

CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

ROBERTO APARECIDO DO NASCIMENTO

**A INFLUÊNCIA DOS PROCESSOS DE ENVELHECIMENTO GERADOS PELO
BIODIESEL, EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE TEMPO E TEMPERATURA, NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DA POLIAMIDA 12**

São Bernardo do Campo

2015

ROBERTO APARECIDO DO NASCIMENTO

**A INFLUÊNCIA DOS PROCESSOS DE ENVELHECIMENTO GERADOS PELO
BIODIESEL, EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE TEMPO E TEMPERATURA, NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DA POLIAMIDA 12**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário da FEI para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica com ênfase em Materiais e Processos, orientado pela Professora Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza.

São Bernardo do Campo

2015

Nascimento, Roberto Aparecido do.

A influência dos processos de envelhecimento gerados pelo biodiesel, em diferentes condições de tempo e temperatura, nas propriedades mecânicas da poliamida 12 / Roberto Aparecido do Nascimento. São Bernardo do Campo, 2015.

104 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário da FEI.

Orientador: Profa. Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza.

1. Biodiesel. 2. Poliamida 12. 3. Processos de envelhecimento. I. Souza, Adriana Martinelli Catelli de, orient. II. Título.

CDU 662.6



Centro Universitário da **FEI**

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA JULGADORA

PGM-10

Programa de Mestrado de Engenharia Mecânica

Aluno: Roberto Aparecido do Nascimento

Matrícula: 212115-0

Título do Trabalho: A influência dos processos de envelhecimento gerados pelo biodiesel, em diferentes condições de tempo e temperatura, nas propriedades mecânicas da poliamida 12.

Área de Concentração: Materiais e Processos

ORIGINAL ASSINADA

Orientador: Prof.^a Dr.^a Adriana Martinelli Catelli de Souza

Data da realização da defesa: 15/06/2015

A Banca Julgadora abaixo-assinada atribuiu ao aluno o seguinte:

APROVADO

REPROVADO

São Bernardo do Campo, 15 de Junho de 2015.

MEMBROS DA BANCA JULGADORA

Prof.^a Dr.^a Adriana Martinelli Catelli de Souza

Ass.: _____

Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse

Ass.: _____

Prof. Dr. Douglas Moraes

Ass.: _____

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

**ENDOSSO DO ORIENTADOR APÓS A INCLUSÃO DAS
RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA**

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Ao meu filho Vitor e à minha esposa Sibebe
pelo apoio e compreensão incondicionais.
E aos demais familiares pelo incentivo,
compreensão e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por essa oportunidade em ampliar a minha fronteira de conhecimento, que me trouxe muitos desafios, os quais me fortaleceram e mostraram que acima de tudo, com dedicação e disciplina, pode-se chegar mais longe.

À professora Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza, minha orientadora, pela simplicidade, objetividade e transparência em todos os momentos, mesmo nos mais difíceis deste trabalho.

Aos técnicos e equipe de apoio do Centro de Laboratórios de Materiais, Mirom, Geleci, Fabricio, Gustavo, Vlamir, Ricardo, Adelaide e Marcela pelo apoio dispensado em todos os momentos nos quais utilizei os equipamentos para o desenvolvimento desta pesquisa.

À VOSS Automotive Ltda pela compreensão da minha necessidade de conquistar este desafio, bem como, pela participação ativa neste trabalho com recursos e cessão dos Laboratórios para que parte dos testes fossem realizados.

À BSBIOS Indústria e Comércio de Biodiesel Sul Brasil S/A pelo apoio técnico e doação do biodiesel utilizado no envelhecimento da poliamida 12.

Ao Centro Universitário da FEI pela estrutura e apoio nas mais diversas formas e por criar um ambiente de estudo para o mestrado que nos permite dar o nosso melhor.

À General Motors do Brasil por permitir que fizesse os entalhes de todos os corpos de prova para os ensaios de impacto.

À minha esposa Sibeles e ao meu filho Vitor que se privaram do meu convívio por muitos finais de semana sabendo da importância deste trabalho, aos meus familiares em geral pela compreensão em todos os momentos de ausência e a todos aqueles que conviveram comigo, compartilharam experiências e me apoiaram nas horas de estudo ao longo desses anos, em especial, cito os (as) colegas André Luis Natal Inácio, Eduardo Orfale Júnior, Fernando Maraccini Rabechini, Louise Fernanda Rodrigues, Felipe Cavalheiro Moreira, Humberto Torrecillas entre outros pelo apoio, pela amizade e por terem contribuído para a realização deste trabalho.

Ao colega de trabalho, Fábio Machado, pelas contribuições e orientações dadas, as quais contribuíram para o enriquecimento técnico deste trabalho.

Não basta ensinar ao homem uma especialidade. Porque se tornará assim uma máquina utilizável, mas não uma personalidade. É necessário que adquira um sentimento, um senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido, daquilo que é belo, do que é moralmente correto. A não ser assim, ele se assemelhará, com seus conhecimentos profissionais, mais a um cão ensinado do que a uma criatura harmoniosamente desenvolvida. Deve aprender a compreender as motivações dos homens, suas quimeras e suas angústias para determinar com exatidão seu lugar exato em relação a seus próximos e à comunidade.

Albert Einstein

RESUMO

A busca por combustíveis renováveis é uma tendência que terá impacto permanente sobre a evolução dos próximos anos e décadas. Uma das alternativas disponíveis que está se tornando realidade é o biodiesel. Biodiesel é o nome dado ao diesel não derivado do petróleo com importância crescente em todo o mundo, especialmente na mistura com o diesel fóssil. Ele é produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, bem como, óleos de cozinha reciclados. Atualmente, o biodiesel puro ou os diferentes percentuais de mistura ao diesel fóssil, só podem ser utilizados se os fabricantes de veículos desenvolverem motores e sistemas de combustível compatíveis com estes combustíveis. A poliamida 12 – PA12 é o material não metálico mais utilizado na fabricação de tubulações de combustível para motores e sistemas de combustível automotivo. Diante deste cenário, este trabalho tem como objetivo avaliar a influência de três diferentes tipos de biodiesel nas propriedades mecânicas da PA12 através do processo de envelhecimento por imersão em biodiesel, em três diferentes períodos de tempo e em duas condições de temperatura. Os biodieseis utilizados foram B5 - diesel padrão de mercado com 5% de biodiesel, B50 – obtido pela mistura de 50% de diesel padrão de mercado com 50% de biodiesel puro e B100 – biodiesel puro. A poliamida 12 utilizada foi o VESTAMID®X7393, os corpos de prova foram moldados por injeção, envelhecidos e posteriormente utilizados nas análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) e nas análises das propriedades mecânicas através de ensaios de resistência à tração e de resistência ao impacto. As análises FTIR indicaram que provavelmente a PA12 imersa nos diferentes combustíveis sofreu degradação termo oxidativa que foi acelerada pelo aumento da temperatura de envelhecimento e apresentou-se com maior intensidade nas amostras envelhecidas em B5. As análises de DRX indicaram que a cristalinidade das amostras de PA12 envelhecidas a 23°C nos diferentes combustíveis não apresentaram alterações significativas. Porém, as amostras envelhecidas a 100°C nos três combustíveis analisados apresentaram tendência de ligeiro aumento da cristalinidade com o aumento do tempo de envelhecimento. Foi observado decréscimo da resistência à tração das amostras de PA12 envelhecidas em B5, B50 e B100 a 23°C e das amostras de PA12 envelhecidas em B5 e B50 a 100°C com o tempo de envelhecimento, e mais efetivamente a 100°C. Este fato pode estar relacionado à degradação da PA12 que foi observada pelas análises de FTIR. Porém, foi observado um aumento da resistência à tração da PA12 envelhecida em B100 com o tempo de envelhecimento a 100°C podendo estar relacionado com o aumento da porcentagem de cristalinidade da PA12 observada pelas análises de DRX. Observou-se que existem dois comportamentos distintos do módulo de elasticidade nos três combustíveis analisados a partir de 3000 horas de envelhecimento: decréscimo a 23°C e aumento significativo a 100°C. Observou-se também o decréscimo do alongamento na ruptura da PA12 com o aumento do tempo de envelhecimento. Nos ensaios de impacto a 23°C não houve rompimento das amostras de PA12 em nenhuma das condições avaliadas, entretanto a 100°C, as amostras de PA12 somente apresentaram rompimento a partir de 3000 horas de envelhecimento. Os resultados mostraram que a resistência ao impacto diminuiu com o aumento do tempo de envelhecimento. Nos ensaios de impacto a -40°C as amostras de PA12 romperam em todas as condições de envelhecimento, porém, apresentaram comportamentos distintos no envelhecimento a 23°C e a 100°C.

Palavras-chave: biodiesel. Poliamida 12. Processos de envelhecimento.

ABSTRACT

The search for renewable fuels is a trend that will have permanent impact on the development of the coming years and decades. One of the feasible alternatives is biodiesel. Biodiesel is the name given to a diesel not derived from petroleum with growing importance in the world, especially in mixtures with fossil diesel. It is produced from vegetable oils or animal fats, as well as recycled cooking oils. Currently, pure biodiesel or mixed at different percentages with fossil diesel can only be used if vehicle manufacturers develop engines and fuel systems compatible with these fuels. Polyamide 12 - PA12 is the most used non-metallic material for manufacturing fuel lines for engines and automotive fuel systems. Taking into account this scenario, the aim of this study is to evaluate the influence of three different types of biodiesel, B5 – market standard diesel containing 5% biodiesel, B50 – mixture of 50% market standard diesel and 50% pure biodiesel and B100 – pure biodiesel, on mechanical properties of polyamide 12 through ageing by immersion in biodiesel at three different time periods and two temperatures. The polyamide 12 used was VESTAMID®X7393, the specimens were injection molded, aged and subsequently used in Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis, X-ray diffraction (XRD) analysis and in mechanical properties analysis through tensile and impact strength tests. FTIR analysis indicated that PA12 specimens immersed in different fuels likely underwent thermo oxidative degradation that was accelerated by the increase in ageing temperature and was also noticed with greater intensity in the specimens aged in B5.

X-ray diffraction (XRD) analysis revealed no significant changes in the crystallinity of PA12 specimens aged at 23°C in different fuels. However, PA12 specimens aged at 100°C in the three different fuels showed a slight tendency to increase crystallinity proportionally to the increase in ageing time. The tensile strength decrease of PA12 specimens aged in B5, B50 and B100 at 23°C and PA12 specimens aged in B5 and B50 at 100°C with ageing time and more effectively at 100°C may be related to the degradation of PA12 which was observed by FTIR analysis. However, the tensile strength increase of PA12 specimens aged in B100 with ageing time at 100°C may be related to the increase in the percentage of crystallinity of PA12 observed by XRD analysis. The elasticity modulus presented two distinct patterns from 3000 hours of ageing time in the three fuels analyzed: decreased at 23°C and a significant increase at 100°C. A decrease in elongation at break of PA12 specimens with increasing ageing time was also observed. In the impact tests carried out at 23°C, the aged PA12 specimens did not present break in any of the evaluated conditions, but at 100°C, the PA12 specimens presented break from 3000 hours of ageing time. The impact test results showed that the impact strength decreased proportionally to the increase in ageing time. In the impact tests carried out at -40°C, the aged PA12 specimens presented break at all ageing conditions, however, different behavior was seen when aged at 23°C and at 100°C.

Keywords: biodiesel. Polyamide 12. Ageing processes.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparativo de emissões entre biodiesel B100 e B20 em relação ao diesel de petróleo	26
Tabela 2 - Principais componentes do sistema de combustível de um motor ciclo diesel	28
Tabela 3 - Principais tipos de poliamida.....	30
Tabela 4 - Principais propriedades das poliamidas.....	33
Tabela 5 - Informações técnicas dos materiais	45
Tabela 6 - Composição dos combustíveis utilizados	46
Tabela 7 - Características para verificar a validade do biodiesel - B100.....	46
Tabela 8 - Condições de processamento dos corpos de prova na injetora.....	47
Tabela 9 - Trocas de combustível ao longo do processo de envelhecimento da poliamida 12	50
Tabela 10 - Porcentagens de cristalinidade da PA12 obtidas através de análises de DRX.....	60
Tabela 11 - ANOVA - Resistência à Tração - B5	83
Tabela 12 - ANOVA - Resistência à Tração - B50	83
Tabela 13 - ANOVA – Resistência à tração - B100.....	83
Tabela 14 - ANOVA – Resistência à tração – 1000 h de envelhecimento B5, B50 e B100 a 23°C e 100°C.....	84
Tabela 15 - ANOVA – Resistência à tração – 3000 h de envelhecimento B5, B50 e B100 a 23°C e 100°C.....	84
Tabela 16 - ANOVA – Resistência à tração – 5000 h de envelhecimento B5, B50 e B100 a 23°C e 100°C.....	84
Tabela 17 - ANOVA – Módulo de elasticidade - B5	85
Tabela 18 - ANOVA – Módulo de elasticidade - B50	85
Tabela 19 - ANOVA – Módulo de elasticidade - B100	85
Tabela 20 - ANOVA – Módulo de elasticidade – 1000 h de envelhecimento B5, B50 e B100 a 23°C e 100°C.....	86
Tabela 21 - ANOVA – Módulo de elasticidade – 3000 h de envelhecimento B5, B50 e B100 a 23°C e 100°C.....	86
Tabela 22 - ANOVA – Módulo de elasticidade – 5000 h de envelhecimento B5, B50 e B100 a 23°C e 100°C.....	86
Tabela 23 - ANOVA – Alongamento - B5	87

Tabela 24 - ANOVA – Alongamento - B50.....	87
Tabela 25 - ANOVA – Alongamento – B100	87
Tabela 26 - ANOVA – Alongamento – 1000 h de envelhecimento B5, B50 e B100 a 23°C e 100°C	88
Tabela 27 - ANOVA – Alongamento – 3000 h de envelhecimento B5, B50 e B100 a 23°C e 100°C	88
Tabela 28 - ANOVA – Alongamento – 5000 h de envelhecimento B5, B50 e B100 a 23°C e 100°C	88
Tabela 29 - ANOVA – Resistência ao impacto – B5 a 23°C	89
Tabela 30 - ANOVA – Resistência ao impacto – B50 a 23°C	89
Tabela 31 - ANOVA – Resistência ao impacto – B100 a 23°C	89
Tabela 32 - ANOVA – Resistência ao impacto – 3000h a 23°C.....	89
Tabela 33 - ANOVA – Resistência ao impacto – 5000h a 23°C.....	90
Tabela 34 - ANOVA – Resistência ao impacto – B5 a - 40°C.....	90
Tabela 35 - ANOVA – Resistência ao impacto – B50 a - 40°C.....	90
Tabela 36 - ANOVA – Resistência ao impacto – B100 a - 40°C.....	91
Tabela 37 - ANOVA – Resistência ao impacto – 1000h a -40°C.....	91
Tabela 38 - ANOVA – Resistência ao impacto – 3000h a -40°C.....	91
Tabela 39 - ANOVA – Resistência ao impacto – 5000h a -40°C.....	91
Tabela 40 - Resultados dos ensaios de tração na poliamida 12.....	93
Tabela 41 - Resultados dos ensaios de resistência ao impacto a $23 \pm 2^\circ\text{C}$	95
Tabela 42 - Resultados dos ensaios de resistência ao impacto a $-40 \pm 3^\circ\text{C}$	97
Tabela 43 - Resolução ANP N° 14, DE 11.5.2012 – DOU 18.5.2012	99
Tabela 44 - Notas da Resolução ANP N° 45 de 25/08/2014.....	100

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Produção de biodiesel no Brasil	21
Figura 2 - Percentual de utilização de biodiesel no diesel de petróleo brasileiro.....	21
Figura 3 - Atlas da disponibilidade de matéria-prima para produção de biodiesel	23
Figura 4 - Processo de obtenção do biodiesel por transesterificação	24
Figura 5 - Emissões de acordo com o percentual de biodiesel adicionado ao diesel	26
Figura 6 - Diagrama de um típico subsistema de combustível de um motor ciclo diesel	27
Figura 7 - Ciclo de abertura de anel para formação da poliamida 12.....	31
Figura 8 - Quadro dos principais tópicos apresentados no artigo: “Ageing properties of polyamide-12 pipes exposed to fuels with and without ethanol”	36
Figura 9 - Quadro dos principais tópicos apresentados no artigo: “Effects of ethanol content and temperature on the permeation of fuel through polyamide-12-based pipes” ..	37
Figura 10 - Quadro dos principais tópicos apresentados no artigo: “Ageing properties of car fuel-lines; accelerated testing in “close-to-real” service conditions”	38
Figura 11 - Quadro dos principais tópicos apresentados no artigo: “Ageing of Polyamide 11 used in the manufacturing of flexible piping”	39
Figura 12 - Quadro dos principais tópicos da dissertação de mestrado “Efeito do envelhecimento da poliamida11 em petróleo sobre as propriedades térmicas e mecânicas”	40
Figura 13 - Recipientes para envelhecimento dos corpos de prova	48
Figura 14 - Espectros de FTIR da amostra de PA12 sem envelhecimento e das amostras de PA12 envelhecidas em B5 após 5000 horas nas duas temperaturas de envelhecimento (23°C e 100°C).	52
Figura 15 - Espectros de FTIR (1800 a 1500 cm ⁻¹) da amostra de PA12 sem envelhecimento e das amostras de PA12 envelhecidas em B5 após 5000 horas nas duas temperaturas de envelhecimento (23°C e 100°C).	53
Figura 16 - Razão de absorvância (A1735/A2920) em função do tempo de envelhecimento para as amostras de PA12 envelhecidas em B5, B50 e B100 nas duas temperaturas de envelhecimento (23°C e 100°C).....	54
Figura 17 - Razão de absorvância (A1735/A2920) em função do tempo de envelhecimento para as amostras de PA12 envelhecidas em B5, B50 e B100 nas duas temperaturas de envelhecimento (23°C e 100°C).....	55

Figura 18 - Razão de absorvância (A1638/A2920) em função do tempo de envelhecimento para as amostras de PA12 envelhecidas em B5, B50 e B100 nas duas temperaturas de envelhecimento (23°C e 100°C).....	56
Figura 19 - Razão de absorvância (A1557/A2920) em função do tempo de envelhecimento para as amostras de PA12 envelhecidas em B5, B50 e B100 nas duas temperaturas de envelhecimento (23°C e 100°C).....	56
Figura 20 - Difratoqramas de raios X das amostras de PA12 envelhecidas em B5.	58
Figura 21 - Difratoqramas de raios X das amostras de PA12 envelhecidas em B50	58
Figura 22 - Difratoqramas de raios X das amostras de PA12 envelhecidas em B100.	59
Figura 23 - Resistência à tração – envelhecimento da poliamida 12 em biodiesel - B5, B50 e B100 a 23°C	62
Figura 24 - Resistência à tração – envelhecimento da poliamida 12 em biodiesel - B5, B50 e B100 a 100°C	62
Figura 25 - Módulo de elasticidade - envelhecimento da poliamida 12 em biodiesel - B5, B50 e B100 a 23°C	64
Figura 26 - Módulo de elasticidade - envelhecimento da poliamida 12 em biodiesel - B5, B50 e B100 a 100°C	64
Figura 27 - Alongamento – envelhecimento da poliamida 12 em biodiesel - B5, B50 e B100 a 23°C	66
Figura 28 - Alongamento – envelhecimento da poliamida 12 em biodiesel - B5, B50 e B100 a 100°C	66
Figura 29 - Resistência ao impacto – B5 a 23°C	68
Figura 30 - Resistência ao impacto – B50 a 23°C	68
Figura 31 - Resistência ao impacto – B100 a 23°C	69
Figura 32 - Resistência ao impacto – B5 a - 40°C.....	70
Figura 33 - Resistência ao impacto – B50 a - 40°C.....	70
Figura 34 - Resistência ao impacto – B100 a - 40°C.....	71
Figura 35 - Propriedades da poliamida 12 - Vestamid®X7393	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	: Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	: American Society for Testing and Materials
ANOVA	: Análise de variância
ANP	: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BBSA	: Benzenosulfonamida
B5	: Diesel fóssil de petróleo com 5% de biodiesel
B50	: Diesel fóssil de petróleo com 50% de biodiesel
B100	: Biodiesel puro
CO	: Monóxido de carbono
DIN	: <i>Deutsches Institut für Normung</i>
DRX	: Difração de Raios X
DSC	: Calorimetria diferencial de varredura
DOU	: Diário Oficial da União
E	: Módulo de Young
EGP	: <i>Exhausting Gas Processor</i>
EM	: <i>European Standards</i>
EPA	: <i>Environmental Protection Agency</i>
FTIR	: <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
HC	: Hidrocarbonetos
H ₂ O	: Molécula de água
NBR	: Normas Brasileiras
NO _x	: Óxidos de nitrogênio
PA	: Poliamida
PA6	: Poliamida 6
PA66	: Poliamida 66
PA610	: Poliamida 610
PA612	: Poliamida 612
PA11	: Poliamida 11
PA12	: Poliamida 12
Ph	: Potencial hidrogênionico
PNPB	: Programa Nacional para Produção e uso do Biodiesel no Brasil

PM	: Material particulado
ppm	: Partes por milhão
PROCONVE	: Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PVDF	: Poli(fluoreto de vinilideno)
SEC	: <i>Size Exclusion Chromatography</i>
T _g	: Temperatura de transição vítrea
TGA	: Análise termogravimétrica
T _m	: Temperatura de fusão
T _c	: Temperatura de cristalização
XRD	: <i>X-ray diffraction analysis</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Biodiesel	19
3.1.1	Definição de biodiesel	20
3.1.2	Utilização do biodiesel no Brasil	20
3.1.3	Tipos de biodiesel	22
3.1.4	Processo de obtenção do biodiesel.....	23
3.1.5	Impacto do biodiesel em veículos e motores	24
3.1.6	Compatibilidade do biodiesel com outros materiais.....	26
3.2	Poliamidas em geral	29
3.2.1	Processo de obtenção das poliamidas	29
3.2.2	As poliamidas e suas principais propriedades	32
3.2.3	Principais características e aplicações da poliamida 12 – Vestamid®X7393	34
3.2.4	Compatibilidade da poliamida 12 com combustíveis	35
3.2.5	Compatibilidade da poliamida 12 com biodiesel.....	42
4	MATERIAS E MÉTODOS	44
4.1	Materiais	44
4.2	Métodos	45
4.2.1	Obtenção dos combustíveis utilizados	45
4.2.2	Injeção dos corpos de prova.....	47
4.2.3	Envelhecimento dos corpos de prova	47
4.2.3.1	Processo de envelhecimento a temperatura ambiente	48
4.2.3.2	Processo de envelhecimento a 100°C.....	49
4.2.4	Caracterização das propriedades dos combustíveis no processo de envelhecimento ...	49

4.2.5	Caracterização das propriedades mecânicas da poliamida 12	50
4.2.5.1	Ensaio de tração	50
4.2.5.2	Ensaio de impacto charpy	50
4.2.6	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	51
4.2.7	Difração de Raios X (DRX).....	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1	Análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	52
5.2	Análises de Difração de Raios X (DRX)	57
5.3	Caracterização das propriedades mecânicas da poliamida 12	61
5.3.1	Ensaio de tração	61
5.3.1.1	Resistência à tração na ruptura	61
5.3.1.2	Módulo de elasticidade	63
5.3.1.3	Alongamento na ruptura	66
5.3.2	Ensaio de impacto charpy	68
6	CONCLUSÕES	73
	REFERÊNCIAS	75
	APÊNDICE A – Sugestões para Trabalhos Futuros	80
	APÊNDICE B – ANOVA – Análises de Variância	82
	APÊNDICE C – Ensaio de Tração	92
	APÊNDICE D – Ensaio de Impacto a 23°C	94
	APÊNDICE E – Ensaio de Impacto a -40°C	96
	ANEXO A – Resolução ANP nº 45 de 25.8.2014	98
	ANEXO B – Ficha Técnica Vestamid® X7393	101

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de sistemas de combustível pressurizados, a evolução dos modelos de veículos, e o aumento da variedade de combustíveis geraram ambientes exigentes para sistemas de combustível.

