Properties [Available from: <https://www.timcorubber.com/rubber-materials/epdm/properties/>. Acedido em 27 de Abril de 2018.
36. Caetano M. Borrachas de Etileno Propileno (EPM e EPDM) [Available from: [https://ctborracha.com/?page\\_id=5279](https://ctborracha.com/?page_id=5279). Acedido em 27 de Abril de 2018.
37. Haseeb ASMA, Fazal MA, Jahirul MI, Masjuki HH. Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review. Fuel. 2011;90(3):922-31.
38. Sorate KA, Bhale PV. Biodiesel properties and automotive system compatibility issues. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015;41:777-98.
39. Chandrasekaran C. Anticorrosive Rubber Lining: A Practical Guide for Plastics Engineers: Elsevier Science; 2017.
40. Rubber T. Viton Rubber Properties [Available from: <https://www.timcorubber.com/rubber-materials/viton/properties/>. Acedido em 7 de Maio de 2018.
41. Caetano M. Borrachas FKM [Available from: [https://ctborracha.com/?page\\_id=4407](https://ctborracha.com/?page_id=4407). Acedido em 7 de Maio de 2018.
42. ISO. Rubber, vulcanized or thermoplastic – Determination of tensile stress-strain properties. 2011.

43. Solutions Silicone. Shore Durometer Conversions [Available from: <http://siliconesolutions.com/conversions>. Acedido em 18 de Maio de 2018.
44. Imanifar M, Ostad Movahed S, Ahmadpour A. Effects of peroxide and phenolic cure systems on characteristics of the filled ethylene-propylene-diene monomer rubber (EPDM). Journal of Applied Polymer Science. 2018;135(21).
45. Eriks. Viton/FKM 2018 [Available from: <https://o-ring.info/en/materials/vitonr--fkm/>. Acedido em 4 de Junho de 2018.
46. Xia L, Wang M, Wu H, Guo S. Effects of cure system and filler on chemical aging behavior of fluoroelastomer in simulated proton exchange membrane fuel cell environment. International Journal of Hydrogen Energy. 2016;41(4):2887-95.

## Anexos

### Anexo A

Tabela A1 - Valores médios das propriedades mecânicas, segundo o fornecedor, para os três materiais

| Materiais | Dureza (Shore A) | Resistência Mecânica (MPa) |
|-----------|------------------|----------------------------|
| NBR       | 70               | 4                          |
| EPDM      | 70 $\pm$ 5       | $\geq 7$                   |
| FKM       | 70               | 5                          |