Atender às exigentes demandas de materiais para estes ambientes tornou-se um verdadeiro desafio que, no entanto, foi atingido com a poliamida 12 – nylon 12, ou simplesmente PA12, que atende aos requisitos ambientais (grau de permeabilidade do combustível pela parede das tubulações) e de flexibilidade para os sistemas de combustível automotivo, e como resultado, a poliamida 12 – nylon 12 é o material não metálico mais utilizado para esta aplicação (GRAY; HOPF, 1988). A tendência de utilização da PA12 em linhas de combustível vem sendo sustentada pelas vantagens que se tem sobre a utilização de tubos de aço acoplados a sistemas de mangueiras de borracha para condução de combustíveis em veículos e motores. A maioria dos fabricantes de veículos obtiveram reduções de custo significativas quando da mudança das linhas de combustível para tubulações de poliamida 12. Parte dessa economia vem das operações de montagem, pois as propriedades da resina resolvem muitos dos problemas encontrados na montagem de um sistema de combustível convencional. Os sistemas de combustível que utilizam poliamida 12 foram comercializados pela primeira vez antes de 1970, pois a resina apresenta capacidade comprovada para resistir em ambientes de sistemas de combustível (GRAY; HOPF, 1988). No entanto, a diminuição das conhecidas reservas de petróleo e por consequência, dos combustíveis fósseis, o crescimento do nível de emissões, bem como, o custo elevado destes combustíveis tem tornado os combustíveis provenientes da biomassa cada vez mais atrativos (DEMIRBAS, 2009).

O biodiesel já é uma realidade de mercado em escala global, e no Brasil não é diferente. Por força da legislação vigente, o diesel derivado de petróleo utilizado comercialmente já tem 7% de biodiesel e a tendência é que tenhamos um percentual cada vez maior de biodiesel adicionado ao diesel derivado de petróleo.

No entanto, apesar dos benefícios que os combustíveis renováveis representam, a agressividade dos mesmos aos sistemas de combustível de veículos e motores tem sido um fator de preocupação e um desafio para a tradicional poliamida 12 (DEMIRBAS, 2009).

Diante deste cenário, muitos estudos têm sido realizados para identificar o comportamento da poliamida 12 com este tipo de combustível e o objetivo deste trabalho também segue esta linha de pesquisa, ou seja, identificar a influência dos processos de

envelhecimento gerados pelo biodiesel, em diferentes condições de tempo e temperatura, nas propriedades mecânicas da poliamida 12.

2 OBJETIVOS

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- a) avaliação da influência dos processos de envelhecimento gerados pelo biodiesel nas propriedades mecânicas da poliamida 12:
 - para o estudo da influência da utilização do biodiesel na poliamida 12 – PA12, os corpos de prova foram envelhecidos totalmente submersos em três tipos de biodiesel durante 1000h, 3000h e 5000h em temperatura ambiente e a 100°C;
 - para obter os combustíveis utilizados no processo de envelhecimento da PA12, foram utilizados o diesel padrão de mercado com 5% de biodiesel B5 e 10 ppm de enxofre S10, conforme especificação ANP e o biodiesel puro B100;
 - dos três tipos de biodiesel utilizados, o B50 foi obtido através da mistura dos combustíveis B5 e B100 no estado líquido em quantidades iguais. Os outros dois tipos de combustível, B5 e B100, foram utilizados na condição na qual foram adquiridos;
- b) caracterização dos resultados obtidos:
 - os corpos de prova envelhecidos foram caracterizados através de análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análises de difração de raios X (DRX), ensaios de resistência à tração e ensaios de resistência ao impacto. Para efeito de comparação, corpos de prova sem envelhecimento também foram caracterizados.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Devido ao diferencial de sustentabilidade tanto do ponto de vista ambiental, quanto do ponto de vista econômico e social que a utilização de combustíveis renováveis poderá trazer de forma mais efetiva para sociedade brasileira, a busca por sistemas de combustível compatíveis com o biodiesel recebe especial atenção dos fabricantes de veículos e motores conforme a legislação brasileira, específica para este segmento evolui, ou seja, conforme o percentual de mistura de biodiesel ao diesel derivado de petróleo aumenta.

Diante deste cenário, o diesel atualmente utilizado no Brasil vem se tornando cada vez mais agressivo aos componentes de um sistema de combustível. Não obstante, o diesel brasileiro passou por uma readaptação para atender as exigências da fase P-7 do PROCONVE (Euro V), e a partir de 01 de Janeiro de 2012, passou a ter apenas 10 ppm de enxofre.

Desta forma, o diesel brasileiro com 7% de biodiesel se apresenta hoje numa condição nunca vista antes, e a busca por soluções economicamente viáveis e compatíveis com este combustível por parte dos fabricantes de veículos e motores têm sido constantes. Com isso, a importância deste trabalho se torna ainda mais ampla, pois, devido à relevância deste tema para sociedade brasileira, este trabalho tem por objetivo identificar de forma concisa o grau de influência do biodiesel nas propriedades mecânicas da poliamida 12, um dos principais materiais utilizados em sistemas de combustível em âmbito global.

3.1 Biodiesel

O biodiesel representa uma alternativa promissora para substituir parcialmente ou por completo o diesel fóssil praticamente sem mudanças no projeto de motores e sistemas de combustível. Além de não afetar o desempenho dos mesmos, a utilização do biodiesel como combustível contribui para a redução de emissões de poluentes, minimiza a dependência por petróleo, bem como, o consumo do diesel fóssil (CONCONI; CRNKOVIC, 2013).

Combustíveis à base de petróleo têm reservas limitadas e concentradas em apenas algumas regiões do mundo, que com o tempo vão diminuindo e se tornam cada vez mais escassas, e como consequência, estão a beira de atingirem seus limites de produção se tornando cada vez mais caros (DEMIRBAS, 2009).

O biodiesel refere-se a um combustível equivalente ao diesel fóssil, de petróleo, que é derivado de fontes biológicas renováveis e tem chamado cada vez mais a atenção em âmbito

global pela possibilidade de ser um componente adicionado ao diesel fóssil, ou um substituto direto deste combustível em sistemas de combustível veiculares ou motores (DEMIRBAS, 2009).

3.1.1 Definição de biodiesel

O biodiesel, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é definido como sendo uma mistura de ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de fontes lipídicas renováveis, como óleos vegetais ou gordura animal.

De acordo com a legislação vigente, o biodiesel fabricado e consumido no Brasil deve atender à especificação contida no ANEXO A – Resolução ANP nº 45 de 25.8.2014.

3.1.2 Utilização do biodiesel no Brasil

A produção de biocombustíveis tem crescido exponencialmente em todo o mundo, especialmente em países com grandes programas agrícolas.

Devido a sua vasta extensão territorial e condições climáticas favoráveis, o Brasil é um dos primeiros países da América Sul a utilizar a biomassa na produção de energia. Neste contexto, a soja tem sido a matéria prima mais utilizada na produção de biodiesel (CÉZAR; BATALHA; ZOPELARI, 2013).

O Brasil é o terceiro maior produtor de biodiesel do mundo atrás apenas dos Estados Unidos e Alemanha. Com 2,67 bilhões de litros/ano em 2011, 2,92 bilhões de litros/ano em 2013 e 3,41 bilhões de litros/ano em 2014 representando um crescimento acumulado de 27,7% no triênio, e, além disso, já tem capacidade instalada para dobrar essa produção (CÉZAR; BATALHA; ZOPELARI, 2013). A figura 1 mostra a evolução da produção de biodiesel no Brasil.

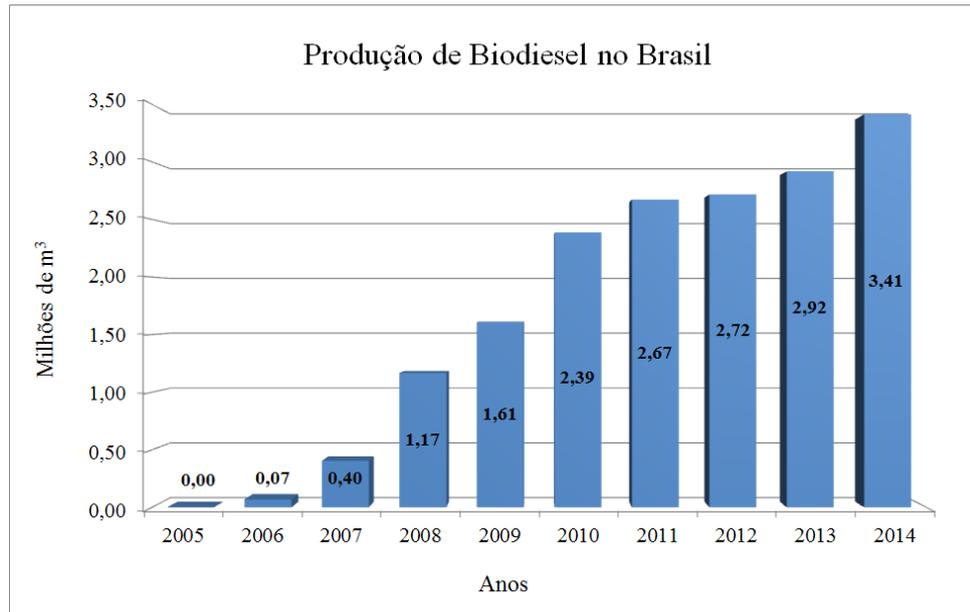


Figura 1 - Produção de biodiesel no Brasil
 Fonte: Autor “adaptado de” ANP, 2014.

As leis relacionadas com o PNPB – Programa Nacional para Produção e uso do Biodiesel no Brasil – criaram uma forte demanda doméstica por biodiesel. A lei instituiu a adição obrigatória de biodiesel ao diesel de petróleo. Em 2008, iniciou-se adição de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo, com isso, o diesel brasileiro passou a ser B2. A partir daí a adição foi sendo aumentada periodicamente, até chegar aos níveis atuais de 7% (CÉZAR; BATALHA; CONEJERO, 2014). A figura 2 mostra essa evolução até o momento atual.



Figura 2 - Percentual de utilização de biodiesel no diesel de petróleo brasileiro
 Fonte: BIODIESEL BR, 2014.

3.1.3 Tipos de biodiesel

Apesar da extensão territorial que o país apresenta, o Programa Biodiesel, estabelecido pelo governo brasileiro, visa apenas a utilização de terras inadequadas para o plantio de gêneros alimentícios para plantio da grande diversidade de opções de oleaginosas disponíveis para produção de biodiesel, conforme mostrado na figura 3.

Além disso, as alternativas para a produção de óleos vegetais são diversas, o que constitui num dos muitos diferenciais para a estruturação do programa de produção e uso do biodiesel no país. Por se tratar de um país tropical, com dimensões continentais, o desafio colocado é o do aproveitamento das potencialidades regionais. Isso é válido tanto para culturas já tradicionais, como a soja, o amendoim, o girassol, a mamona e o dendê, quanto para alternativas novas, como o pinhão manso, o nabo forrageiro, o pequi, o buriti, a macaúba e uma grande variedade de oleaginosas a serem exploradas (COSTA NETO; ROSSI, 2000).

As matérias-primas e os processos para a produção de biodiesel dependem da região considerada. As diversidades sociais, econômicas e ambientais geram distintas motivações regionais para a sua produção e consumo, conforme mostrado na figura 3.

Diante deste cenário o país apresenta diversos tipos de matérias-primas para a produção do biodiesel podendo gerar combustíveis de diferentes tipos apesar da legislação vigente para o biodiesel fabricado no país (BIODIESEL BR, 2014).

Em 2013, o óleo de soja representou 75,24% do total das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel, enquanto que o sebo bovino e óleo de algodão participaram com 17,19% e 4,53% respectivamente (CÉZAR; BATALHA; ZOPELARI, 2013).

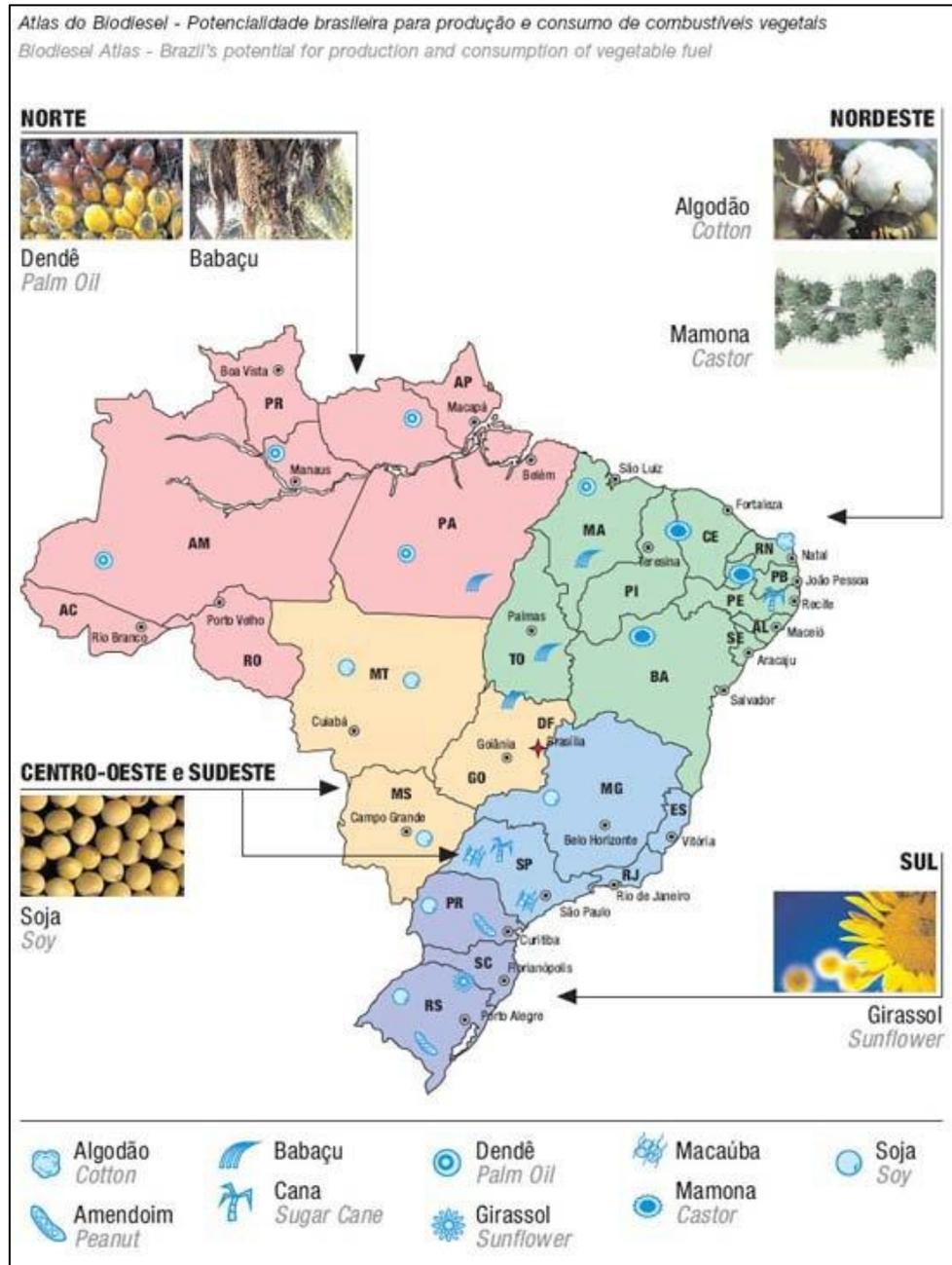


Figura 3 - Atlas da disponibilidade de matéria-prima para produção de biodiesel

Fonte: BODIESEL BR, 2014.

3.1.4 Processo de obtenção do biodiesel

O Biodiesel é obtido por diferentes processos, como craqueamento, esterificação ou transesterificação. O método de obtenção de biodiesel que o governo brasileiro incentiva é o de transesterificação, conforme mostrado na figura 4, que consiste na reação química de triglicerídeos com álcoois (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (ácido, básico ou enzimático) que resulta na substituição do grupo éster do glicerol pelo grupo etanol ou

metanol sendo a glicerina um subproduto da reação (SILVA; FREITAS, 2008; KNOTHE, 2010).

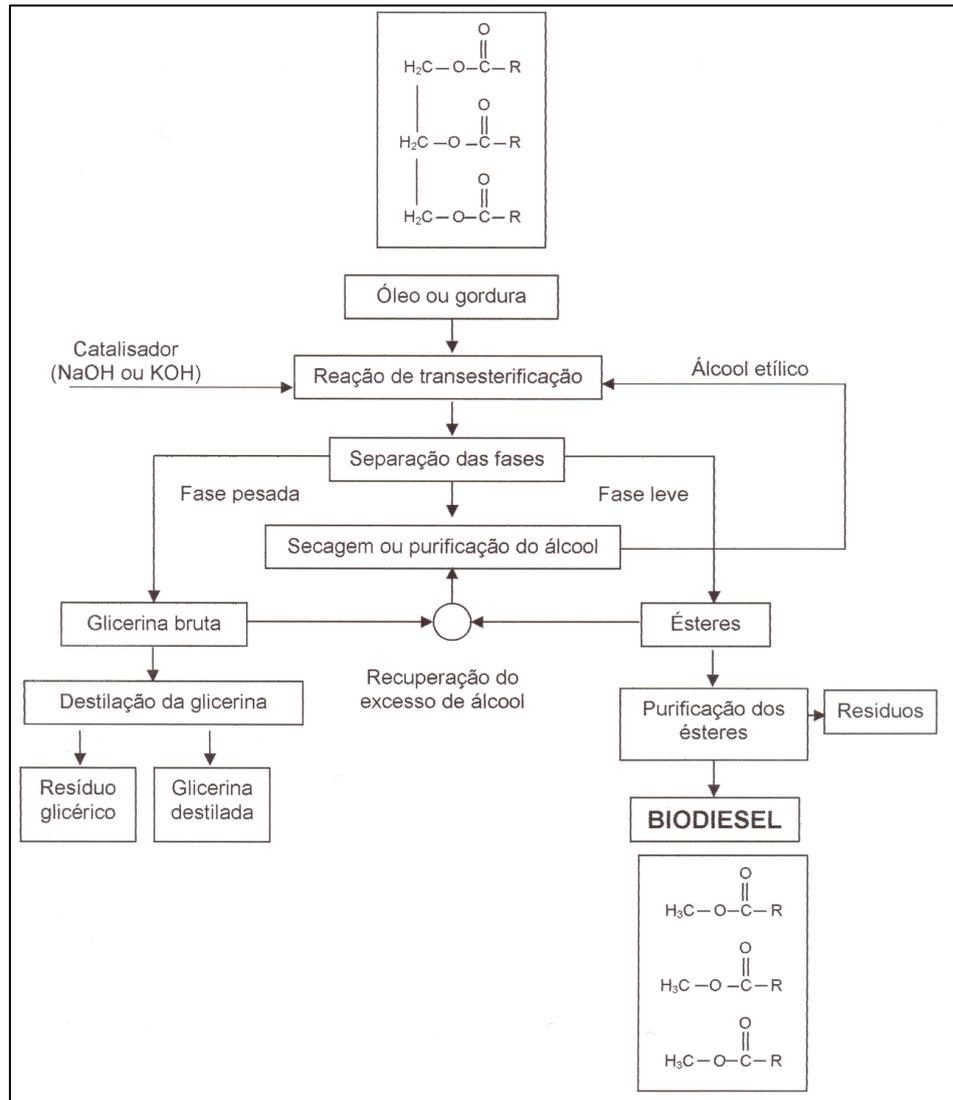


Figura 4 - Processo de obtenção do biodiesel por transesterificação

Fonte: Silva e Freitas, 2008.

3.1.5 Impacto do biodiesel em veículos e motores

As principais desvantagens do biodiesel são: alta viscosidade (dificultando o bombeamento do combustível), menor poder de geração de energia, maior ponto de névoa e ponto de fluidez, emissão superior de óxidos de nitrogênio (NO_x), os motores trabalham com potência e velocidades mais baixas, potencial possibilidade de entupimento dos bicos injetores, compatibilidade com o motor e respectivo sistema de combustível, alto preço e

maior desgaste do motor e seus componentes em geral (DEMIRBAS, 2007; BALENO et al., 2011).

Picos de torque ocorrem com menor frequência para o biodiesel do que para o diesel derivado de petróleo, e ocorrem em baixas rotações do motor e, geralmente, as curvas de torque são planas. A utilização do biodiesel e suas misturas reduz a potência dos motores, em média, 5% quando comparado com o diesel derivado de petróleo nas mesmas condições de carga (DEMIRBAS, 2006; DEMIRBAS, 2007).

Diante destes fatores, o aumento do consumo de combustível é inevitável quando da utilização do biodiesel em comparação com o diesel derivado de petróleo, entretanto, este aumento de consumo de combustível poderá ser tão maior quanto maior for a participação do teor de biodiesel no combustível.

Levando em consideração que o biodiesel tem maiores custos de produção em comparação com o diesel derivado de petróleo, o aumento no consumo de combustível aumenta de forma geral o custo da aplicação do biodiesel como uma alternativa ao diesel derivado de petróleo (PRAKASH, 1998; DEMIRBAS, 2007).

Biodiesel puro ou blends de biodiesel aumentam a emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x), conforme mostrado na figura 5, em comparação com o diesel derivado de petróleo quando utilizados como combustível em um motor de ciclo diesel sem as devidas adequações para trabalhar com biocombustíveis (EPA, 2002).

No entanto, o biodiesel apresenta grandes vantagens em relação ao diesel de petróleo do ponto de vista de emissões. De acordo com Balat e Balat (2008), 90% dos gases tóxicos gerados pela queima do combustível podem ser reduzidos utilizando-se B100, enquanto que de 20 a 40%, podem ser reduzidos utilizando-se B20. Além disso, o risco de doenças fatais pode ser reduzido quando da utilização de biodiesel misturado ao diesel de petróleo. Um biodiesel B20 (20 % de biodiesel e 80% diesel de petróleo) gera redução das emissões de HC (hidrocarbonetos), CO (monóxido de carbono), SO_2 (dióxido de enxofre) e PM (materiais particulados). A Tabela 1 mostra um resumo dos testes realizados comparando os níveis de emissões do B100 e do B20 com diesel de petróleo (BALAT; BALAT, 2008).

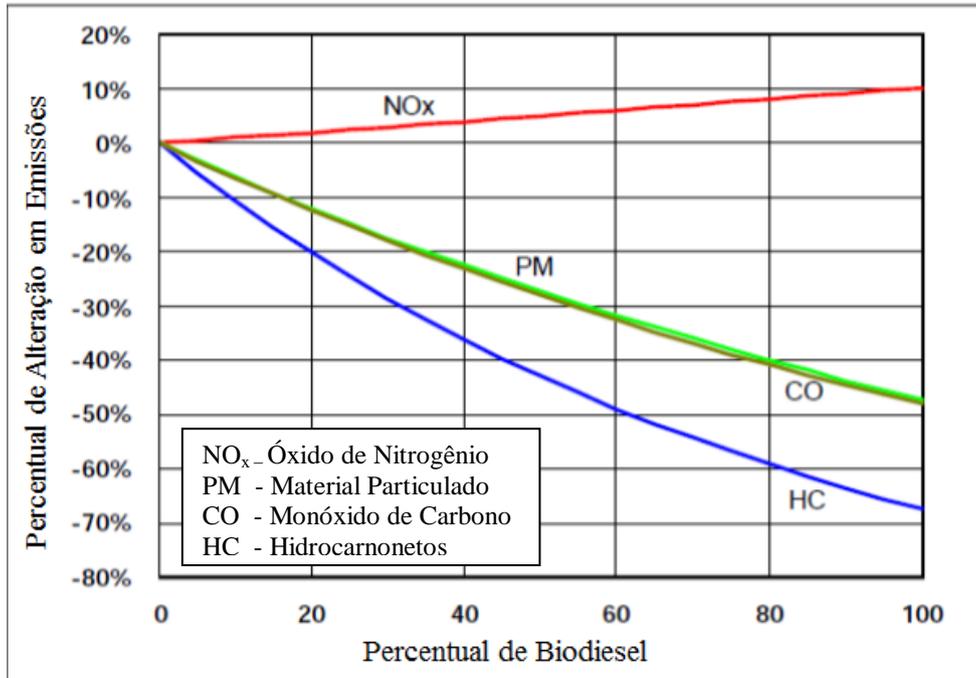


Figura 5 - Emissões de acordo com o percentual de biodiesel adicionado ao diesel

Fonte: EPA (US Environmental Protection Agency), 2002.

Tabela 1 - Comparativo de emissões entre biodiesel B100 e B20 em relação ao diesel de petróleo

Emissões	Biodiesel B100 (%)	Biodiesel B20 (%)
Hidrocarbonetos – HC	- 52,4%	- 19,0%
Monóxido de Carbono – CO	- 47,6%	- 26,1%
Oxidos Nitrosos – NO _x	- 10,0%	- 3,70%
Dióxido de Carbono – CO ₂	0,90%	0,70%
Material Particulado – PM	9,99%	- 2,80%

Fonte: Autor "adaptado de" Balat e Balat, 2008.

3.1.6 Compatibilidade do biodiesel com outros materiais

No sistema de combustível de um motor de ciclo diesel, o combustível passa por três subsistemas distintos: alimentação de combustível, combustão e exaustão. Os componentes básicos deste subsistema são mostrados na figura 6.

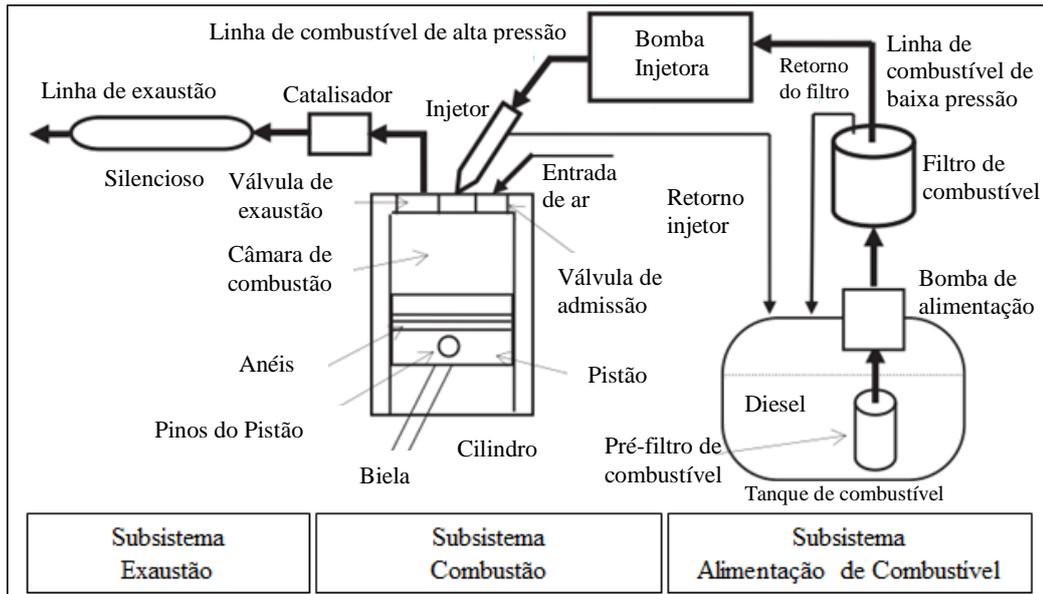


Figura 6 - Diagrama de um típico subsistema de combustível de um motor ciclo diesel

Fonte: Autor "adaptado de" Haseeb et al., 2011.

O subsistema de alimentação de combustível leva o combustível do tanque ao injetor de cada cilindro. É composto por pré-filtro, tanque de combustível, bomba de alimentação, filtro, bomba injetora, injetores e linhas de conexão de baixa e alta pressão. Normalmente as linhas que conduzem o combustível, que são fabricadas de PA12, são as de baixa pressão.

Nas linhas de alta pressão que conduzem o combustível entre bomba injetora e bicos injetores existe menos dependência do combustível para lubrificação, no entanto, existem alguns componentes para os quais o próprio combustível fornece lubrificação, por exemplo, pistões e cilindros (HASEEB et al., 2011).

No subsistema de combustão, o combustível é queimado quando injetado dentro da câmara de combustão. Este subsistema é composto por cilindros, camisa do cilindro, cabeçote, válvula de admissão, válvula de exaustão, pistão, anéis, pinos do pistão e biela. O pistão comprime o ar e eleva a sua temperatura acima de 500° C. O diâmetro do pistão é um pouco menor que o diâmetro do cilindro, condição que permite que o êmbolo se desloque para cima e para baixo dentro do cilindro. Para evitar folgas entre o pistão e a parede do cilindro anéis são instalados em torno do êmbolo e estão divididos em um único ponto.

O subsistema de exaustão, também conhecido por sistema de escape do motor é formado pelo catalisador e pelo exhausting gas processor (EGP) que também é conhecido por silencioso (HASEEB et al., 2011).

Depois da combustão os gases de escape fluem através do conversor catalítico (catalisador) que converte a maior parte dos poluentes dos gases de escape em substâncias

inofensivas, e através do exhausting gas processor (EGP) que reduz o ruído de escape são lançados na atmosfera (HASEEB et al., 2011).

Durante o fluxo do diesel pelos diferentes subsistemas, o combustível entra em contato com uma variada gama de materiais metálicos e não metálicos. A tabela 2 abaixo mostra os tipos de materiais normalmente utilizados no sistema de combustível de um motor ciclo diesel (HASEEB et al., 2011).

Tabela 2 - Principais componentes do sistema de combustível de um motor ciclo diesel

Principais Componentes do Sistema de Combustível de um Motor Ciclo Diesel		
Partes Principais	Componentes	Material
Tanque de Combustível	Tanque Vedações	Aço ou materiais poliméricos Elastômeros, papel, cobre e cortiça
Bomba de Combustível		Ligas de alumínio, ferro e cobre Materiais poliméricos
Tubulações de Combustível	Alta Pressão Baixa Pressão	Aço (Poliamida 12) / Elastômeros
Filtro de Combustível	Filtro Corpo do filtro	Papel Alumínio, materiais poliméricos
Bomba Injetora		Ligas de alumínio, ferro ou cobre
Bico Injetor		Aço inoxidável
Conjunto de Cilindros		Ferro e alumínio fundidos, alumínio forjado, aço forjado
Conjunto de Pistões		Alumínio fundido e forjado, ferro fundido, aço, ligas de cobre e alumínio
Sistema de Exaustão / Escape	Coletor de Escape Tubos de escape, EGP Catalisador	Ferro fundido Aço Aço, fibras cerâmicas e de alumínio

Fonte: Autor "adaptado de" Haseeb et al., 2011.

A poliamida 12 (PA12) é o material mais utilizado mundialmente na fabricação de tubulações de combustível de baixa pressão utilizadas em sistemas de combustível. Além disso, é um dos componentes que mantem contato constante com o combustível na sua parte interna. (GRAY; HOPF, 1988). Por esta razão, o estudo do comportamento deste polímero ao entrar em contato com biodiesel se faz necessário. A seguir serão apresentadas as características das poliamidas em geral assim como uma revisão sobre o comportamento das poliamidas quando expostas a diferentes combustíveis.

3.2 Poliamidas em geral

As poliamidas, também conhecidas como nylons, estão entre os mais importantes termoplásticos de engenharia e desde a sua descoberta em 1938, a sua aplicação expandiu-se consideravelmente, e hoje, são encontradas na forma de filmes, fibras, peças extrudadas, injetadas, moldadas etc. Facilidade de processamento, resistência ao desgaste e à abrasão, além de redução de custo e peso, são algumas das vantagens que as poliamidas oferecem nas aplicações de engenharia (TZIKA; BOYCE; PARKS, 2013).

O desenvolvimento das poliamidas aconteceu em grande parte devido ao trabalho de Wallace Hume Carothers (1896-1937) e seus colegas, que em 1935 sintetizou o nylon 66 após extensas pesquisas sobre polimerização por condensação.

A produção deste polímero em escala comercial para posterior fabricação de fibras foi iniciada pela Du Pont, em dezembro de 1939 e as primeiras peças moldadas neste material foram produzidas apenas em 1941, mas o polímero ainda não era tão conhecido e assim permaneceu até por volta de 1950.

Em uma tentativa de contornar as patentes da Du Pont na época, os químicos alemães investigaram uma grande variedade de polímeros para formação de fibras sintéticas no final dos anos 1930. Este trabalho resultou na introdução bem sucedida do nylon 6, e hoje, os nylons 6 e 66 representam em grande parte a poliamida produzida para aplicação em fibras pré-formadas entre outras aplicações.

Muitas outras poliamidas foram preparadas em laboratório neste período e algumas se tornaram de especial interesse, principalmente para aplicações técnicas e de engenharia, e entre estes materiais estão as poliamidas 11 e 12 (BRYDSON, 1999; GRIEHL, RUESTEM, 1970).

3.2.1 Processo de obtenção das poliamidas

As poliamidas podem ser divididas em dois grupos distintos e são caracterizadas pela matéria-prima que dá origem as mesmas. As poliamidas 66, 610, 612 etc., são obtidas a partir de uma diamina e de um diácido. Já as poliamidas 6, 11, 12 etc., são obtidas a partir de lactamas, as quais são amidas cíclicas. Estas lactamas podem ser obtidas por ciclização de aminoácidos (WIEBECK; HARADA, 2005). A Tabela 3 apresenta a estrutura química das unidades de repetição (meros) das principais poliamidas.

Tabela 3 - Principais tipos de poliamida

Tipos de Poliamida		
Tipo	Nome	Estrutura química da unidade de repetição / mero
PA66	Polihexametilenoadipamida	$\left[\text{—} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{—} (\text{CH}_2)_4 \text{—} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{—} \text{NH}(\text{CH}_2)_6 \text{—} \text{NH} \right]_n$
PA610	Polihexametilenosebacamida	$\left[\text{—} \underset{\text{H}}{\text{N}} \text{—} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_4 \text{CH}_2 \text{—} \underset{\text{H}}{\text{N}} \text{—} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{—} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6 \text{CH}_2 \text{—} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \right]_n$
PA612	Polihexametilenododecamida	$\left[\text{—} \underset{\text{H}}{\text{N}} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_4 \text{CH}_2 \text{NH} \text{—} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{—} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_8 \text{CH}_2 \text{—} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \right]_n$
PA6	Policaproamida	$\left[\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{—} (\text{CH}_2)_5 \text{—} \underset{\text{H}}{\text{N}} \right]_n$
PA11	Poliundecanamida	$\left[\underset{\text{H}}{\text{N}} \text{—} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_8 \text{CH}_2 \text{—} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \right]_n$
PA12	Polilauramida	$\left[\underset{\text{H}}{\text{N}} \text{—} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_9 \text{CH}_2 \text{—} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \right]_n$

Fonte: Autor "adaptado de" Griehl e Ruestem, 1970; Apgar, 1999; Rohde-Liebenau, 1999; Wiebeck e Harada, 2005; Canevarolo, 2010.

A PA66 é obtida através do processo de polimerização por policondensação do ácido adípico e da hexametilenodiamina que se dá em etapas, neste caso ambos monômeros são formados por 6 átomos de carbono, com isso a denominação PA66.

A PA6 é obtida através do processo de polimerização por adição, que promove a reação de abertura de anéis da caprolactama, que possui 6 átomos de carbono, (WIEBECK; HARADA, 2005).

A poliamida 11 é sintetizada a partir de óleo de rícino e com isso é derivada de fontes renováveis. Esse recurso, juntamente com o seu conjunto de propriedades mecânicas, a torna muito atraente do ponto de vista industrial como um polímero de engenharia ambientalmente amigável.

É aplicada em vários segmentos como, por exemplo, na indústria de exploração do petróleo em tubulações multicamada para conduzir o óleo cru, bem como na indústria automotiva em tubulações para condução de combustível e ar comprimido (MARTINO et al., 2014).

A poliamida 12 começou a ser produzida em escala comercial na Europa em meados da década de 60, é gerada a partir de uma reação química conhecida como processo de abertura do anel da molécula do laurilactama (doze átomos de carbono, também chamado de dodecanolactama ou dodecillactama) que é uma substância derivada do butadieno, e está representada na Figura 7 (NICHOLSON, 1997).

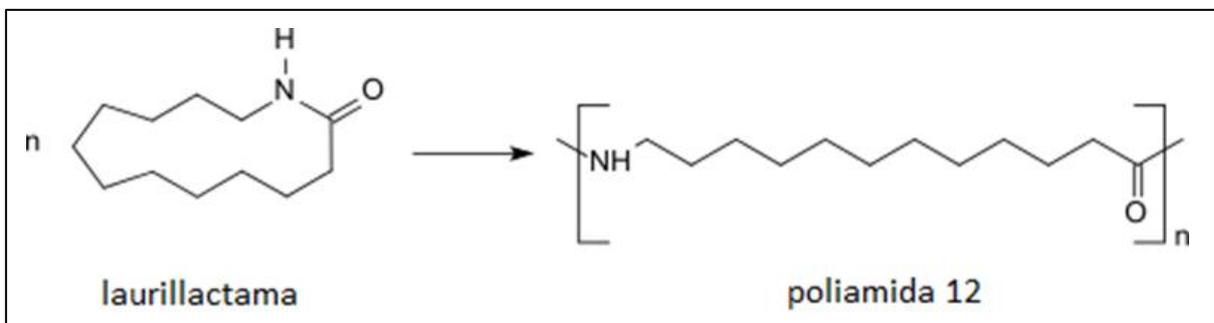


Figura 7 - Ciclo de abertura de anel para formação da poliamida 12

Fonte: Autor, “adaptado de”, Nicholson, 1997.

A reação de polimerização da poliamida 12 é similar à da poliamida 6, porém, mais lenta em virtude da maior estabilidade da cadeia com doze átomos de carbono (SILVA, 2009).

3.2.2 As poliamidas e suas principais propriedades

Embora as poliamidas possuam uma ampla gama de propriedades, todas elas possuem o grupo amida (-CONH-) em sua estrutura. Os grupos amida são grupos polares e afetam significativamente as propriedades do polímero.

O tipo de poliamida é determinado pelo número de átomos de carbono existentes nos monómeros utilizados na sua polimerização. Quando é utilizado apenas um monômero (lactama ou amida cíclica), a poliamida é identificada com um único número, poliamida 6 ou poliamida 12.

Quando forem utilizados dois monômeros no processo de polimerização, a poliamida será identificada utilizando-se dois números, ou seja, poliamida 66 ou poliamida 612.

O primeiro número refere-se ao número de átomos de carbono da diamina utilizada e o segundo número corresponde ao número de átomos de carbono do diácido utilizado (HARPER, 2004).

A presença dos grupos polares amida (-CONH-) facilita a formação de ligações do tipo pontes de hidrogênio, que são formadas entre as carbonilas de uma cadeia e o hidrogênio da ligação amida da outra cadeia e que melhoram a atração entre as cadeias poliméricas, facilitando a sua cristalização e gerando alta resistência mecânica e estabilidade dimensional à poliamida. A presença deste tipo de ligação facilita a permeação de moléculas de água entre as cadeias poliméricas as quais se posicionam nas pontes de hidrogênio e tornam as poliamidas higroscópicas. Os grupos flexíveis de carbonos alifáticos contribuem para uma viscosidade mais baixa no estado fundido facilitando o processamento da poliamida (BRYDSON, 1999; CANEVAROLO, 2010).

Em geral, quanto maior for a concentração de grupos amida, isto é, quanto menor a distância entre grupos (-CONH-), maior serão as seguintes propriedades: (a) densidade; (b) as forças necessárias para separar mecanicamente as moléculas do polímero e, portanto, maior a resistência à tração, rigidez, dureza e resistência à deformação; (c) maior T_m e maior temperatura de deflexão térmica; (d) resistência aos hidrocarbonetos; (e) absorção de água (BRYDSON, 1999).

Além disso, foi observado que as poliamidas, com número par de átomos de carbono entre os grupos amida têm pontos de fusão mais elevados do que aqueles com um número ímpar de átomos de carbono (HARPER, 2004) conforme mostrado na Tabela 4. Estas diferenças devem-se as diferenças na estrutura cristalina dos polímeros com grupos pares e ímpares de metileno (BRYDSON, 1999).

Tabela 4 - Principais propriedades das poliamidas

Principais Propriedades das Poliamidas Comerciais					
Material	Carbonos (C) entre grupos amida (-CONH-)	Densidade (g/cm³)	Absorção de água em 24 horas de imersão (%)	Resistência à Tração (MPa)	Ponto de Fusão (T_m), °C
PA66	6 / 4	1,15	1,50	83	~ 260
PA610	6 / 8	1,08	0,50	62	~ 225
PA612	6 / 10	1,07	0,40	59	~ 227
PA6	5	1,14	1,70	83	~ 220
PA11	10	1,04	0,30	55	~ 190
PA12	11	1,02	0,25	52	~ 180

Fonte: Autor, “adaptado de”, Domingos, 2011; Griehl e Ruestem, 1970; Peterson, 1999; Wiebeck e Harada, 2005.

As poliamidas não são sensíveis a solventes apolares, no entanto, devido a presença de grupos polares na sua estrutura, elas podem ser afetadas por solventes polares, em especial a água. Com isso, a presença de umidade deve ser considerada em qualquer aplicação, pois pode causar mudanças na estrutura dimensional do produto final e afetar suas propriedades mecânicas, particularmente em situações com temperaturas mais elevadas. Antes do seu processamento, a poliamida deve ser submetida a um processo de desumidificação para evitar a hidrólise (HARPER, 2004).

As propriedades mecânicas das poliamidas são afetadas pelo grau de cristalinidade, que por sua vez, pode ser controlado em grande parte pelas condições de processamento. Uma peça resfriada lentamente terá significativamente maior grau de cristalinidade quando comparada a uma peça com pouca espessura de parede resfriada rapidamente, que apresentará menor grau de cristalinidade (HARPER, 2004).

Não somente o grau de cristalinidade pode ser controlado, mas também o tamanho dos cristais e/ou esferulitos. Em uma peça resfriada lentamente, o tamanho dos cristais será maior do que em uma peça resfriada rapidamente.

Em peças moldadas por injeção, a superfície do produto que fica em contato com a superfície do molde apresentará variação no tamanho dos cristais, ou seja, quanto mais afastado da superfície estiver o cristal, maior será o seu tamanho em virtude do maior tempo de resfriamento do mesmo (DOMINGOS, 2011; BISPO, 2008).

Agentes nucleantes podem ser utilizados para gerar cristais e/ou esferulitos menores para atender a necessidade de algumas aplicações. Esta condição gera materiais com maior resistência à tração e mais rígidos, porém com menor alongamento e resistência ao impacto.

O grau de cristalinidade também afeta a absorção de umidade, ou seja, poliamidas com maior grau de cristalinidade são propensas a absorver menos umidade (BISPO 2008).

3.2.3 Principais características e aplicações da poliamida 12 – Vestamid®X7393

Neste trabalho, o material utilizado para as análises de envelhecimento foi a poliamida 12 que apresenta o nome comercial de Vestamid®X7393.

A concentração de grupos de amida é a mais baixa em poliamida 12 em comparação com qualquer outra poliamida comercialmente disponível, e isso determina as propriedades específicas da poliamida 12, Vestamid®X7393 conforme segue:

- a) a absorção de água é a mais baixa de todas as poliamidas comercialmente disponíveis, resultando em propriedades que apresentam pouca variação com a mudança de umidade, e em processo de moldagem as dimensões permanecem praticamente inalteradas;
- b) excepcional resistência ao impacto com ou sem entalhe, tanto em estado moldado quanto em temperaturas abaixo do ponto de congelamento;
- c) excelente resistência a graxas, óleos, combustíveis, fluidos hidráulicos, vários solventes, soluções salinas, etc.;
- d) excepcional resistência a fraturas por deformação, incluindo peças sobre injetadas em processo de moldagem por injeção;
- e) excepcional resistência à abrasão e baixo coeficiente de atrito de deslizamento, em funcionamento a seco contra aço, e outros materiais;
- f) propriedades de amortecimento de vibrações e ruídos;
- g) excelente resistência à fadiga e alta capacidade de processamento.

As principais propriedades físicas, elétricas, mecânicas e térmicas deste material estão no ANEXO B – Ficha Técnica Vestamid® X7393.

3.2.4 Compatibilidade da poliamida 12 com combustíveis

Tradicionalmente a poliamida 12 é o material mais utilizado em âmbito global na fabricação de tubulações de combustível de baixa pressão utilizadas em sistemas de combustível.

Entretanto, o comportamento da poliamida 12 quando em contato com combustíveis varia em função do tempo e temperatura de exposição, bem como, em função do tipo de combustível utilizado. Poucos trabalhos relacionados à compatibilidade da poliamida 12 com combustíveis são encontrados na literatura. A Figura 8 - Quadro dos principais tópicos apresentados no artigo: “Ageing properties of polyamide-12 pipes exposed to fuels with and without ethanol”, Figura 9 e Figura 10 apresentam os detalhes de três trabalhos relacionados ao processo de envelhecimento da poliamida 12, bem como, a Figura 11 e Figura 12 apresentam os detalhes de trabalhos relacionados ao processo de envelhecimento de outras poliamidas. Uma discussão mais detalhada sobre estes trabalhos será apresentada na sequência dos resumos apresentados para cada trabalho.

Poliamida utilizada	Combustível utilizado	Objetivos do artigo	Condições de Teste	Principais resultados
<p>Tubo extrudado de PA12 monocamada com plastificante</p> <p>Tubo extrudado de PA12 multicamada com plastificante</p> <p>Notas: 1 - Construção multicamada, com três camadas, sendo a camada interna e externa de PA12 e a camada intermediária de PVDF.</p> <p>2 – O plastificante utilizado na PA12 foi o benzenosulfonamida (BBSA) e a quantidade era de aproximadamente 10 wt.%.</p>	<p>E0 Puro PREEM SM9570</p> <p>E10 - 10% de etanol 90% de E0 Puro</p> <p>E20 - 20% de etanol 80% de E0 Puro</p> <p>E25 - 25% etanol 75% de E0 Puro</p> <p>E30 - 30% de etanol 70% de E0 Puro</p> <p>E50 - 50% de etanol 50% de E0 Puro</p> <p>E85 - 85% de etanol 15% de E0 Puro</p> <p>Notas: 1 - Para preservar propriedades e compensar a permeabilidade da poliamida, a cada seis semanas o combustível era substituído.</p>	<p>Investigar as propriedades físicas e químicas de tubulações de combustível extrudadas em poliamida 12, nas construções monocamada e multicamada, envelhecidas até 2400h a 110°C.</p> <p>Notas: O contato das tubulações com o combustível a 110°C se dava através da circulação do mesmo na parte interna, enquanto que do lado externo, o contato era apenas com o ar.</p>	<p>As linhas de combustível, tanto monocamadas quanto multicamadas foram conectadas em um sistema real de combustível com combustível circulante a 110°C na parte interna e ar na parte externa das tubulações para simular as condições reais de aplicação e envelhecimento. (circuito fechado para cada tipo de combustível)</p> <p>As variações de volume foram avaliadas em corpos de prova imersos nos combustíveis E0, E25, E50 e E85 a 60°C.</p>	<p>O aumento do nível de etanol no combustível causou o aumento no inchamento das tubulações.</p> <p>A perda de plastificante, a perda de componentes da PA12 (monômeros e oligômeros), o tamanho da zona frágil na superfície de fratura das amostras que passaram por teste de impacto foram maiores nas amostras envelhecidas na presença de etanol.</p> <p>Ensaio de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) mostraram que a massa molar na superfície interna dos tubos foi reduzida devido ao processo de envelhecimento e os tubos tornaram-se mais rígidos, devido a perda de plastificante.</p> <p>O tubo monocamada exposto ao combustível E30 por 2400 horas foi o que ficou mais frágil comparado às amostras expostas aos combustíveis com menor conteúdo de etanol. A maioria dos tubos envelhecidos por 2400h não se apresentaram tão frágeis durante manipulação suave e provavelmente ainda são funcionais para condições estáticas de serviço.</p>

Figura 8 - Quadro dos principais tópicos apresentados no artigo: “Ageing properties of polyamide-12 pipes exposed to fuels with and without ethanol”

Fonte: Autor “adaptado de” Kallio e Hedenqvist, 2008.

Poliamida Utilizada	Combustível Utilizado	Objetivos do artigo	Condições de Teste	Principais resultados
<p>Tubo extrudado de PA12 monocamada com plastificante</p> <p>Tubo extrudado de PA12 multicamada com plastificante</p> <p>Notas: 1 - Construção multicamada, com três camadas, sendo a camada interna e externa de PA12 e a camada intermediária de PVDF.</p> <p>2 – O plastificante utilizado na PA12 foi o benzenosulfonamida (BBSA) e a quantidade era de aproximadamente 10 wt.%.</p>	<p>E0 Puro - 50% de isoctano - 50% de tolueno</p> <p>E25 - 25% etanol - 75% E0 Puro</p> <p>E85 - 85% de etanol - 15% de E0 Puro</p> <p>Notas: 1 - Conteúdo de água no combustível >35mg/kg.</p> <p>2 - Para preservar suas propriedades, a cada seis semanas o combustível era substituído.</p>	<p>Avaliar as condições de permeabilidade da PA12 em tubulações monocamada e multicamada em combustíveis com diferentes concentrações de etanol, submetido ao efeito de várias temperaturas e tempo.</p>	<p>Dois medidores de permeabilidade de vapor fabricados pela empresa “Thwing-Albert” foram modificados criando condições para medição da permeabilidade da PA12 em condições de pressão, fluxo de combustível, temperatura e tempo controlados.</p> <p>Pressão Constante</p> <p>Temperatura: <u>Ciclo A:</u> 60°C por 800h 90°C por 1200h 110°C por 960h 108°C por 360h 90°C por 960h 60°C</p> <p><u>Ciclo B:</u> Tubos aquecidos a 110°C (2°C/min) depois resfriados: 108°C por 360h 90°C por 960h 60°C</p>	<p>A permeabilidade do PA12 em tubos multicamada a 60°C aumentou com o aumento do conteúdo de etanol devido ao efeito do inchamento do tubo após 800h de teste.</p> <p>O aumento do nível e etanol no combustível, de 0 a 85%, nos tubos multicamada a 60°C, contribuiu para que o aumento do fluxo de combustível (tolueno) fosse duas vezes maior o que confirma o efeito de plastificante que o etanol tem nas tubulações de PA12.</p> <p>Os ciclos de temperatura mais elevadas revelaram efeitos irreversíveis, o fluxo do combustível E85 a 60°C depois de um ciclo de teste em alta temperatura com pico de 110°C aumentou. O fluxo de hidrocarbonetos caiu na ausência do etanol, que em grande parte ocorreu devido a perda de plastificante facilitada pelo longo período de exposição a alta temperatura.</p>

Figura 9 - Quadro dos principais tópicos apresentados no artigo: “Effects of ethanol content and temperature on the permeation of fuel through polyamide-12-based pipes”

Fonte: Autor “adaptado de” Kallio e Hedenqvist, 2010.

Poliamida utilizada	Combustível utilizado	Objetivos do artigo	Condições de teste	Principais resultados
<p>Tubo extrudado de PA12 monocamada com plastificante.</p> <p>Notas: 1 – O plastificante utilizado na PA12 foi o benzenosulfonamida (BBSA) e a quantidade era de aproximadamente 10 wt.%.</p>	<p>E0 Puro - 50% de isoctano - 50% de tolueno</p> <p>E10 - 10% etanol - 90% E0 Puro</p> <p>Demais combustíveis seguiram o mesmo critério de mistura. E15, E20, E22, E25, E30, E50 e E80. E22S-600ppm enxofre E50S-600ppm enxofre</p> <p>Notas: 1 - Conteúdo de água no combustível >35mg/kg. 2 – O combustível era trocado frequentemente para compensar as perdas com a permeabilidade do PA12.</p>	<p>Investigar as propriedades mecânicas das tubulações de PA12 após envelhecimento acelerado em um novo método que se aproxime das condições reais de utilização.</p> <p>Notas: O contato das tubulações com o combustível se dava através da circulação do mesmo na parte interna do tubo, enquanto que do lado externo, as tubulações tinham contato apenas com o ar.</p>	<p><u>Método A (Envelhecimento em contato c/ ar.)</u> Tubulações envelhecidas de 24 a 1500h a 80°C, 100°C, 120°C, 130°C e 140°C em forno com ar circulante aquecido.</p> <p><u>Método B (Envelhecimento em contato c/ combustível.)</u> As linhas de combustível foram conectadas a um sistema real de combustível, com combustível circulante a 110°C e acondicionadas em forno de ventilação forçada.</p> <p><u>Método C (Envelhecimento em contato c/ combustível.)</u> As linhas de combustível foram conectadas a um sistema real de combustível, com combustível circulante a 50°C e acondicionadas em forno de ventilação forçada.</p>	<p>Os resultados revelaram o quão prejudicial é o efeito do alto tempo de exposição das tubulações de PA12 a temperatura e ao conteúdo de etanol, (E25/E30 a 110°C) onde a microscopia ótica não revelou evolução em fraturas por ensaio de tração.</p> <p>Mesmo a 50°C uma redução de alongamento menos pronunciada foi observada, entretanto, os combustíveis E0 e E22 não provocaram redução de alongamento nas tubulações mesmo após 26000h de envelhecimento.</p> <p>As mudanças nas propriedades mecânicas observadas neste trabalho foram interpretadas com base nas conclusões de trabalho anterior, (KALLIO; HEDENQVIST, 2008), ou seja, perda de plastificante, bem como componentes da PA12, além de processos de degradação da PA12 em decorrência da exposição prolongada ao etanol e a temperatura.</p>

Figura 10 - Quadro dos principais tópicos apresentados no artigo: “Ageing properties of car fuel-lines; accelerated testing in “close-to-real” service conditions”

Fonte: Autor “adaptado de” Kallio, Nageye e Hedenqvist, 2010.

Poliamida utilizada	Meio utilizado	Objetivos do artigo	Condições de teste	Principais resultados										
<p>Tubo extrudado de PA11 monocamada com plastificante.</p> <p>Notas: 1 – O plastificante utilizado na PA11 foi o N-butil-benzeno-sulfonamida e a quantidade era de 10 a 12 wt.%.</p>	<p>Água proveniente de campo de exploração de petróleo pH=5,5</p> <p>Água desionizada pH=7,0</p>	<p>Investigar a influência da temperatura e do pH da água no processo de envelhecimento de tubulações de poliamida 11 (PA11) em processos de exploração de petróleo.</p>	<p>Amostras da PA 11 foram recortadas dos tubos de poliamida sem envelhecimento (13,0 x 34,5 x 5,50 mm) e montadas em suporte de aço inox.</p> <p>As amostras foram submersas e envelhecidas em duas condições diferentes.</p> <p><u>Condição 1</u> Água desionizada, pH=7,0 Temperatura/Tempo de Imersão</p> <table> <tr> <td>110°C</td> <td>50 dias</td> </tr> <tr> <td>120°C</td> <td>50 dias</td> </tr> <tr> <td>140°C</td> <td>30 dias</td> </tr> </table> <p><u>Condição 2</u> Água proveniente de campo de exploração de petróleo pH=5,5 Temperatura/Tempo de Imersão</p> <table> <tr> <td>120°C</td> <td>50 dias</td> </tr> <tr> <td>140°C</td> <td>30 dias</td> </tr> </table>	110°C	50 dias	120°C	50 dias	140°C	30 dias	120°C	50 dias	140°C	30 dias	<p>A degradação da PA11 através do processo de hidrólise é acelerada pelo aumento da temperatura e diminuição do pH da água, que a curto prazo, compromete a durabilidade da PA11 em ambientes com temperatura superior a 110°C.</p> <p>Ensaio de DSC indicaram a formação de componentes de baixa massa molar (oligômeros) dispersos na matriz polimérica.</p> <p>O processo randômico de cisão de cadeias gerado pela hidrólise contribui para aumentar a temperatura de fusão e a cristalinidade da PA11.</p> <p>Ensaio por difração de raios-x (XRD) também indicam um aumento no grau de cristalinidade da PA11, causado pela hidrólise em altas temperaturas.</p> <p>Com a transição dúctil-frágil da PA11 e densidade abaixo de 1,0 dL g⁻¹, as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram micro trincas na superfície da matriz polimérica que contribuem para aumentar o endurecimento do material e o aumento da propagação das fissuras.</p>
110°C	50 dias													
120°C	50 dias													
140°C	30 dias													
120°C	50 dias													
140°C	30 dias													

Figura 11 - Quadro dos principais tópicos apresentados no artigo: “Ageing of Polyamide 11 used in the manufacturing of flexible piping”

Fonte: Autor “adaptado de” Romão et al., 2009.

Poliamida utilizada	Combustível / Meio utilizado	Objetivos do artigo	Condições de teste	Principais resultados
Poliamida 11, Rilsan® BESNO P20 TL PA11 ARKEMA, injetada na forma de corpos de prova de tração de acordo com a norma ASTM 638 D.	Petróleo com densidade °API 23,5° fornecido pela Petrobras	Investigar a o efeito do envelhecimento em petróleo nas propriedades térmicas e mecânicas da poliamida 11	Os corpos de prova de tração ficaram submersos no petróleo e envelhecidos em duas condições diferentes. <u>Condição 1</u> Temperatura: 90°C Tempo de imersão: 15, 30, 45 e 60 dias. <u>Condição 2</u> Temperatura: 110°C Tempo de imersão: 7, 15 e 30 dias. Notas: 1 – Período de envelhecimento reduzido a 110°C devido à degradação mais acentuada em virtude da temperatura mais elevada. 2 – Sistema de envelhecimento com ausência de O ₂ para favorecer o processo de hidrólise.	Mudança da estrutura cristalina em decorrência da ação do petróleo nas duas condições de temperatura analisadas, 90°C e 110°C. Decréscimo da massa molar proporcional ao tempo de envelhecimento e aumento da polidispersão podem ser atribuídos à cisão das cadeias poliméricas devido ao efeito da hidrólise. Ensaio de tração realizados nos corpos de prova envelhecidos a 90°C mostram aumento da tensão máxima e do módulo de elasticidade que podem ser atribuídos à recristalização de cadeias poliméricas de menor massa molar e perda de plastificante. A 110°C, quanto maior o tempo de envelhecimento maior a fragilização apresentada pela PA11 em decorrência do efeito da hidrólise inviabilizando assim a aplicação deste polímero acima dessa faixa de temperatura.

Figura 12 - Quadro dos principais tópicos da dissertação de mestrado “Efeito do envelhecimento da poliamida 11 em petróleo sobre as propriedades térmicas e mecânicas”

Fonte: Autor “adaptado de” Bispo, 2008.

O trabalho realizado por Kallio e Hedenqvist (2008), apresentado na Figura 8, evidenciou a redução de massa molar na superfície interna das tubulações durante o processo de envelhecimento, bem como, a dissolução parcial desta mesma superfície, além de rápida perda de plastificantes e componentes da poliamida 12 principalmente na presença do etanol.

O inchamento das tubulações também ocorreu em maior grau nas tubulações multicamada, e em concentrações medianas de etanol (E50), bem como, o grau de permeabilidade também foi maior na presença de etanol.

Através de inspeção visual foi possível detectar diferentes formas de zona frágil nos corpos de prova submetidos ao teste de impacto, as quais variaram de acordo com o tempo de envelhecimento e o tipo de combustível utilizado. O tamanho da zona frágil nas tubulações multicamada foi duas vezes menor que nas tubulações monocamada envelhecidas nas mesmas condições no combustível E30 por 2400h, o que sugere que a camada de barreira foi importante para retardar a difusão do etanol através da poliamida 12.

Os tubos se tornaram mais rígidos após o processo de envelhecimento principalmente em decorrência da perda de plastificante e o resultado mais severo foi evidenciado pelo tubo monocamada exposto ao combustível E30 por 2400h, o qual estava mais frágil que amostras envelhecidas em combustível com menor conteúdo de etanol.

O trabalho realizado por Kallio e Hedenqvist (2010), apresentado na Figura 9 evidenciou que devido ao efeito de inchamento das tubulações de poliamida 12 na presença de etanol houve aumento da permeabilidade das tubulações verificada através do nível de emissões de hidrocarbonetos.

O fluxo de tolueno na tubulação multicamada a 60°C foi aumentado em duas vezes quando o nível de etanol no combustível cresceu de 0 a 85% em volume. Esta condição confirma o forte efeito de plastificante que o etanol tem na poliamida 12 e os efeitos irreversíveis que esta condição apresenta quando submetida a altas temperaturas.

O fluxo do combustível E85 a 60°C aumentou depois de ciclos de alta temperatura com picos de 110°C, por outro lado o fluxo de hidrocarbonetos, ou seja, a permeabilidade da poliamida 12, na ausência de etanol diminuiu o que justifica pela perda de plastificante potencializada pela exposição em longo prazo a altas temperaturas.

O trabalho realizado por Kallio, Nageye e Hedenqvist (2010) apresentado na Figura 10 confirma o quão prejudicial é o efeito do alto tempo de exposição das tubulações de PA12 à temperatura e ao conteúdo de etanol, tanto que o próprio autor referênciava outro trabalho dele, Kallio e Hedenqvist (2008), devido às similaridades dos resultados apresentados pelos trabalhos, vide Figura 9. Entretanto vale destacar que neste trabalho observou-se através da

microscopia ótica nas amostras submetidas ao E25/E30 a 110°C a ausência de fraturas nos ensaios de tração. E mesmo a 50°C uma redução de alongamento menos pronunciada foi observada conforme esperado, mas de forma mais amena.

Os trabalhos realizados por Romão et al., (2009), bem como, Bispo, (2008) apresentados na Figura 11 e Figura 12 retratam o processo de envelhecimento da poliamida 11 (PA11) no mesmo tipo de aplicação, ou seja, como um dos componentes utilizados em tubulações para condução de petróleo no processo de extração do mesmo em águas profundas.

Os resultados apresentados nos dois trabalhos são similares e indicam degradação da PA11 através do processo de hidrólise acelerada pelo aumento da temperatura, formação de componentes de baixa massa molar dispersos na matriz polimérica, cisão de cadeias gerada pelo processo de hidrólise, bem como alterações na cristalinidade da PA11 também gerados pelos processos de hidrólise em altas temperaturas.

3.2.5 Compatibilidade da poliamida 12 com biodiesel

A busca por combustíveis renováveis e biodegradáveis que contribuam de forma efetiva para a redução de poluentes através da redução no nível de emissões gerado pelos gases dos motores a combustão interna já foi iniciada a bastante tempo, bem como, a utilização de óleos vegetais ou combustíveis provenientes da biomassa nestes motores. O alemão Dr. Rudolf Diesel foi o pioneiro neste trabalho (DEMIRBAS, 2009).

Atualmente, o biodiesel figura como principal alternativa de combustível renovável, biodegradável e que atende a esta demanda crescente da sociedade e do mercado em escala global. Por outro lado, a variedade de matérias-primas disponíveis para sua fabricação faz com que suas propriedades variem de acordo com o material utilizado em sua produção e, com isso, as formas de agressão ao sistema de combustível do veículo também são afetadas (DEMIRBAS, 2007).

Adicionalmente, as condições de armazenamento do biodiesel têm fundamental influencia em suas propriedades enquanto combustível, pois o contato com o oxigênio e a luz gera a oxidação e com isso inicia-se o processo de degradação do combustível. Paralelamente a esta situação, de acordo com a ANP, o biodiesel brasileiro tem validade de 30 dias após sua data de fabricação e se não consumido neste período precisa ser reavaliado em laboratório credenciado pela própria ANP para que, sua validade enquanto combustível seja confirmada (YAAKOB et al., 2014).

Diante das influências já conhecidas que os combustíveis atuais exercem nas propriedades mecânicas da poliamida 12, bem como, levando em conta o potencial de agressividade do biodiesel e suas misturas aos sistemas de combustível de veículos e motores, predominantemente produzidos em poliamida 12, faz-se necessário entender com maior profundidade este tema, o qual será abordado neste trabalho.

4 MATERIAS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados, bem como, as condições de obtenção das amostras e as condições detalhadas dos processos de envelhecimento utilizados na fase experimental serão apresentadas na sequência.

4.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram:

- a) Poliamida 12 – Vestamid® X7393 Plasticized – Nylon 12: fabricado pela Evonik Corporation;
- b) Biodiesel B100: fornecido pela BSBIOS Indústria e Comércio de Biodiesel Sul Brasil S/A;
- c) Diesel de Petróleo - Shell Evolux Diesel S10 (Diesel com 10 ppm de enxofre): adquirido no mercado local sempre no mesmo posto de combustível, com bandeira da SHELL e de fabricação da Raízen Combustíveis S.A.

O biodiesel B100 foi doado pelo fabricante e a poliamida 12 foi doada pela VOSS Automotive Ltda. A Tabela 5 apresenta algumas informações técnicas dos materiais.

Tabela 5 - Informações técnicas dos materiais

	Poliamida 12 – Vestamid® X7393
Densidade / g/cm ³	1,02
Ponto de Fusão / °C	173
Resistência à Tração / MPa (no escoamento)	31
Alongamento na Ruptura (%)	≥ 50
Fornecedor	Evonik
	Biodiesel B100
Massa Específica a 20°C / kg/m ³	850 – 900
Teor de Água / mg/kg	Máximo 350
Índice de Acidez / mg/g	Máximo 0,50
Estabilidade a Oxidação a 110°C / horas	Mínimo 6
Fornecedor	BSBIOS
	Shell Evolux Diesel B5 S10
Densidade / g/cm ³	0,84
Ponto de Fluidez / ° C	≤ 6
Temperatura de Auto-Ignição / ° C	225
Ponto de Fulgor / °C	38
Fornecedor	Raízen Combustíveis S.A

Fonte: Autor, “adaptado de” BSBios, 2014; Evonik, 2014 e Raizen Combustíveis Ltda, 2012.

4.2 Métodos

Os equipamentos utilizados em toda a fase de testes pertencem a três entidades diferentes, são elas o Laboratório de Materiais Poliméricos do Centro Universitário da FEI, o Departamento de Engenharia Experimental da General Motors do Brasil e o Departamento de Qualidade Assegurada da VOSS Automotive Ltda.

4.2.1 Obtenção dos combustíveis utilizados

Três diferentes combustíveis foram utilizados neste trabalho e estão apresentados na Tabela 6. Os combustíveis B5 e B100 foram utilizados na condição na qual foram adquiridos. Diante do fato que o mercado brasileiro não possui diferentes frações de biodiesel em escala

comercial, para obtenção do B50 foi necessário misturar os combustíveis B5 e B100 na proporção apresentada na tabela 6.

Tabela 6 - Composição dos combustíveis utilizados

Combustível	Composição do Combustível
Biodiesel B5 - Shell Evolux Diesel S10	100% B5 S10 padrão de mercado
Biodiesel B50	50% biodiesel B5 e 50% biodiesel B100
Biodiesel B100 – BSBios	100% Puro

Fonte: Autor

Adicionalmente, conforme resolução da Agência Nacional do Petróleo, ANP N° 14, de 11/5/2012, publicada no Diário Oficial da União em 18/05/2012, a qual define a especificação do biodiesel para o mercado brasileiro, existem parâmetros que precisam ser observados para que o biodiesel possa ser utilizado, seja em aplicações veiculares ou experimentais.

De acordo com a resolução da ANP supracitada o biodiesel tem validade de 30 dias a partir da data de fabricação. Após este período, as características indicadas na tabela 7 devem ser verificadas pelo fabricante ou laboratório credenciado pela ANP para assegurar que o combustível possa ser utilizado por mais um período de 30 dias.

Tabela 7 - Características para verificar a validade do biodiesel - B100

	Biodiesel B100 – BSBios
Massa Específica a 20°C / kg/m ³	850 – 900
Teor de Água / mg/kg	Máximo 350
Índice de Acidez / mg/g	Máximo 0,50
Estabilidade à Oxidação a 110°C / horas	Mínimo 6

Fonte: Autor, “adaptado de” BSBios, 2014.

Em função disso, o biodiesel utilizado foi periodicamente avaliado pelo próprio fabricante e manteve-se dentro das especificações da Resolução ANP N° 14, de 11/5/2012 durante todo o período de envelhecimento da poliamida 12.

4.2.2 Injeção dos corpos de prova

Tradicionalmente a poliamida, independentemente do tipo, requer desumidificação prévia ao processo de injeção. Entretanto, neste caso, a poliamida 12 – Vestamid® X7393 foi fornecida em embalagem hermeticamente fechada, com isso, não houve necessidade de desumidificação do material.

Os corpos de prova para realização dos ensaios de caracterização mecânica e térmica foram obtidos através do processo de injeção, utilizando a Injetora Battenfeld HM 60/350, com diâmetro de rosca de 35 mm e L/D de 22. A

Tabela 8 mostra as condições de processo utilizadas na injetora.

Tabela 8 - Condições de processamento dos corpos de prova na injetora

Condições de Processamento da Máquina Injetora	
Pressão de injeção (bar)	950
Pressão de dosagem (bar)	20
Pressão de recalque (bar)	760
Tempo de recalque (s)	11
Temperatura máxima do cilindro (°C)	350
Temperatura do bico – Zona 01 (°C)	273
Temperatura das zonas 1 a 3 no cilindro (°C)	273 – 270 – 250
Temperatura do molde (°C)	70
Vazão (cm ³ /seg)	100
Velocidade de Dosagem (mm/s)	150
Tempo de residência - resfriamento dentro do molde (s)	21

Fonte: Autor

4.2.3 Envelhecimento dos corpos de prova

Os corpos de prova para realização dos ensaios de caracterização mecânica e térmica foram envelhecidos em três diferentes tipos de combustível, B5, B50 e B100, nas seguintes condições:

- a) temperatura: 23°C e 100°C;
- b) tempos de envelhecimento: 1000, 3000 e 5000 horas.

4.2.3.1 Processo de envelhecimento a temperatura ambiente

Os corpos de prova foram acondicionados em recipientes de vidro, com capacidade de 2,5 litros, revestidos de papel alumínio para evitar a exposição a luz, conforme mostrado na figura 13. Foram envelhecidos totalmente submersos nos três tipos de combustível utilizados. Periodicamente o nível de combustível nos recipientes de vidro era verificado e, quando necessário, mais combustível era adicionado para assegurar uma condição de envelhecimento uniforme dos corpos de prova devido à evaporação do biodiesel.



Figura 13 - Recipientes para envelhecimento dos corpos de prova

Fonte: Autor

Para todas as composições de teste e em todas as condições de envelhecimento foram utilizados 45 corpos de prova para teste de tração e 60 corpos de prova para testes de impacto.

4.2.3.2 Processo de envelhecimento a 100°C

O critério de acondicionamento dos corpos de prova e da reposição de combustível, quando necessário, foi o mesmo considerado anteriormente para o processo de envelhecimento a temperatura ambiente, entretanto, por questões de disponibilidade de equipamento e espaço físico dentro das estufas, foi necessário utilizar duas estufas de ar circulante para que as três fases de envelhecimento a 100°C fossem realizadas integralmente.

4.2.4 Caracterização das propriedades dos combustíveis no processo de envelhecimento

A degradação oxidativa do biodiesel durante o transporte e armazenamento causa a deterioração das propriedades físicas do combustível deixando-o instável e sem condições de uso. A reação do biodiesel com o oxigênio, ou seja, degradação oxidativa, é acelerada pela temperatura elevada, contato com superfícies metálicas, exposição a luz do sol, além do contato com o ar e presença de impurezas de metais compostos no ambiente onde o mesmo vier a ser utilizado ou armazenado (THOMPSON et al., 2013).

Em função da susceptibilidade ao envelhecimento através do processo de oxidação, que é característica do biodiesel, independentemente do tipo de matéria-prima que venha a ser utilizada na sua produção, medidas de contenção foram tomadas para que durante o processo de envelhecimento os combustíveis utilizados preservassem as suas características de utilização e, acima de tudo, preservassem a condição de combustível não se tornando um agente de ataque à poliamida 12.

Desta forma, além da certificação periódica do biodiesel realizada a cada 30 dias pelo fabricante, os combustíveis utilizados nos processos experimentais de envelhecimento foram substituídos periodicamente mantendo as mesmas condições e proporções citadas na Tabela 6 - Composição dos combustíveis utilizados.

A tabela 9 apresenta a frequência na qual os combustíveis foram substituídos durante as fases de envelhecimento da poliamida 12.

Tabela 9 - Trocas de combustível ao longo do processo de envelhecimento da poliamida 12

Trocas de Combustível – B5, B50 e B100					
Início do Teste	29/11/2013	Quantidade de dias		Quantidade de horas	
		Por Período	Acumulada	Por Período	Acumulada
1ª Troca	25/01/2014	57	57	1368	1368
2ª Troca	21/03/2014	55	112	1320	2688
3ª Troca	17/05/2014	57	169	1368	4056
4ª Troca	19/07/2014	63	232	1512	5568

Fonte: Autor

4.2.5 Caracterização das propriedades mecânicas da poliamida 12

As propriedades mecânicas da poliamida 12 foram avaliadas através de ensaios de tração e ensaios de impacto.

4.2.5.1 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados utilizando-se a Máquina Universal de ensaios Instron 5567 conforme norma ASTM D-638. Foram utilizados entre 10 e 15 corpos de prova para cada condição avaliada. A célula de carga utilizada foi a de 5 kN, velocidade de 50 mm/min e extensômetro de 500 mm.

4.2.5.2 Ensaio de impacto charpy

Os ensaios de impacto foram realizados conforme a norma ASTM D 6110-08 e com pêndulo de 15 J no equipamento EMIC – AIC/NO 5378/NS 082. Foram utilizados entre 10 e 15 corpos de prova para cada condição de envelhecimento testada com entalhe do tipo A (em V e 2 mm de profundidade) realizado em entalhador motorizado para polímeros TMI Notching Cutter – modelo 22-05.

Os testes de impacto foram realizados em duas condições de temperatura, ou seja, a temperatura ambiente $23 \pm 2^\circ \text{C}$ e a $-40 \pm 3^\circ \text{C}$ diante da condição estabelecida na Norma DIN 73.378 que regula as condições de teste para aplicação da poliamida 12 em tubulações para condução de combustível em veículos e motores.

O resfriamento a -40°C de todos os corpos de prova, de todas as fases de teste de envelhecimento foi feito no freezer INDREL – CPH 35 por um período de uma hora e posteriormente eram testadas.

Tanto o freezer quanto a máquina de teste de impacto fazem parte dos equipamentos do Laboratório de Qualidade Assegurada da VOSS Automotive Ltda onde os testes foram realizados.

4.2.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas num Espectrofotômetro FT-IR Nicolet 6700 modelo Magna 560 pertencente ao Centro Universitário do FEI. O espectro foi obtido no modo ATR e consistiu de um acúmulo de 64 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} . Foram utilizados corpos de prova de ensaios de resistência ao impacto da PA12 envelhecidos, a fim de avaliar possíveis modificações estruturais ocorridas na superfície do corpo de prova.

4.2.7 Difração de Raios X (DRX)

Análises de Difração de Raios X foram realizadas em um aparelho XRD-6000 Shimadzu. Foram utilizados corpos de prova de ensaios de resistência ao impacto da PA12 envelhecidos, a fim de avaliar a porcentagem de cristalinidade da superfície das amostras de PA12 envelhecidas em diferentes condições. As condições de ensaio estabelecidas foram fonte de radiação $K\alpha$ do cobre (comprimento de onda de $1,54 \text{ \AA}$), ângulo 2θ variando de 10 a 35° , com passo de $0,02^\circ$; voltagem de 30 kV , corrente de 30 mA . Foi realizado um ensaio para cada composição de amostras de PA12.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados e discussões das análises de FTIR, de DRX e da caracterização das propriedades mecânicas das amostras de PA12 sem envelhecimento e envelhecidas em B5, B50 e B100 variando-se o tempo e a temperatura de envelhecimento.

5.1 Análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas com o objetivo de verificar possíveis mudanças estruturais que ocorreram durante o envelhecimento da PA12 nos três combustíveis analisados. A Figura 14 apresenta os espectros de FTIR da amostra de PA12 sem envelhecimento e das amostras de PA12 envelhecidas em B5 após 5000 horas nas duas temperaturas de envelhecimento (23°C e 100°C). Optou-se por apresentar somente um tempo de exposição (5000 horas) para facilitar a visualização.

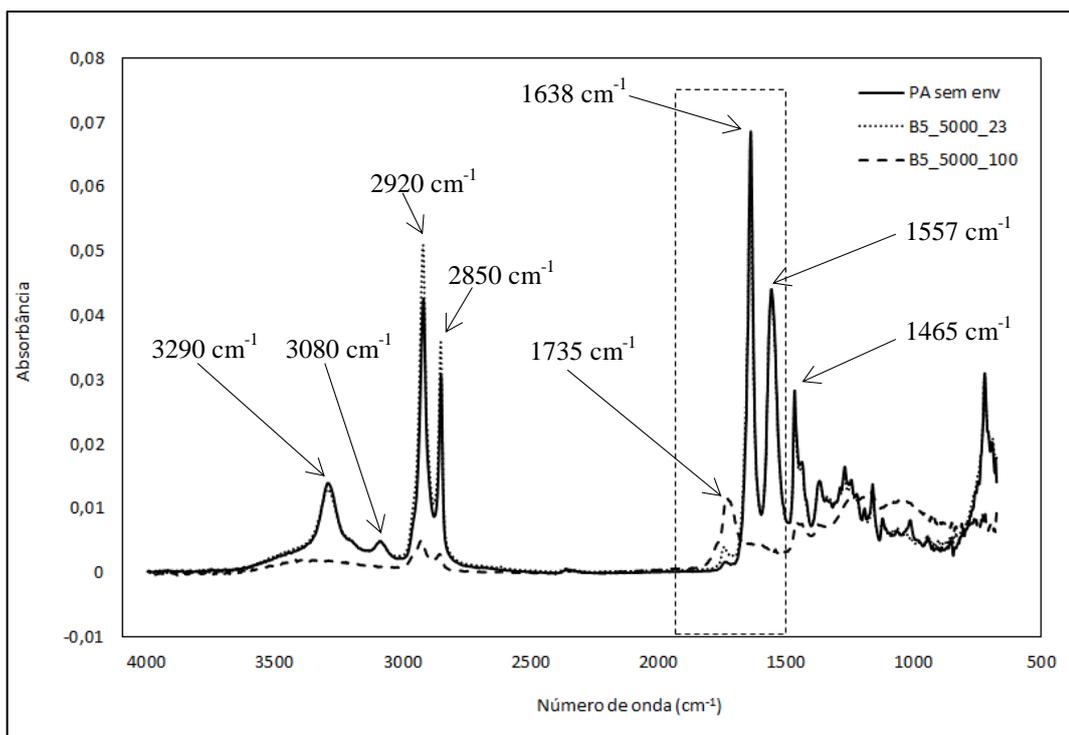


Figura 14 - Espectros de FTIR da amostra de PA12 sem envelhecimento e das amostras de PA12 envelhecidas em B5 após 5000 horas nas duas temperaturas de envelhecimento (23°C e 100°C).

Fonte: Autor

Nestes espectros é possível observar os principais picos característicos da PA12: 1638 cm^{-1} (C=O, amida I – simétrica), 1557 cm^{-1} (C=O, amida II – assimétrica), 3080 e 3290 cm^{-1} (deformações axiais N-H), 1465 cm^{-1} (deformação angular de CH_2) 2850 e 2920 cm^{-1} (deformações axiais assimétricas e simétricas de CH_2) (BAENA et al., 2012; KALLIO, HEDENQVIST, 2008). Para os três combustíveis analisados, observou-se nos espectros o aparecimento e aumento de intensidade de um pico característico em 1735 cm^{-1} com o aumento do tempo de envelhecimento. Observou-se também uma diminuição de intensidade dos picos característicos de 1638 e 1557 cm^{-1} . A região de 1800 a 1500 cm^{-1} foi ampliada e está apresentada na Figura 15.

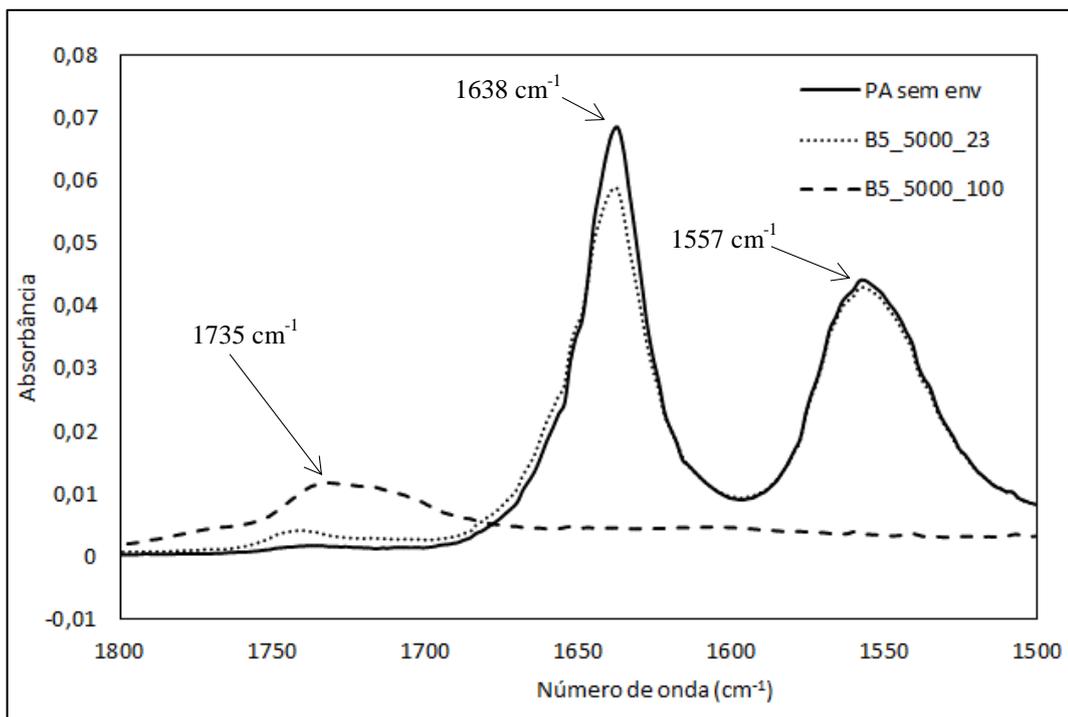


Figura 15 - Espectros de FTIR (1800 a 1500 cm^{-1}) da amostra de PA12 sem envelhecimento e das amostras de PA12 envelhecidas em B5 após 5000 horas nas duas temperaturas de envelhecimento (23°C e 100°C).

Fonte: Autor

Uma análise quantitativa do aumento do pico característico em 1735 cm^{-1} com o aumento do tempo de envelhecimento foi realizada considerando o pico 2920 cm^{-1} como referência uma vez que este não sofre influência da degradação. A Figura 16 apresenta a razão de absorbância entre o pico 1735 cm^{-1} e o pico 2920 cm^{-1} em função do tempo de envelhecimento para os três combustíveis utilizados, nas duas temperaturas de envelhecimento.

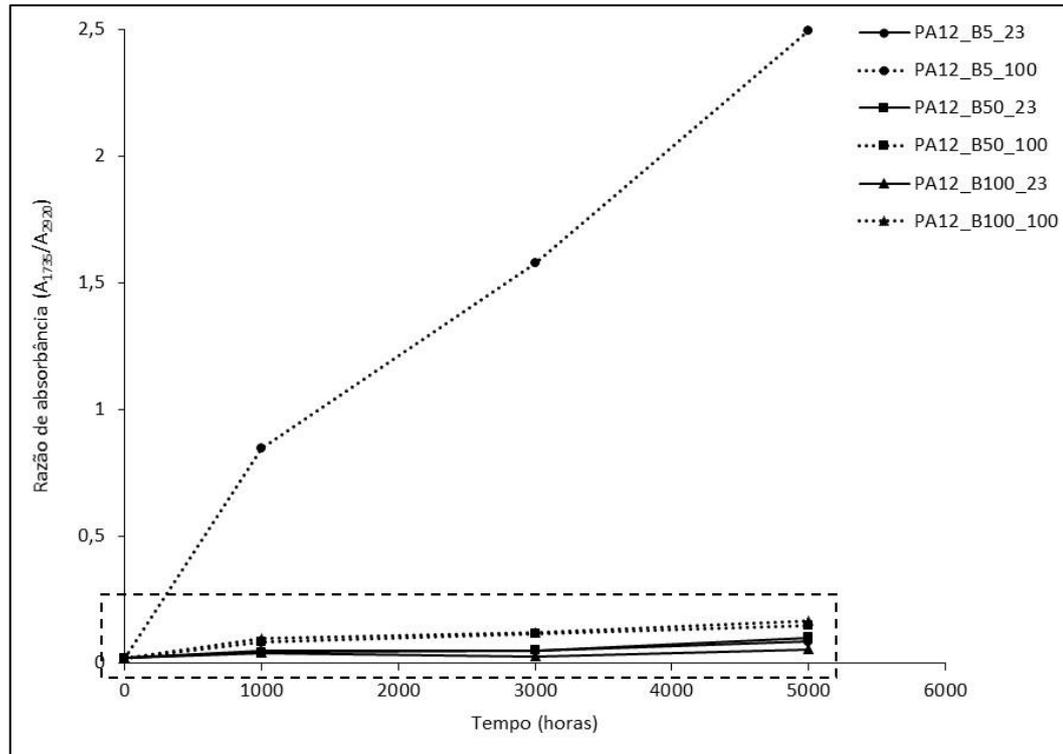


Figura 16 - Razão de absorvância (A_{1735}/A_{2920}) em função do tempo de envelhecimento para as amostras de PA12 envelhecidas em B5, B50 e B100 nas duas temperaturas de envelhecimento (23°C e 100°C).

Fonte: Autor

A Figura 17 apresenta uma ampliação da região marcada na Figura 16 para facilitar a visualização.

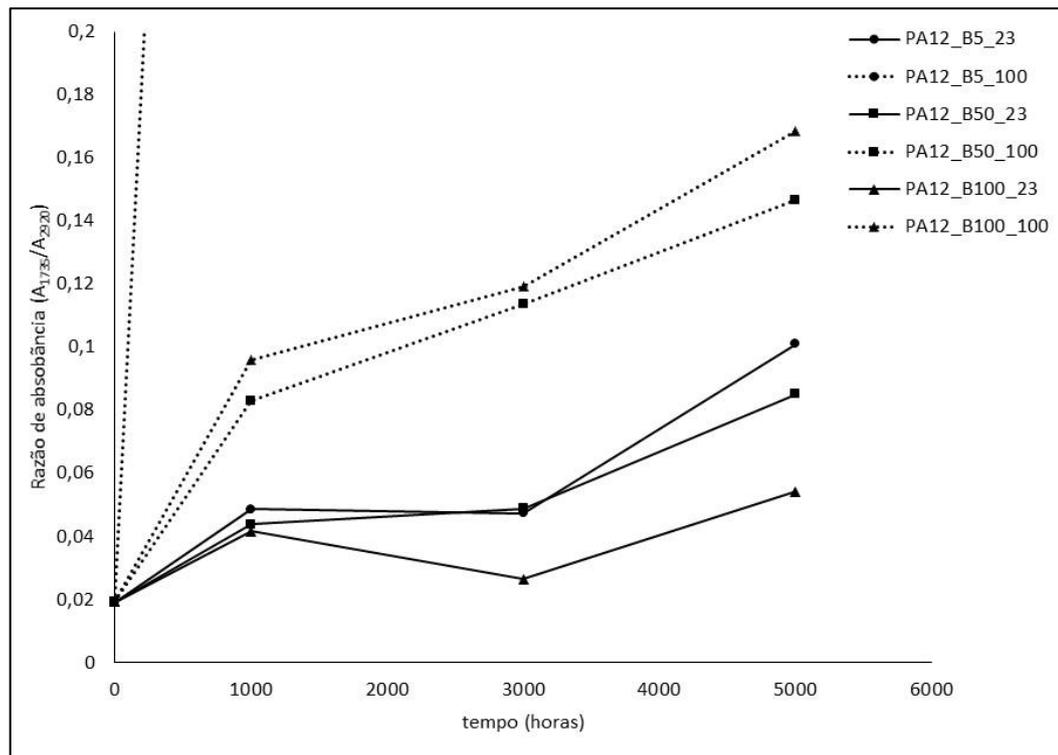


Figura 17 - Razão de absorvância (A_{1735}/A_{2920}) em função do tempo de envelhecimento para as amostras de PA12 envelhecidas em B5, B50 e B100 nas duas temperaturas de envelhecimento (23°C e 100°C).

Fonte: autor

Observa-se o aumento do pico característico 1735 cm^{-1} com o aumento do tempo de envelhecimento e este aumento ocorre com maior intensidade nos envelhecimentos ocorridos a 100°C . A amostra de PA12 envelhecida em B5 a 100°C apresentou uma razão de absorvância consideravelmente maior que as outras condições. No caso do envelhecimento ocorrido em temperatura ambiente, a 23°C , observa-se que o aumento ocorre com menor intensidade. O combustível B5 novamente apresenta o maior aumento.

Uma análise quantitativa do decréscimo de intensidade dos picos característicos em 1638 e 1557 cm^{-1} com o aumento do tempo de envelhecimento foi realizada considerando também o pico 2920 cm^{-1} como referência. Os resultados estão apresentados na Figura 18 e na Figura 19.

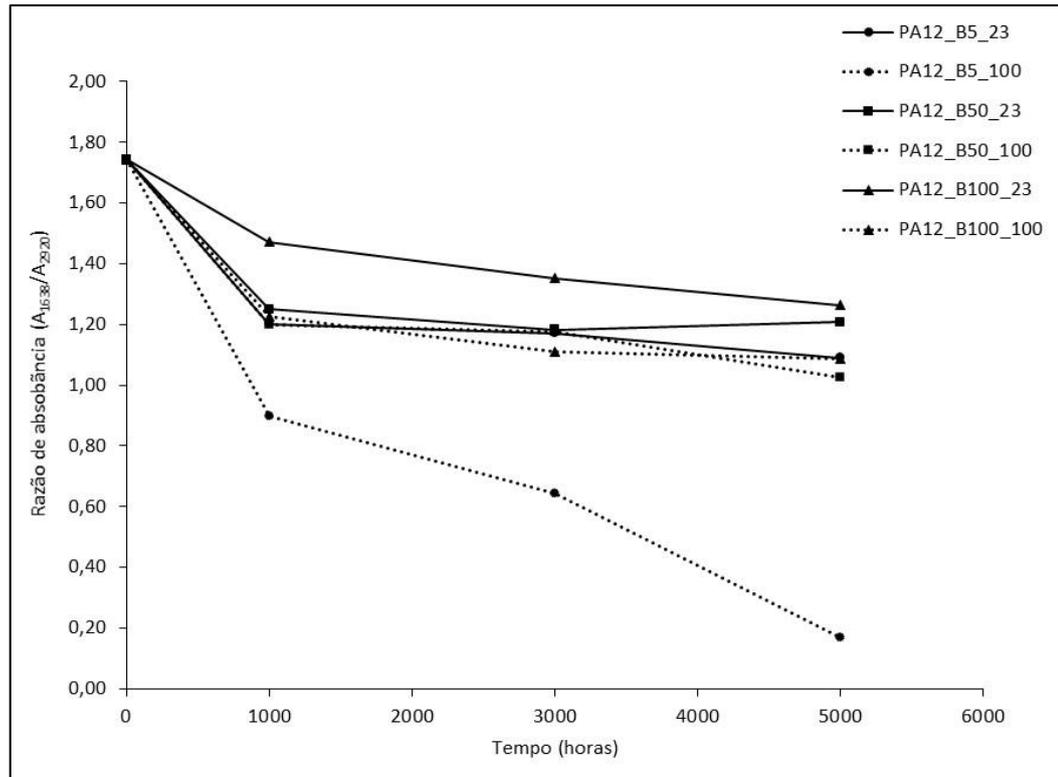


Figura 18 - Razão de absorvância (A_{1638}/A_{2920}) em função do tempo de envelhecimento para as amostras de PA12 envelhecidas em B5, B50 e B100 nas duas temperaturas de envelhecimento (23°C e 100°C).

Fonte: Autor

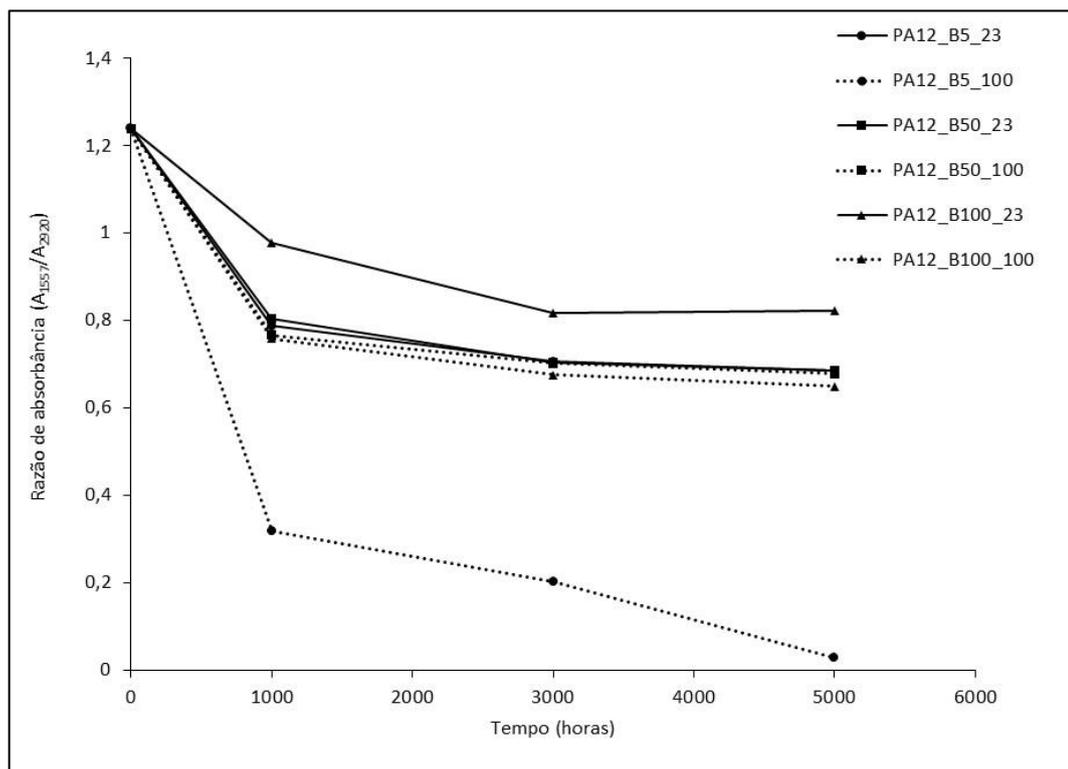


Figura 19 - Razão de absorvância (A_{1557}/A_{2920}) em função do tempo de envelhecimento para as amostras de PA12 envelhecidas em B5, B50 e B100 nas duas temperaturas de envelhecimento (23°C e 100°C).

Fonte: Autor

Observa-se o decréscimo dos picos característicos 1638 e 1557 cm^{-1} com o aumento do tempo de envelhecimento, sendo que este decréscimo ocorreu com maior intensidade para a amostra de PA12 envelhecida em B5 a 100°C .

De acordo com Dong e Gijsman (2010), durante a termo-oxidação da PA6, compostos de carbonila como as cetonas podem ser formados. Estes produtos podem oxidar-se e resultar em ácidos carboxílicos e outros compostos contendo carbonila. Os compostos contendo carbonila apresentam bandas de absorção nos espectros de infra-vermelho na região de 1710 a 1760 cm^{-1} (cetonas em 1715 cm^{-1} , aldeídos em 1725 cm^{-1} , ácidos carboxílicos alifáticos em 1750 cm^{-1} e ésteres em 1735 cm^{-1}). Os autores observaram o aparecimento e o aumento da intensidade de uma banda nesta região com o aumento da temperatura de envelhecimento. Gonçalves, Poulsen e Ogilby (2007), através de ensaios de envelhecimento da PA66 em água em diferentes temperaturas, observaram o aparecimento e o aumento da intensidade de uma banda na região de 1710 a 1760 cm^{-1} com o aumento da temperatura de envelhecimento, indicando que a degradação da PA66 em água é similar a termo-oxidação. Os autores também observaram a diminuição das bandas 1638 e 1557 cm^{-1} , conforme observadas neste trabalho. Segundo os autores, o decréscimo de intensidade destas bandas está relacionado com o “consumo” dos grupos funcionais relativos a estas bandas durante os processos de degradação.

Kallio e Hedenqvist (2008) também observaram o aparecimento e o aumento da banda de absorção na região de 1710 a 1760 cm^{-1} com o tempo de envelhecimento da PA12 imersa em gasolina contendo ou não adição de etanol. A diminuição das bandas de absorção em 1638 e 1557 cm^{-1} também foi observada. Estes autores relacionam este comportamento com o processo de degradação termo oxidativa sofrida pela PA12 durante os ensaios.

Portanto, os resultados obtidos sugerem que provavelmente a PA12 imersa nos diferentes combustíveis sofreu degradação termo-oxidativa. Esta degradação foi acelerada pelo aumento da temperatura de envelhecimento e apresentou-se com maior intensidade nas amostras de PA12 envelhecidas em B5.

5.2 Análises de Difração de Raios X (DRX)

A Figura 20, Figura 21 e Figura 22 apresentam os difratogramas de raios X da PA12 envelhecidas em B5, B50 e B100, respectivamente, variando-se o tempo e a temperatura de envelhecimento.

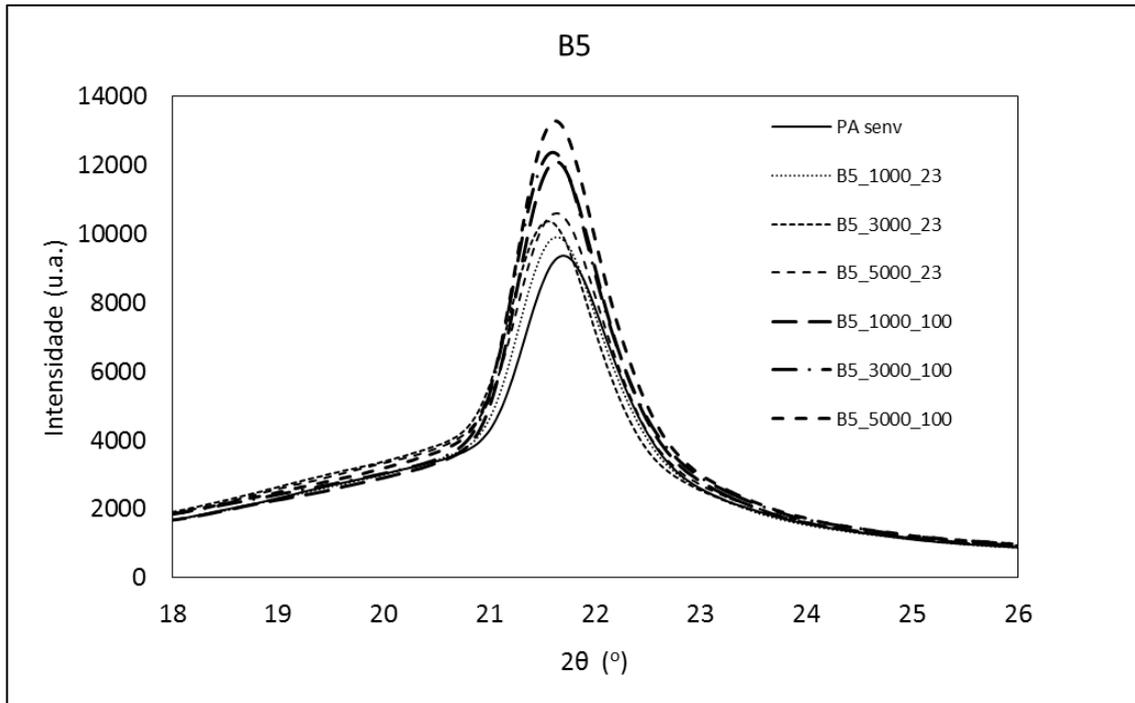


Figura 20 - Difratoformas de raios X das amostras de PA12 envelhecidas em B5.

Fonte: Autor

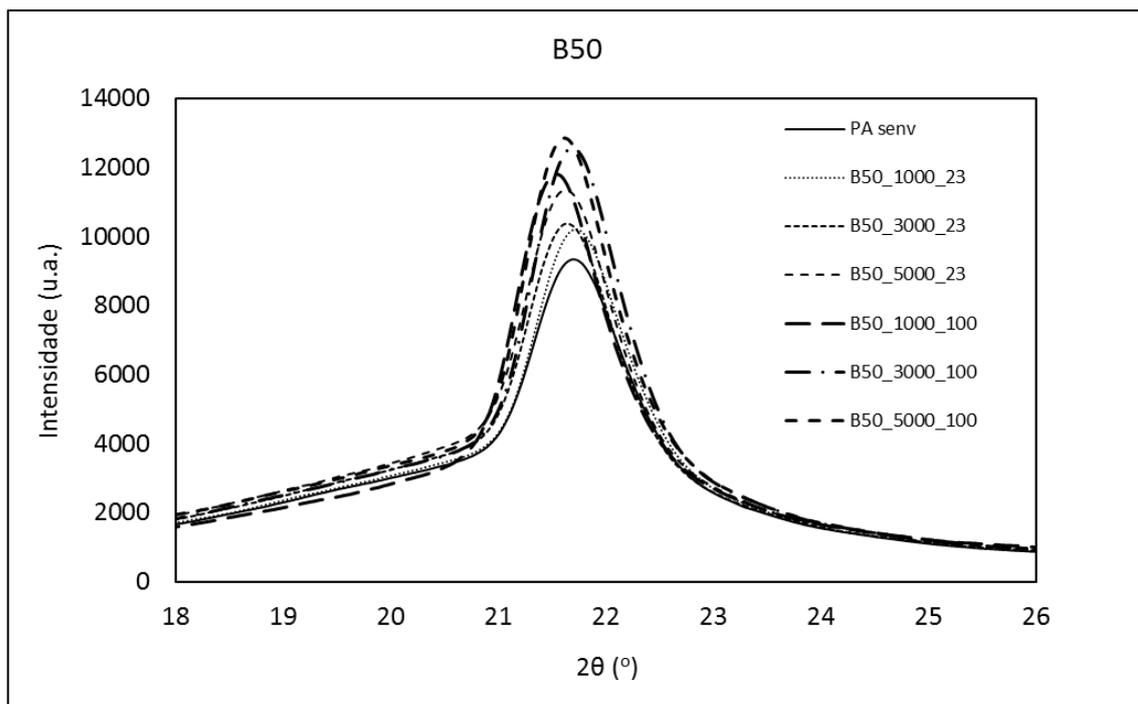


Figura 21 - Difratoformas de raios X das amostras de PA12 envelhecidas em B50

Fonte: Autor

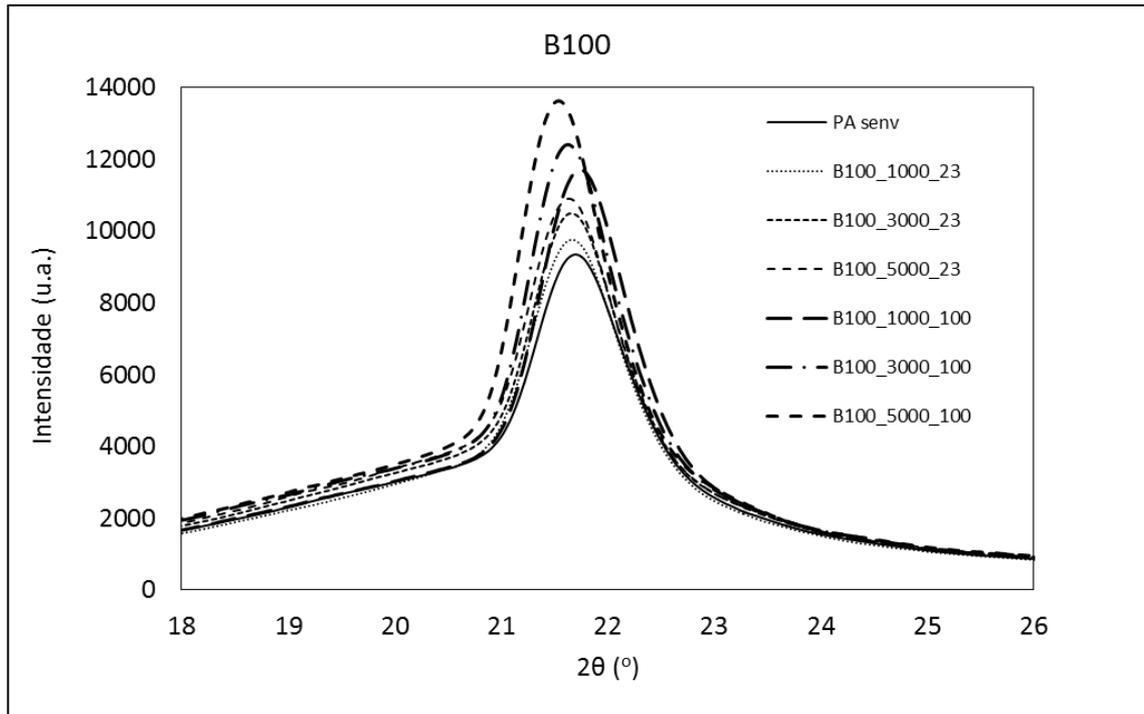


Figura 22 - Difratoformas de raios X das amostras de PA12 envelhecidas em B100.

Fonte: Autor

Pode-se observar que tanto a amostra de PA12 sem envelhecimento quanto as amostras envelhecidas apresentam um pico característico em aproximadamente $2\theta = 21,5^\circ$. De acordo com a literatura, este pico característico é relativo aos cristais com forma γ . Estes cristais apresentam um arranjo paralelo de cadeia com as pontes de hidrogênio posicionadas fora do plano zig-zag dos grupos de metileno, resultando numa célula unitária mais curta em comparação com os cristais de forma α (SANDLER et al., 2004; LIU, WU, 2002; REICHERT et al., 1998).

A Tabela 10 apresenta os valores das porcentagens de cristalinidade obtidas a partir destes difratogramas.

Tabela 10 - Porcentagens de cristalinidade da PA12 obtidas através de análises de DRX

Combustível	Temperatura de envelhecimento (°C)	Tempo de envelhecimento (h)	Cristalinidade (%)
PA12 sem envelhecimento	-	-	14,3
B5	23	1000	14,5
		3000	14,7
		5000	14,7
	100	1000	16,5
		3000	17,5
		5000	18,1
B50	23	1000	14,4
		3000	15,2
		5000	15,4
	100	1000	15,6
		3000	16,8
		5000	17,0
B100	23	1000	14,4
		3000	14,6
		5000	15,5
	100	1000	15,8
		3000	16,3
		5000	17,0

Fonte: Autor

Pode-se observar que a cristalinidade das amostras de PA12 envelhecidas em temperatura ambiente, a 23°C, nos diferentes combustíveis não apresentaram alterações significativas. Já amostras de PA12 envelhecidas a 100°C nos três combustíveis analisados apresentaram uma tendência de ligeiro aumento da cristalinidade com o aumento do tempo de envelhecimento. Este fato pode estar relacionado com a degradação sofrida pelo material principalmente a 100°C. Esta degradação resulta numa diminuição de massa molar do material, que poderia facilitar a cristalização deste numa temperatura acima de sua T_g (neste caso 100°C).

Romão et al. (2009), através de ensaios de envelhecimento de PA11 imersa em água com diferentes Phs, observaram que a degradação por hidrólise diminuiu a massa molar da

PA12, e aumentou a taxa de cristalização desta em função do tempo de envelhecimento, resultando num aumento da temperatura de fusão e da porcentagem de cristalinidade da PA12. Este comportamento foi acelerado com o aumento da temperatura. Bispo (2008) observou este comportamento em ensaios de envelhecimento de PA11 imersa em petróleo. Kallio, Nageye e Hedenqvist (2010) também observaram aumento de cristalinidade em tubos de PA12 envelhecidos em etanol e relacionaram este aumento com a possível cristalização de moléculas de menor massa molar e também a processos de recristalização.

5.3 Caracterização das propriedades mecânicas da poliamida 12

As propriedades mecânicas da poliamida 12 foram avaliadas através dos ensaios de tração e impacto. Os resultados encontram-se apresentados em tabelas no APÊNDICE C – Ensaio de Tração, APÊNDICE D – Ensaio de Impacto a 23°C e APÊNDICE E – Ensaio de Impacto a -40°C. No texto serão apresentados na forma de gráficos.

As diferenças significativas observadas nas propriedades mecânicas da PA12 envelhecidas foram avaliadas através de análises estatísticas de variância (ANOVA fator duplo com repetição), adotando um nível de significância p (t-student) de 0,05 ou 5%. Duas análises foram realizadas. Na primeira análise, foi avaliada a influência do tempo de envelhecimento, da temperatura de envelhecimento e suas interações nas propriedades mecânicas da PA12 observados para cada combustível separadamente. Na segunda análise, foi avaliada a influência do tipo de combustível, da temperatura de envelhecimento e suas interações nas propriedades mecânicas da PA12 observados para cada tempo de envelhecimento separadamente.

5.3.1 Ensaio de tração

As propriedades mecânicas obtidas através dos ensaios de tração foram: resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade.

5.3.1.1 Resistência à tração na ruptura

A Figura 23 e Figura 24 apresentam a resistência à tração na ruptura das amostras de PA12 envelhecidas nos combustíveis B5, B50 e B100 em função do tempo de envelhecimento realizados a 23°C e 100°C, respectivamente.

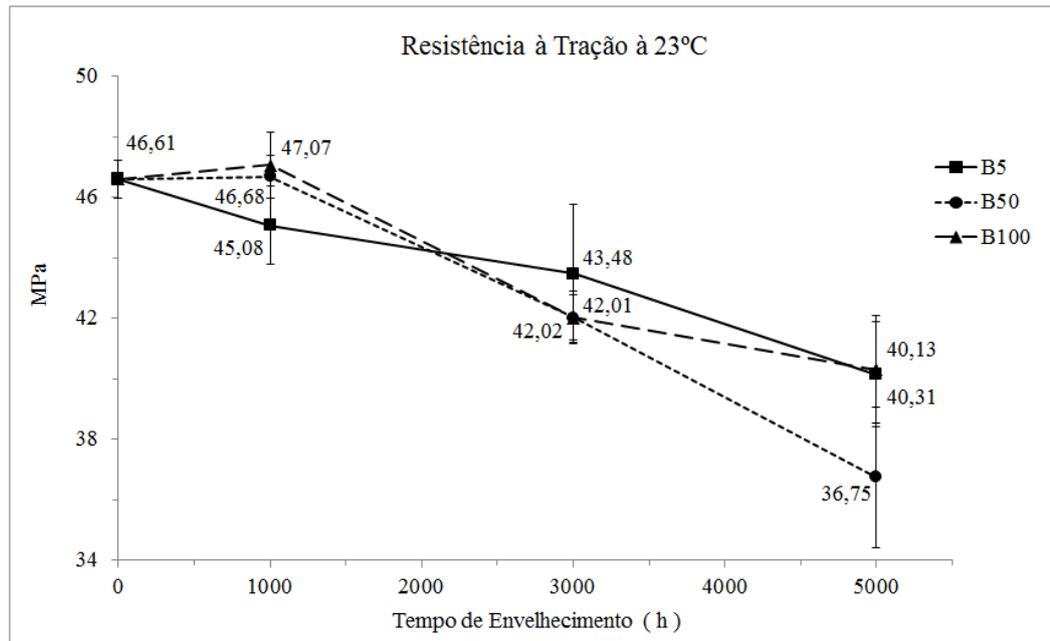


Figura 23 - Resistência à tração – envelhecimento da poliamida 12 em biodiesel - B5, B50 e B100 a 23°C

Fonte: Autor

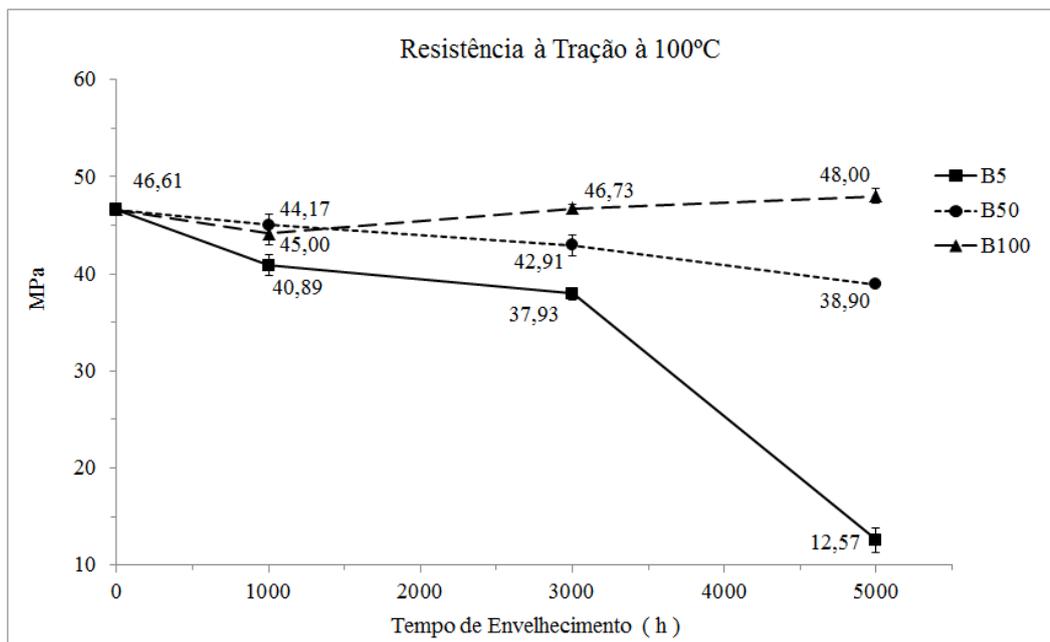


Figura 24 - Resistência à tração – envelhecimento da poliamida 12 em biodiesel - B5, B50 e B100 a 100°C

Fonte: Autor

Pode-se observar que a resistência à tração das amostras de PA12 envelhecidas em B5, B50 e B100 a 23°C decresceu com o aumento do tempo de envelhecimento sendo que o decréscimo mais pronunciado foi com o envelhecimento em B50 após 5000h de envelhecimento. No caso do envelhecimento realizado a 100°C, diferentes comportamentos

foram observados. A resistência à tração das amostras de PA12 envelhecidas em B5 e B50 decresceu com o aumento do tempo de envelhecimento sendo que o decréscimo mais pronunciado foi com o envelhecimento em B5 após 5000h. Já a resistência à tração da PA12 envelhecida em B100 apresentou suave aumento com o tempo de envelhecimento.

As análises de variância realizadas para a propriedade de resistência a tração considerando a temperatura e o tempo como variáveis estão apresentadas na Tabela 11, Tabela 12 e Tabela 13 do APÊNDICE B – ANOVA – Análises de Variância. Os resultados indicaram, para todos os combustíveis analisados, que a influência da temperatura de envelhecimento, do tempo de envelhecimento e da interação entre estas duas variáveis são significativas (P-value < 0,05).

Já as análises de variância realizadas para a propriedade de resistência a tração considerando a temperatura e o tipo de combustível como variáveis estão apresentadas na Tabela 14, Tabela 15 e Tabela 16 do APÊNDICE B – ANOVA – Análises de Variância. Os resultados também indicaram, para todos os tempos analisados, que a influência da temperatura de envelhecimento, do tipo de combustível e da interação entre estas duas variáveis são significativas (P-value < 0,05).

O decréscimo da resistência à tração das amostras de PA12 envelhecidas em B5, B50 e B100 a 23°C e das amostras de PA12 envelhecidas em B5 e B50 a 100°C com o tempo de envelhecimento, e mais efetivamente a 100°C, pode estar relacionado a degradação da PA12 que foi observada pelas análises de FTIR apresentadas. De acordo com a literatura, a degradação da PA12 imersas em diferentes combustíveis ocorre principalmente pelo mecanismo de hidrólise que resulta num decréscimo da massa molar da PA12. Os trabalhos também mostraram que o mecanismo de hidrólise é acelerado com o aumento da temperatura (KALLIO, HEDENQVIST, 2008; KALLIO, NAGEYE, HEDENQVIST, 2010; ROMÃO et al., 2009; CHAUPART, SERPE, VERDU, 1998; DOMINGOS et al., 2013; BISPO, 2008).

Já o aumento da resistência à tração da PA12 envelhecida em B100 com o tempo de envelhecimento a 100°C pode estar relacionado com o aumento da porcentagem de cristalinidade da PA12 observada pelas análises de DRX.

5.3.1.2 Módulo de elasticidade

A Figura 25 e Figura 26 apresentam o módulo de Young das amostras de PA12 envelhecidas nos combustíveis B5, B50 e B100 em função do tempo de envelhecimento, realizados a 23°C e 100°C, respectivamente.

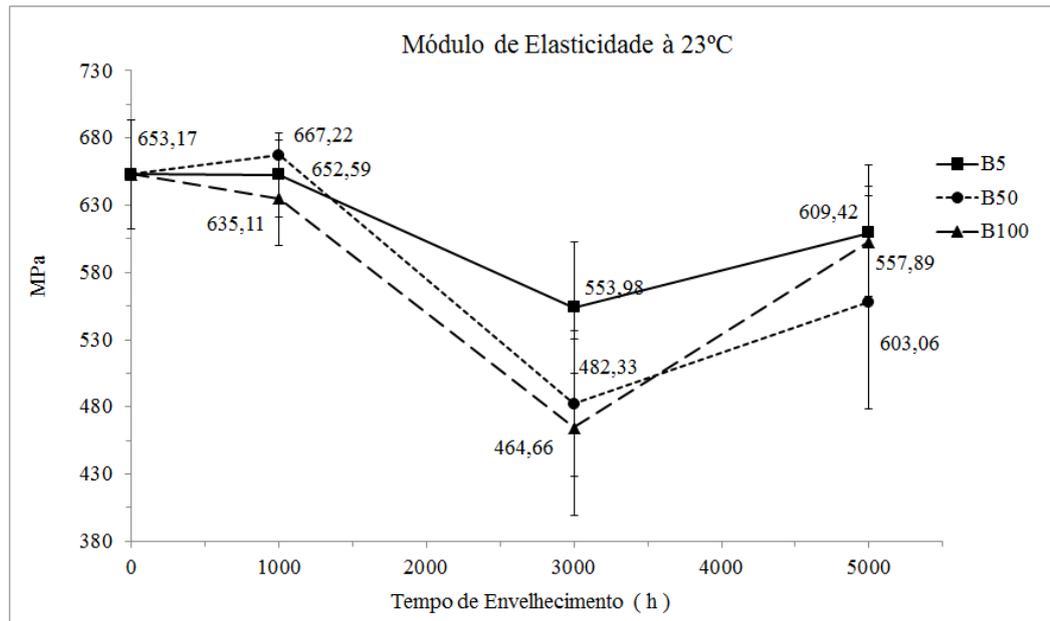


Figura 25 - Módulo de elasticidade - envelhecimento da poliamida 12 em biodiesel - B5, B50 e B100 a 23°C

Fonte: Autor

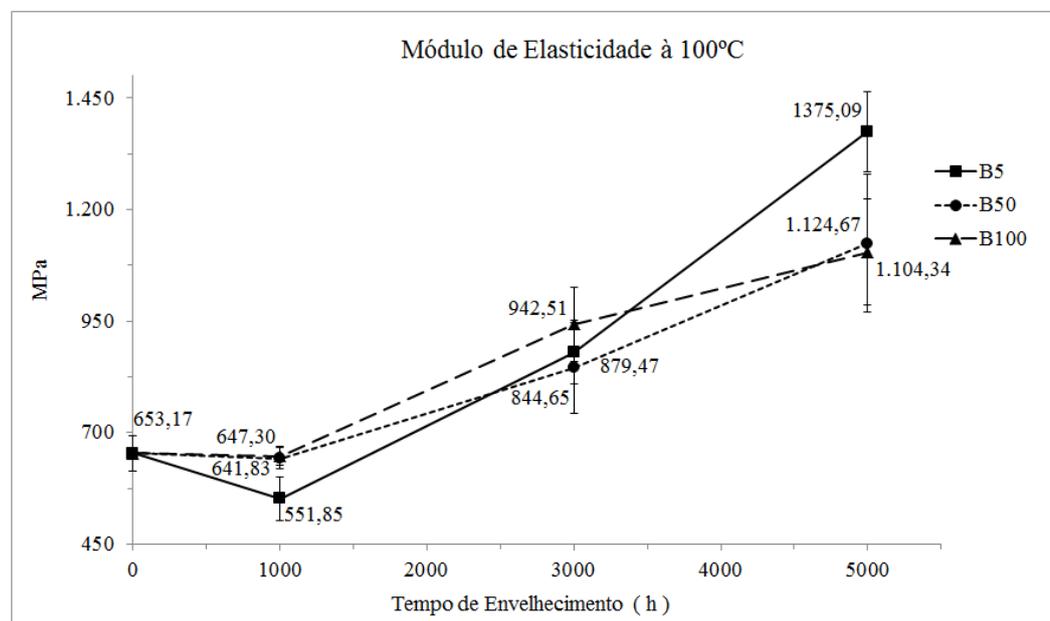


Figura 26 - Módulo de elasticidade - envelhecimento da poliamida 12 em biodiesel - B5, B50 e B100 a 100°C

Fonte: Autor

O módulo de elasticidade das amostras de PA12 envelhecidas a 23°C apresentou-se inalterado após 1000 horas de envelhecimento nos três combustíveis analisados. A partir de 3000 horas de envelhecimento a queda foi representativa nos três combustíveis, porém mais acentuada em B100. Após 5000 horas de envelhecimento o módulo de elasticidade apresentou um ligeiro aumento em relação ao valor obtido nas 3000 horas de envelhecimento.

No caso do envelhecimento realizado a 100°C, o módulo de elasticidade também apresentou-se inalterado após 1000 horas de envelhecimento nos três combustíveis analisados. No entanto, a partir das 3000 horas de envelhecimento, o módulo de elasticidade apresentou aumento significativo nos seus valores para os três combustíveis analisados. O aumento mais expressivo foi observado para o envelhecimento em B5 após 5000 horas de envelhecimento.

As análises de variância realizadas para a propriedade de módulo de elasticidade considerando a temperatura e o tempo como variáveis estão apresentadas na Tabela 17, Tabela 18 e Tabela 19 do APÊNDICE B – ANOVA – Análises de Variância e as análises de variância realizadas considerando a temperatura e o tipo de combustível como variáveis estão apresentadas na Tabela 20, Tabela 21 e Tabela 22 do APÊNDICE B – ANOVA – Análises de Variância. Os resultados indicaram que a influência de todas as variáveis analisadas e suas interações são significativas para esta propriedade ($P\text{-value} < 0,05$).

Os resultados mostraram que existem dois comportamentos distintos do módulo de elasticidade das amostras envelhecidas a 23°C e a 100°C. O decréscimo do módulo de elasticidade a partir 3000 horas de envelhecimento a 23°C para os três combustíveis analisados pode estar relacionado a um possível efeito plastificante dos combustíveis, sendo o B100 o mais efetivo.

Baena et al. (2012) observaram o decréscimo da rigidez da PA66 quando imersa em gasolina pura e em gasolina contendo 20% de etanol.

No caso do envelhecimento realizado a 100°C, o aumento significativo do módulo de elasticidade para as amostras de PA12 envelhecidas nos três combustíveis analisados, a partir das 3000 horas de envelhecimento, pode estar relacionado com a perda de plastificante (que seria acelerada pelo aumento da temperatura) e conjuntamente com o aumento da cristalinidade. Kallio, Nageye e Hedenqvist (2010) observaram o aumento da rigidez com o tempo de envelhecimento de tubos de combustível de PA12 envelhecidos em etanol a 110°C.

Portanto, nos envelhecimentos realizados a 23°C, provavelmente os combustíveis migraram para o interior do material e agiram como plastificantes a partir de 3000 horas. Em envelhecimentos realizados a 100°C, provavelmente, ocorreu uma perda do plastificante já existente no material, resultando em aumento da rigidez deste. Soma-se a este fato, o aumento da porcentagem de cristalinidade observada com o tempo de envelhecimento.

5.3.1.3 Alongamento na ruptura

A Figura 27 e a Figura 28 apresentam o alongamento na ruptura das amostras de PA12 envelhecidas nos combustíveis B5, B50 e B100 em função do tempo de envelhecimento, realizados a 23°C e 100°C, respectivamente.

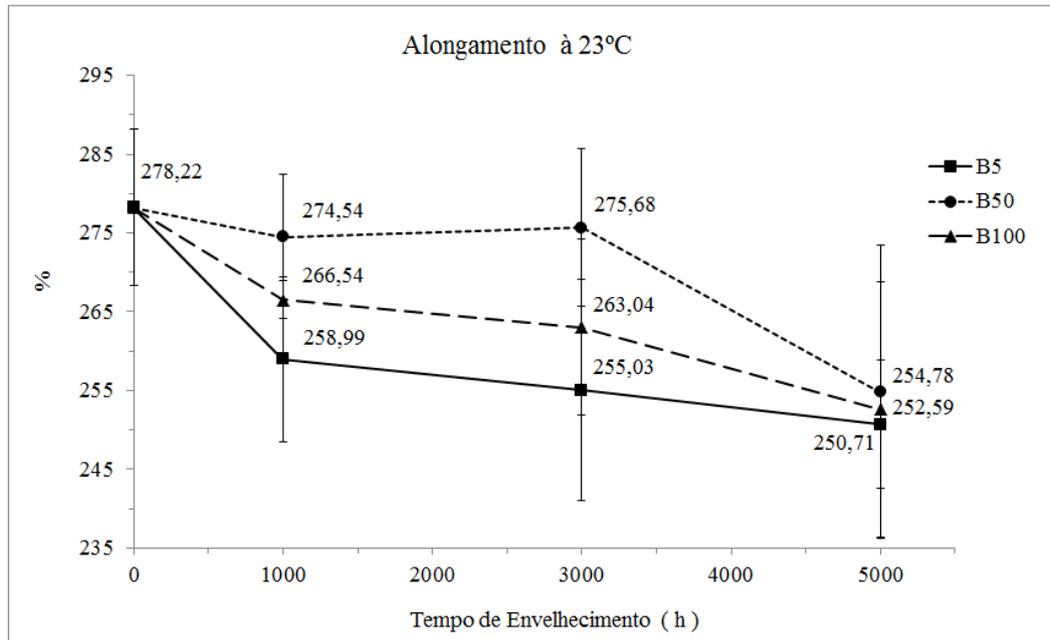


Figura 27 - Alongamento – envelhecimento da poliamida 12 em biodiesel - B5, B50 e B100 a 23°C

Fonte: Autor

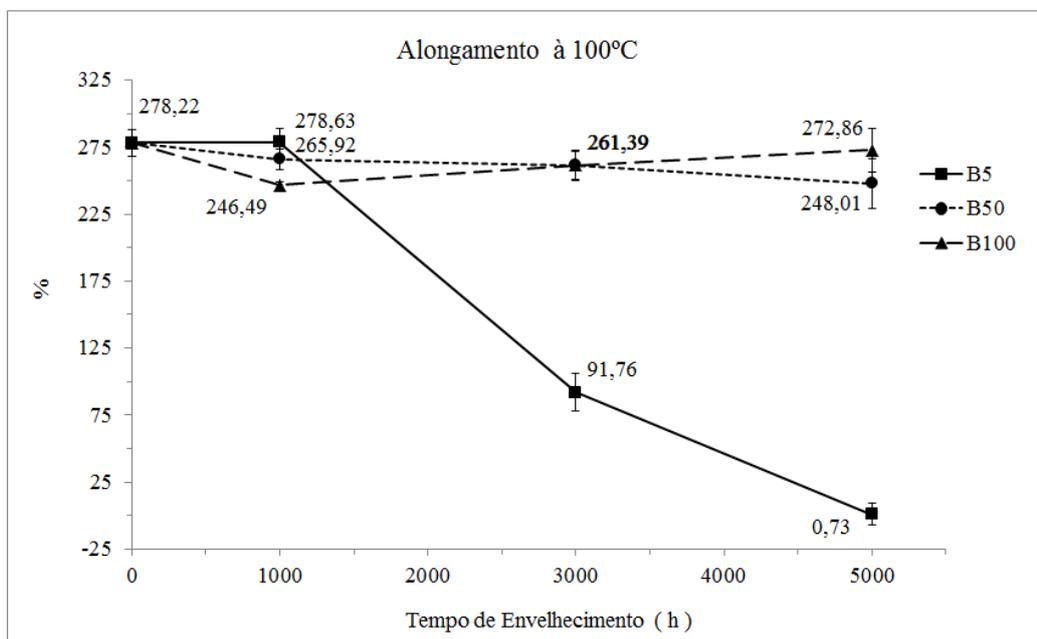


Figura 28 - Alongamento – envelhecimento da poliamida 12 em biodiesel - B5, B50 e B100 a 100°C

Fonte: Autor

Nos envelhecimentos realizados a 23°C, o alongamento na ruptura das amostras de PA12 envelhecidas nos três tipos de combustível apresentou um pequeno decréscimo com o aumento do tempo de envelhecimento. O decréscimo mais acentuado foi observado nas amostras envelhecidas em B5.

No caso do envelhecimento realizado a 100°C, o alongamento na ruptura das amostras de PA12 envelhecidas em B50 e B100 apresentou um pequeno decréscimo com o aumento do tempo de envelhecimento. Já as amostras de PA12 envelhecidas em B5 apresentaram um decréscimo bastante expressivo.

As análises de variância realizadas para a propriedade alongamento considerando a temperatura e o tempo como variáveis estão apresentadas na Tabela 23, Tabela 24 e Tabela 25 do APÊNDICE B – ANOVA – Análises de Variância e as análises de variância realizadas considerando a temperatura e o tipo de combustível como variáveis estão apresentadas na Tabela 26 Tabela 27 e Tabela 28 do APÊNDICE B – ANOVA – Análises de Variância. Os resultados indicaram que a influência de todas as variáveis analisadas e suas interações são significativas para esta propriedade (P-value < 0,05).

O decréscimo no alongamento na ruptura da PA12 com o aumento do tempo de envelhecimento em combustíveis foi observado por vários pesquisadores (KALLIO, NAGEYE, HEDENQVIST, 2010; BAENA, JARAMILLO, CALDERÓN, 2012). De acordo com os pesquisadores, existem eventos que acontecem simultaneamente como perda de plastificante, degradação e aumento da cristalinidade que promovem um decréscimo na ductilidade do material.

5.3.2 Ensaio de impacto charpy

A Figura 29, Figura 30 e Figura 31 apresentam a resistência ao impacto, a 23°C, de amostras de PA12 envelhecidas em B5, B50 e B100, respectivamente, em função do tempo de envelhecimento realizado a 23°C e a 100°C.

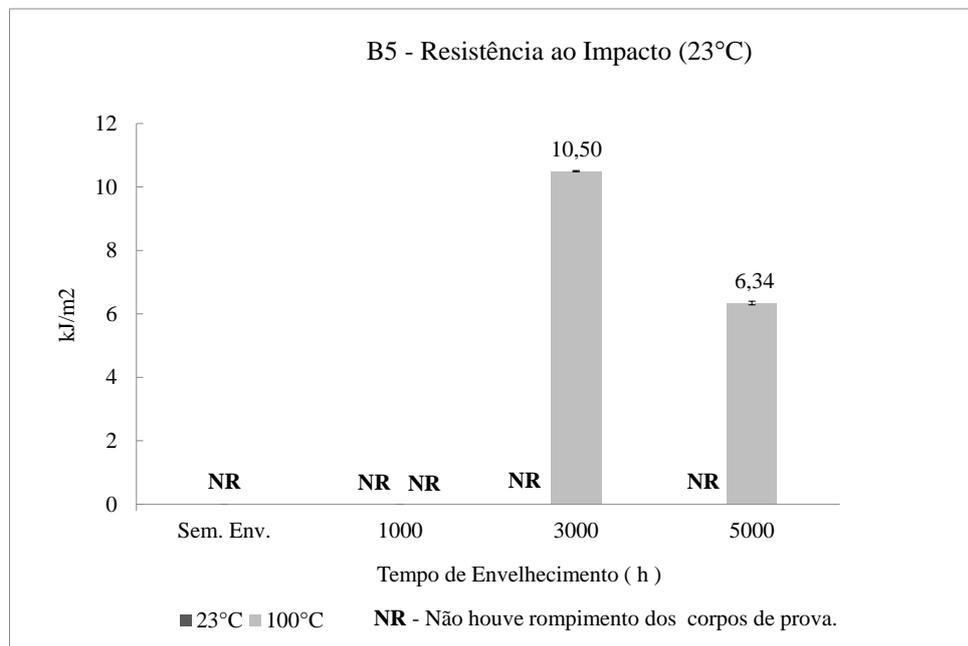


Figura 29 - Resistência ao impacto – B5 a 23°C

Fonte: Autor

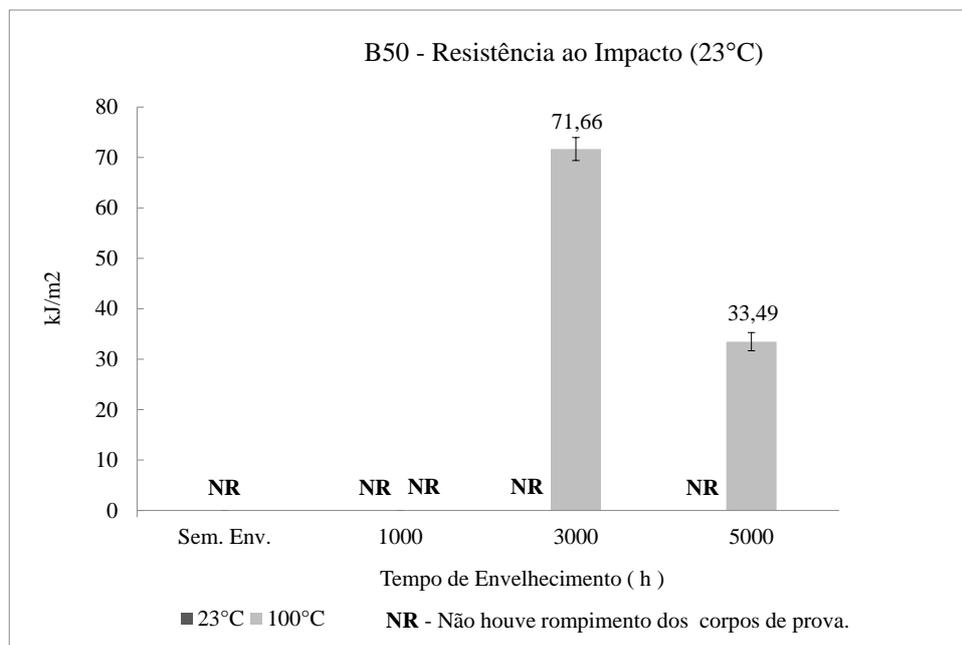


Figura 30 - Resistência ao impacto – B50 a 23°C

Fonte: Autor

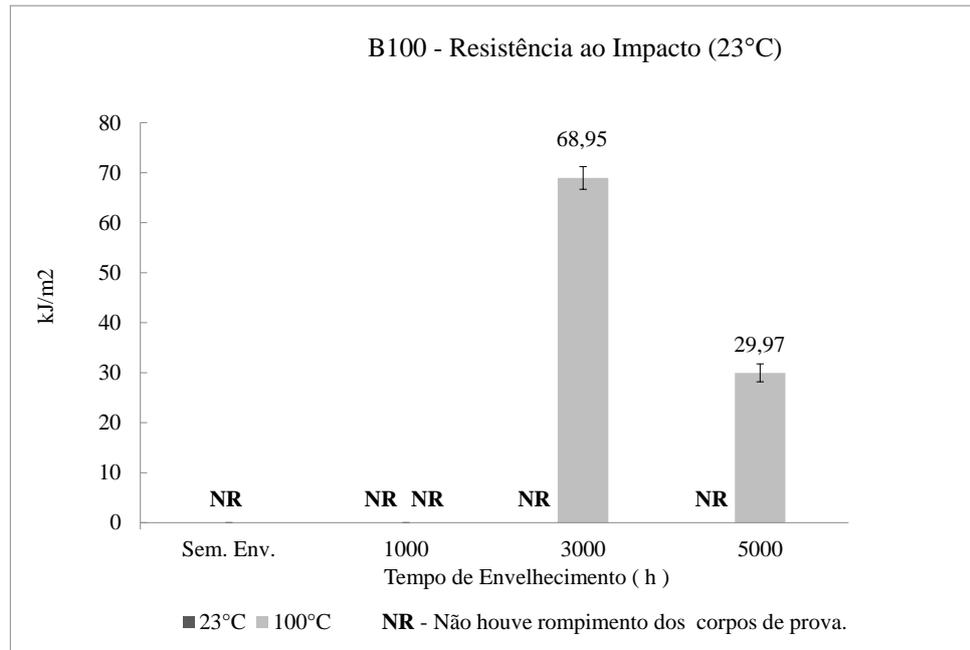


Figura 31 - Resistência ao impacto – B100 a 23°C

Fonte: Autor

Pode-se observar que não houve rompimento das amostras de PA12 envelhecidas a 23°C (temperatura ambiente) em nenhuma das condições avaliadas. As amostras de PA12 envelhecidas a 100°C, somente apresentaram rompimento a partir de 3000 horas de envelhecimento. Os resultados mostraram que a resistência ao impacto diminuiu com o aumento do tempo de envelhecimento. As amostras de PA12 envelhecidas em B5 a 100°C foram as que apresentaram a menor resistência ao impacto.

Como não houve rompimento das amostras envelhecidas a 23°C (temperatura ambiente), as análises de variância foram realizadas apenas a partir de 3000 horas de envelhecimento a 100°C. Numa primeira análise, somente a variável tempo pode ser avaliada. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 29, Tabela 30 e Tabela 31 do APÊNDICE B – ANOVA – Análises de Variância, e indicaram que, para todos os combustíveis analisados, a influência do tempo de envelhecimento é significativa (P-value < 0,05).

Numa segunda análise, somente a variável teor de biodiesel pode ser avaliada. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 32 e Tabela 33 do APÊNDICE B – ANOVA – Análises de Variância, e indicaram que, para os tempos analisados, a influência do teor de combustível é significativa (P-value < 0,05).

A Figura 32, Figura 33 e Figura 34 apresentam a resistência ao impacto, a -40°C , da PA12 envelhecida em diesel B5, B50 e B100, respectivamente, em função do tempo de envelhecimento, realizado a 23°C (temperatura ambiente) e a 100°C .

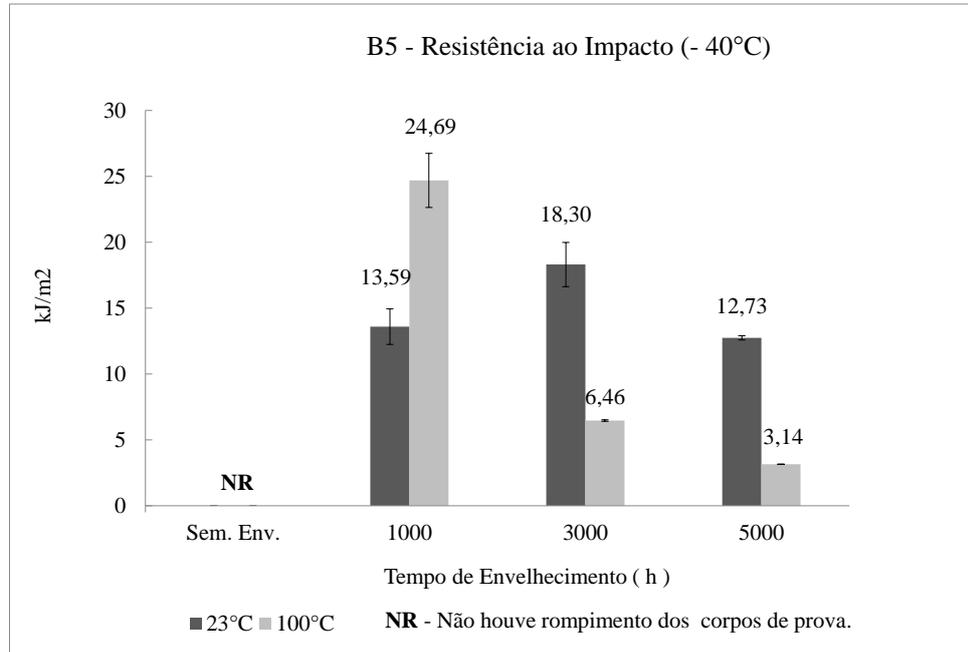


Figura 32 - Resistência ao impacto – B5 a -40°C

Fonte: Autor

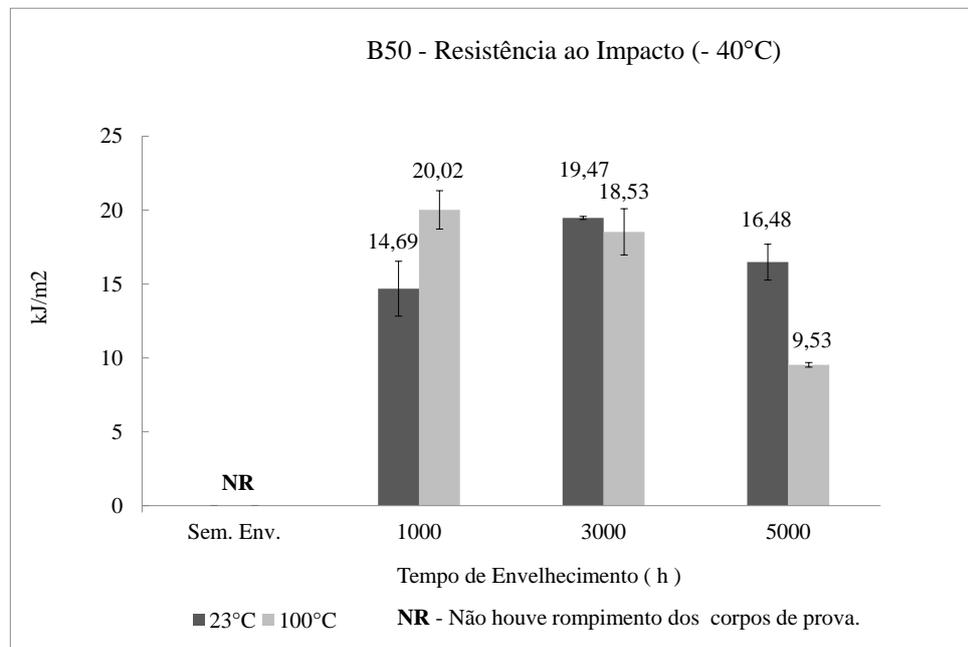


Figura 33 - Resistência ao impacto – B50 a -40°C

Fonte: Autor

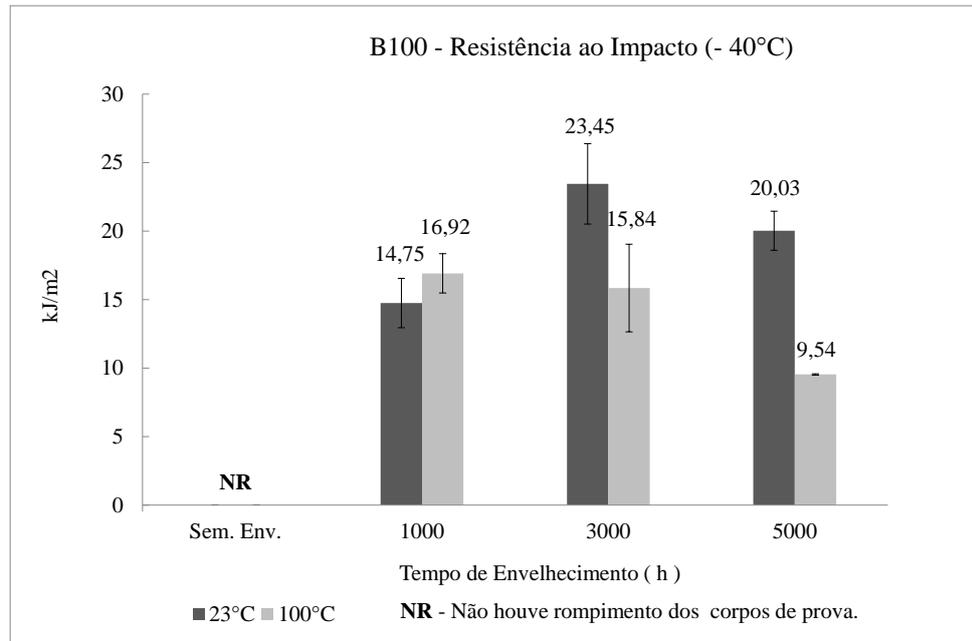


Figura 34 - Resistência ao impacto – B100 a - 40°C

Fonte: Autor

Pode-se observar que as amostras de PA12 romperam em todas as condições de envelhecimento, porém, apresentaram comportamentos distintos quando envelhecidas a 23°C (temperatura ambiente) e a 100°C.

Com envelhecimento a 23°C (temperatura ambiente), a resistência ao impacto foi menor para as amostras envelhecidas em 1000 horas do que em 3000 horas para todos os combustíveis analisados. Este resultado corrobora os dados de módulo de elasticidade que apresentaram um maior decréscimo a 3000 horas de envelhecimento, provavelmente pelo efeito plastificante dos combustíveis a partir de 3000 horas.

Com envelhecimento em 100°C, a resistência ao impacto decresceu com o aumento do tempo de envelhecimento. As amostras de PA12 envelhecidas a 100°C apresentaram os menores valores de resistência ao impacto quando comparadas com as amostras envelhecidas a 23°C (temperatura ambiente) nas mesmas condições. A imersão em B5 promoveu uma maior redução na resistência ao impacto. Estes resultados também corroboram os dados de módulo de elasticidade que apresentaram aumento com o aumento do tempo de envelhecimento provavelmente pela perda do plastificante já existente no material e ao pequeno aumento da porcentagem de cristalinidade devido à degradação que é acelerada pelo aumento da temperatura.

As análises de variância realizadas para a resistência ao impacto considerando a temperatura e o tempo como variáveis estão apresentadas na, Tabela 34, Tabela 35 e Tabela 36 do APÊNDICE B – ANOVA – Análises de Variância. Os resultados indicaram, para todos os combustíveis analisados, que a influência da temperatura de envelhecimento, do tempo de envelhecimento e da interação entre estas duas variáveis são significativas (P-value < 0,05).

Já as análises de variância realizadas para a resistência ao impacto considerando a temperatura e o tipo de combustível como variáveis estão apresentadas na Tabela 37, Tabela 38 e Tabela 39 do APÊNDICE B – ANOVA – Análises de Variância. Os resultados também indicaram, para todos os tempos analisados, que a influência da temperatura de envelhecimento, do tipo de combustível e a interação entre estas duas variáveis são significativas (P-value < 0,05).

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos com o envelhecimento da PA12 em diferentes combustíveis, pode-se observar a influência da temperatura e do tempo de envelhecimento na morfologia e nas propriedades mecânicas deste polímero através das análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX) e ensaios de resistência à tração e de resistência ao impacto.

As análises de (FTIR) sugerem que a PA12 imersa nos diferentes combustíveis provavelmente sofreu degradação termo oxidativa que foi acelerada pelo aumento da temperatura de envelhecimento e apresentou-se com maior intensidade nas amostras de PA12 envelhecidas em B5.

As análises de difração de raios-X (DRX) sugerem que a cristalinidade das amostras de PA12 envelhecidas a 23°C, nos diferentes combustíveis não apresentaram alterações significativas. Já amostras de PA12 envelhecidas a 100°C nos três combustíveis analisados apresentaram uma tendência de ligeiro aumento da cristalinidade com o aumento do tempo de envelhecimento. Este fato pode estar relacionado com a degradação sofrida pelo material principalmente a 100°C. Esta degradação resulta numa diminuição de massa molar do material, que poderia facilitar a cristalização deste numa temperatura acima de sua T_g (neste caso 100°C).

A resistência à tração das amostras de PA12 envelhecidas em B5, B50 e B100 a 23°C e das amostras de PA12 envelhecidas em B5 e B50 a 100°C decresceu com o tempo de envelhecimento, e mais efetivamente a 100°C, podendo estar relacionado à degradação da PA12 que foi observada pelas análises de FTIR apresentadas. A amostra envelhecida em B100 a 100°C apresentou aumento da resistência à tração com o tempo de envelhecimento. Esse fato pode estar relacionado com o aumento da porcentagem de cristalinidade da PA12 observada pelas análises de DRX.

O módulo de elasticidade das amostras de PA12 envelhecidas a 23°C nos três combustíveis apresentou um decréscimo com o tempo de envelhecimento a partir das 3000 horas de envelhecimento. Esse comportamento pode estar relacionado a um possível efeito plastificante dos combustíveis, sendo o B100 o mais efetivo. Por outro lado, o módulo de elasticidade das amostras de PA12 envelhecidas a 100°C nos três combustíveis apresentou um aumento com o tempo de envelhecimento. Esse comportamento pode estar relacionado com a perda de plastificante (que seria acelerada pelo aumento da temperatura) conjuntamente com o aumento da cristalinidade.

O alongamento na ruptura das amostras de PA12 envelhecidas em B5, B50 e B100 a 23°C e das amostras de PA12 envelhecidas em B50 e B50 a 100°C apresentou um pequeno decréscimo com o aumento do tempo de envelhecimento. Já as amostras de PA12 envelhecidas em B5 apresentaram um decréscimo bastante expressivo.

Nos testes de impacto realizados a 23°C somente houve rompimento das amostras a partir de 3000 horas de envelhecimento a 100°C. Os resultados mostraram que a resistência ao impacto diminuiu com o aumento do tempo de envelhecimento. As amostras de PA12 envelhecidas em B5 a 100°C foram as que apresentaram a menor resistência ao impacto.

Nos testes de impacto realizados a -40°C pode-se observar que as amostras de PA12 romperam em todas as condições de envelhecimento, porém, apresentaram comportamentos distintos quando envelhecidas a 23°C e a 100°C.

Com envelhecimento a 23°C, a resistência ao impacto foi menor para as amostras envelhecidas em 1000 horas do que em 3000 horas para todos os combustíveis analisados. Este resultado corrobora os dados de módulo de elasticidade que apresentaram um maior decréscimo a 3000 horas de envelhecimento, provavelmente pelo efeito plastificante dos combustíveis na PA12 a partir de 3000 horas.

Com envelhecimento em 100°C, a resistência ao impacto decresceu com o aumento do tempo de envelhecimento. As amostras de PA12 envelhecidas a 100°C apresentaram os menores valores de resistência ao impacto quando comparadas com as amostras envelhecidas a 23°C nas mesmas condições e B5 foi o combustível que promoveu uma maior redução na resistência ao impacto.

Estes resultados também corroboram os dados de módulo de elasticidade que apresentaram aumento com o aumento do tempo de envelhecimento provavelmente pela perda do plastificante já existente no material e ao pequeno aumento da porcentagem de cristalinidade devido a degradação que é acelerada pelo aumento da temperatura.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 6110-08**: Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics. Estados Unidos, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 638-10**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Estados Unidos, 2012.

APGAR, G. Nylon 11. In: MARK, J. E. (Ed.), **Polymer Data Handbook**, Oxford University: New York, 1999. p. 221-224.

ANP – Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. [Resolução ANP nº 45, de 25.8.2014 - DOU 26.8.2014]. Disponível em: < <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu> >. Acesso em: 09 out. 2014.

ANP – Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. [Legislação sobre Biodiesel]. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/?pg=73812&m=biodiesel&t1=&t2=biodiesel&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachebust=1422809064258> >. Acesso em: 30 jan. 2015.

BAENA, L.; JARAMILLO F.; CALDERÓN J. A. Aggressiveness of a 20% bioethanol 80% gasoline mixture on autoparts: II Behavior of polymeric materials. **Fuel**. Londres, v. 95, p.312 – 319, 2012.

BALAT, Mustafa; BALAT Havva. A critical review of biodiesel as a vehicular fuel. **Energy Conversion and Management**, [S.l.], v 49, p. 2727-2741, 2008.

BALENO, Brian et al. The Engineering Society For Advancing Mobility- Land, Sea, Air and Space/SAE Technical Papers Series. In: XX SAE BRASIL INTERNATIONAL CONGRESS AND EXPOSITION, 2011, São Paulo. Design Considerations for High Performance Polymers Used in Biofuel Components. **Papers...** São Paulo, SP, Brasil: SAE, 2011.

Biodiesel Br.com, **O Biodiesel e suas Definições**. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm> >. Acesso em: 18 set. 2014a.

Biodiesel Br.com, **O Biodiesel no Brasil**. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm> >. Acesso em: 27 set. 2014b.

BISPO, Eduardo Rodrigues de Menezes. **Efeito do Envelhecimento da Poliamida 11 em Petróleo sobre as Propriedades Térmicas e Mecânicas**. 58 f. Dissertação (Mestrado em Metalúrgica e de Materiais)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

BRYDSON, John Andrew. **Plastic Materials**. 7th ed. Massachusetts: Butterworth-Heinemann, 1999.

CANEVAROLO Jr., Sebastião V. **Ciência dos Polímeros**. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2010.

CÉZAR, Aldara da Silva; BATALHA Mário Otávio; ZOPELARI, André Luiz Miranda Silva. Oil palm biodiesel: Brazil's main challenges. **Energy**, Oxford, v. 60, p. 485-491, 2013.

CÉZAR, Aldara da Silva; BATALHA, Mário Otávio; CONEJERO, Marco Antonio. Rural development through the inclusion of Family farming into biodiesel production chain: Learning from Brazilian experience. **African Journal of Agricultural Research**, Nigeria, v. 9, p. 1810-1818, Jun. 2014.

CHAUPART, N.; SERPE, G.; VERDU, J. Molecular weight distribution and mass changes during polyamide hydrolysis. **Polymer**, Great Britain, v. 39, p. 1375-1380, 1998.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, Luciano F. S. Utilization of used frying oil for the production of biodiesel. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.4, p.531-537, jul/ago, 2000.

CONCONI, Charles C.; CRNKOVIC, Paula Manoel. Thermal behavior of renewable diesel from sugar cane, biodiesel, fossil diesel and their blends. **Fuel Process Technology**, Netherlands, v. 114, p. 6-11, 2013.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (DIN) **EN DIN 73378** – Polyamide tubing for use in motor vehicles. Alemanha, 1996.

DEMIRBAS, Ayhan. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. **Energy Conversion and Management**, [S.l.], v. 47, p. 2271–2282, 2006.

DEMIRBAS, Ayhan. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, Guildford, v. 35, p. 4661– 4670, 2007.

DEMIRBAS, Ayhan. Progress and Recent Trends in Biodiesel Fuels. **Energy Conversion and Management**, [S.l.], v. 50, p 14–34, 2009.

DONG, Weifu; GIJSMAN, Pieter. Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films. **Polymer Degradation and Stability**, Netherlands, v. 95, p 1054 –1062, 2010.

DOMINGOS, Eloilson. **Utilização de técnicas espectroscópicas e análise térmica no monitoramento da degradação da poliamida 11 utilizada em dutos flexíveis**. 2011, 107 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 2011.

DOMINGOS, Eloilson et al., Monitorando a degradação da poliamida 11 (PA11) via espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR). **Polímeros**, Espírito Santo, v. 23, p. 37- 41, 2013.

EINSTEIN, Albert. **Como Vejo o Mundo**. Tradução de H. P. de Andrade. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1981.

EPA – US Environmental Protection Agency. **A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts and Exhaust Emissions – EPA420-P-02-001, October 2002**. Disponível em: < <http://epa.gov/oms/models/analysis/biodsl/p02001.pdf> >. Acesso em: 28 set. 2014.

GRAY, Edward K.; HOPF, Gerhard. Nylon 12 in the Automotive Fuel System Environment. In: INTERNATIONAL CONGRESS AND EXPOSITION, 1988, Detroit – Michigan. **Papers...** Warrendale, PA, USA: SAE, 1988. p. 1-3.

GRIEHL, Wolfgang; RUESTEM, Djavid. Nylon 12 preparation, properties and application. **Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 62, n. 3, p. 16–22, March 1970.

GONÇALVES, Elsa Silva; POULSEN, Lars; OGILBY, Peter R. Mechanism of the temperature-dependent degradation of polyamide 66 films exposed to water. **Polymer Degradation and Stability**, London, v. 92, p. 1977 –1985, 2007.

HARPER, Chales A. **Handbook of Plastics, Elastomers and Composites**. 4th ed. USA: McGraw-Hill, 2004.

HASEEB, A.S.M.A. et al., Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review. **Fuel**. Londres, v. 90, p. 922 – 931, 2011.

HE, Jiasong. Abbreviations of polymer names and guidelines for abbreviating polymer names (IUPAC Recommendations 2014). **Pure Application Chemistry**. Germany, v. 86, n. 6, p.1003 – 1015, 2014.

KALLIO, K.J.; HEDENQVIST, M.S. Ageing properties of polyamide -12 pipes exposed to fuels with and without ethanol. **Polymer Degradation and Stability**. London, v. 93, p.1846 – 1854, 2008.

KALLIO, K.J.; NAGEYE, A.S.; HEDENQVIST, M.S. Ageing properties of car fuel-lines; accelerated testing in “close to real” service conditions. **Polymer Testing**. Essex, v. 29, n. 1, p. 41- 48, 2010.

KALLIO, K.J.; HEDENQVIST, M.S. Effects of ethanol content and temperature on the permeation of fuel through polyamide-12-based pipes. **Polymer Testing**. Essex, v. 29, p. 603-608, 2010.

KNOTHE, Gehard. Biodiesel and renewable diesel: a comparison. **Progress in Energy and Combustion Science**. USA, v. 36, 364-373, 2010.

LIU, Xiaohui ; WU, Qiuju. Non-isothermal crystallization behaviors of polyamide 6/clay nanocomposites. **European Polymer Journal**. Oxford, v. 38, p. 1383 - 1389, 2002.

MARTINO, Lucrezia et al. Bio-based polyamide 11: Synthesis, rheology and solid-state properties of star structures. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 59, p 69 –77, 2014

NICHOLSON, John W. **The chemistry of polymers**. 2. ed. Royal Society of Chemistry: 1997.

PETERSON, G. GUS. Nylon 6,12. In: MARK, J. E. (Ed.), **Polymer Data Handbook**. New York: Oxford University, 1999. p. 218-220.

PRAKASH, Dr. Chandra B. **A Critical Review of Biodiesel as a Transportation Fuel in Canada**, 1998. Disponível em: < <http://www.dieselduck.info/library/05%20environmental/1998%20Biodiesel%20in%20Canada.pdf> >. Acesso em: 28 set. 2014.

ROHDE-LIEBENAU, H.; ULF, W. Nylon 12. In: MARK, J. E. (Ed.), **Polymer Data Handbook**. New York: Oxford University, 1999. p. 225-229.

REICHERT, P. et al. Nanocomposites based on a synthetic layer silicate and polyamide-12. **WILEY-VCH Verlag GmbH - Acta Polymer**. Germany, v. 49, p. 116 – 123, 1998.

ROMÃO, Wanderson et al. Ageing of polyamide 11 used in the manufacture of flexible piping, **Journal of Applied Polymer Science**, USA, v. 114, p. 1777-1783, April 2009.

SANDLER, J.K.W. et al. A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibres. **Polymer**. UK, v. 45, p. 2001- 2015, 2004.

SILVA, Fabio Nascimento da. **Estudo da pirólise de poliamida 12 em leito fluidizado borbulhante**, 2009, 207 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

SILVA, Paulo Regis Pereira; FREITAS, Thais Fernanda Stella de. O ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**. Santa Maria, v. 38, p. 843-851, 2008.

TZIKA, P.A.; BOYCE, M.C.; PARKS, D.M. Micromechanics of deformation in particle toughened polyamides. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**. USA, v. 48, p. 771 –779, 2000.

THOMPSON, M.R. et al., Long term storage of biodiesel/petrol diesel blends in polyethylene fuel tanks. **Fuel**. Londres, 2013, 108 v. p. 771 –779.

WIEBECK H.; HARADA J. **Plásticos de engenharia, tecnologia e aplicações**. São Paulo: Artliber, 2005.

YAAKOB, Zahira et al. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Malasia, v. 35, p. 136 –153, 2014.

APÊNDICE A – Sugestões para Trabalhos Futuros

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A real influência do diesel padrão de mercado, ou seja, B7 - diesel fóssil com 7% de biodiesel e com 10 ppm de enxofre – S10 em sistemas de condução de combustível produzidos com PA12.

APÊNDICE B – ANOVA – Análises de Variância

Tabela 11 - ANOVA - Resistência à Tração - B5

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Temperaturas	1391,29	1	1391,29	794,1831	9,19E-35	4,01297338
Tempos	3783,63016	3	1261,21	719,9302	1,12E-44	2,76943093
Interações	1840,17966	3	613,3932	350,1402	3,09E-36	2,76943093
Dentro	98,103625	56	1,75185			
Total	7113,20344	63				

Fonte: Autor

Tabela 12 - ANOVA - Resistência à Tração - B50

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Temperaturas	1,890625	1	1,890625	1,51421	0,224	4,01297338
Tempos	767,9328	3	255,9776	205,0136	3,66E-30	2,76943093
Interações	31,22709	3	10,40903	8,336638	1,13E-04	2,76943093
Dentro	69,92095	56	1,248588			
Total	870,9715	63				

Fonte: Autor

Tabela 13 - ANOVA – Resistência à tração - B100

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Temperaturas	90,32126	1	90,32126	92,25792	1,93E-13	4,01297338
Tempos	63,03447	3	21,01149	21,46201	2,22E-09	2,76943093
Interações	269,1945	3	89,73151	91,65551	1,38E-21	2,76943093
Dentro	54,82446	56	0,979008			
Total	477,3747	63				

Fonte: Autor

Tabela 14 - ANOVA – Resistência à tração – 1000 h de envelhecimento B5, B50 e B100 a 23°C e 100°C

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Temperaturas	76,9129	1	76,9129	75,258095	6,07E-12	4,0129734
Teor de Biodiesel	119,388	3	39,795988	38,939765	9,93E-14	2,7694309
Interações	38,21476	3	12,738254	12,464187	2,37E-06	2,7694309
Dentro	57,23135	56	1,0219884			
Total	291,747	63				

Fonte: Autor

Tabela 15 - ANOVA – Resistência à tração – 3000 h de envelhecimento B5, B50 e B100 a 23°C e 100°C

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Temperaturas	0,002756	1	0,002756	0,002424	0,960907	4,012973
Teor de Biodiesel	308,8964	3	102,9655	90,5593	1,82E-21	2,769431
Interações	215,4641	3	71,82136	63,16769	5,69E-18	2,769431
Dentro	63,67173	56	1,136995			
Total	588,035	63				

Fonte: Autor

Tabela 16 - ANOVA – Resistência à tração – 5000 h de envelhecimento B5, B50 e B100 a 23°C e 100°C

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Temperaturas	313,4228	1	313,4228	172,1665	1,01E-18	4,012973
Teor de Biodiesel	3927,992	3	1309,331	719,2292	1,15E-44	2,769431
Interações	2980,086	3	993,362	545,6643	2,10E-41	2,769431
Dentro	101,946	56	1,820464			
Total	7323,447	63				

Fonte: Autor

Tabela 17 - ANOVA – Módulo de elasticidade - B5

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Temperaturas	980926,8	1	980926,8	317,8413	9,42E-25	4,012973
Tempos	1451080	3	483693,5	156,7271	3,28E-27	2,769431
Interações	1828451	3	609483,6	197,4858	9,54E-30	2,769431
Dentro	172828,1	56	3086,215			
Total	4433286	63				

Fonte: Autor

Tabela 18 - ANOVA – Módulo de elasticidade - B50

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Temperaturas	816691,8	1	816691,8	138,309	9,29E-17	4,012973
Tempos	408254,9	3	136085	23,04636	7,61E-10	2,769431
Interações	995981,5	3	331993,8	56,22406	6,73E-17	2,769431
Dentro	330670,8	56	5904,835			
Total	2551599	63				

Fonte: Autor

Tabela 19 - ANOVA – Módulo de elasticidade - B100

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Temperaturas	982710,4	1	982710,4	247,6068	3,26E-22	4,012973
Tempos	457928,2	3	152642,7	38,46034	1,25E-13	2,769431
Interações	936367,2	3	312122,4	78,64334	4,56E-20	2,769431
Dentro	222254,7	56	3968,835			
Total	2599261	63				

Fonte: Autor

Tabela 20 - ANOVA – Módulo de elasticidade – 1000 h de envelhecimento B5, B50 e B100 a 23°C e 100°C

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Temperaturas	12985,17	1	12985,17	11,56754	1,24E-03	4,012973
Teor de Biodiesel	28695,43	3	9565,143	8,520889	9,40E-05	2,769431
Interações	30785,68	3	10261,89	9,141573	5,10E-05	2,769431
Dentro	62862,93	56	1122,552			
Total	135329,2	63				

Fonte: Autor

Tabela 21 - ANOVA – Módulo de elasticidade – 3000 h de envelhecimento B5, B50 e B100 a 23°C e 100°C

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Temperaturas	1358781	1	1358781	310,6368	1,63E-24	4,012973
Teor de Biodiesel	45205,85	3	15068,62	3,444902	2,26E-02	2,769431
Interações	503485,4	3	167828,5	38,368	1,31E-13	2,769431
Dentro	244954	56	4374,178			
Total	2152426	63				

Fonte: Autor

Tabela 22 - ANOVA – Módulo de elasticidade – 5000 h de envelhecimento B5, B50 e B100 a 23°C e 100°C

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Temperaturas	3362566	1	3362566	450,5555	1,86E-28	4,012973
Teor de Biodiesel	930899,5	3	310299,8	41,57757	2,86E-14	2,769431
Interações	1272526	3	424175,3	56,83592	5,36E-17	2,769431
Dentro	417936,7	56	7463,155			
Total	5983928	63				

Fonte: Autor

Tabela 23 - ANOVA – Alongamento - B5

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Temperaturas	154933,8	1	154933,8	565,0312	6,13E-31	4,012973
Tempos	264736,2	3	88245,39	321,824	2,89E-35	2,769431
Interações	203208,3	3	67736,1	247,0282	2,98E-32	2,769431
Dentro	15355,42	56	274,2039			
Total	638233,6	63				

Fonte: Autor

Tabela 24 - ANOVA – Alongamento - B50

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Temperaturas	880,6056	1	880,6056	4,439406	0,04	4,012973
Tempos	6113,548	3	2037,849	10,27343	1,73E-05	2,769431
Interações	416,7151	3	138,905	0,700263	0,56	2,769431
Dentro	11108,22	56	198,3611			
Total	18519,09	63				

Fonte: Autor

Tabela 25 - ANOVA – Alongamento – B100

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Temperaturas	328,0174	1	328,0174	2,274009	0,13718	4,0129734
Tempos	5709,543	3	1903,181	13,19397	1,26E-06	2,7694309
Interações	4267,692	3	1422,564	9,86205	2,55E-05	2,7694309
Dentro	8077,791	56	144,2463			
Total	18383,04	63				

Fonte: Autor

Tabela 26 - ANOVA – Alongamento – 1000 h de envelhecimento B5, B50 e B100 a 23°C e 100°C

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Temperaturas	81,63123	1	81,631225	0,542718	0,464384	4,012973
Teor de Biodiesel	3858,209	3	1286,0698	8,550323	9,12E-05	2,769431
Interações	3367,317	3	1122,439	7,462438	2,74E-04	2,769431
Dentro	8423,063	56	150,41183			
Total	15730,22	63				

Fonte: Autor

Tabela 27 - ANOVA – Alongamento – 3000 h de envelhecimento B5, B50 e B100 a 23°C e 100°C

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Temperaturas	43485,8	1	43485,8	141,7666	5,65E-17	4,012973
Teor de Biodiesel	112242	3	37414,01	121,9722	1,57E-24	2,769431
Interações	67798,71	3	22599,57	73,67612	1,96E-19	2,769431
Dentro	17177,56	56	306,7422			
Total	240704,1	63				

Fonte: Autor

Tabela 28 - ANOVA – Alongamento – 5000 h de envelhecimento B5, B50 e B100 a 23°C e 100°C

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Temperaturas	55920,43	1	55920,43	343,4796	1,46E-25	4,012973
Teor de Biodiesel	235631,9	3	78543,96	482,44	5,83E-40	2,769431
Interações	195873,4	3	65291,14	401,0373	8,31E-38	2,769431
Dentro	9117,117	56	162,8057			
Total	496542,9	63				

Fonte: Autor

Tabela 29 - ANOVA – Resistência ao impacto – B5 a 23°C

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	valor-P	<i>F crítico</i>
Tempo	51,8744	1	51,87436	28011,59	1,42E-18	4,9646
Dentro dos grupos	0,01852	10	0,001852			
Total	51,8929	11				

Fonte: Autor

Tabela 30 - ANOVA – Resistência ao impacto – B50 a 23°C

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	valor-P	<i>F crítico</i>
Tempo	4371,63	1	4371,633	1036,123	1,97E-11	4,9646
Dentro dos grupos	42,1922	10	4,219222			
Total	4413,83	11				

Fonte: Autor

Tabela 31 - ANOVA – Resistência ao impacto – B100 a 23°C

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	valor-P	<i>F crítico</i>
Tempo	4558,17	1	4558,17	380,4971	2,74E-09	4,964603
Dentro dos grupos	119,7952	10	11,97952			
Total	4677,966	11				

Fonte: Autor

Tabela 32 - ANOVA – Resistência ao impacto – 3000h a 23°C

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	valor-P	<i>F crítico</i>
Teor Biodiesel	14328,76	2	7164,38	1191,422	2,97E-17	3,68232
Dentro dos grupos	90,19956	15	6,0133			
Total	14418,96	17				

Fonte: Autor

Tabela 33 - ANOVA – Resistência ao impacto – 5000h a 23°C

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Teor Biodiesel	2615,264	2	1307,632039	273,1581	1,59E-12	3,68232
Dentro dos grupos	71,80633	15	4,787088582			
Total	2687,07	17				

Fonte: Autor

Tabela 34 - ANOVA – Resistência ao impacto – B5 a - 40°C

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Temperatura	106,895	1	106,8952	72,18245	1,76E-09	4,17088
Tempo	763,253	2	381,6265	257,6986	1,28E-19	3,31583
Interações	959,742	2	479,871	324,0395	4,87E-21	3,31583
Dentro	44,4271	30	1,480903			
Total	1874,32	35				

Fonte: Autor

Tabela 35 - ANOVA – Resistência ao impacto – B50 a - 40°C

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Temperatura	6,52435	1	6,524346	4,31739	4,64E-02	4,17088
Tempo	229,911	2	114,9555	76,07009	1,78E-12	3,31583
Interações	226,389	2	113,1947	74,90494	2,16E-12	3,31583
Dentro	45,3353	30	1,511178			
Total	508,16	35				

Fonte: Autor

Tabela 36 - ANOVA – Resistência ao impacto – B100 a -40°C

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Temperatura	253,8236	1	253,8236	58,12965	1,67E-08	4,170877
Tempo	157,1975	2	78,59873	18,00036	7,30E-06	3,31583
Interações	264,3808	2	132,1904	30,2737	6,36E-08	3,31583
Dentro	130,9953	30	4,366509			
Total	806,3972	35				

Fonte: Autor

Tabela 37 - ANOVA – Resistência ao impacto – 1000h a -40°C

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Temperatura	346,1097	1	346,1097	126,2198	2,84E-12	4,17088
Teor de Biodiesel	65,67855	2	32,83927	11,97588	1,50E-04	3,31583
Interações	122,9566	2	61,4783	22,42001	1,11E-06	3,31583
Dentro	82,26353	30	2,742118			
Total	617,0083	35				

Fonte: Autor

Tabela 38 - ANOVA – Resistência ao impacto – 3000h a -40°C

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Temperatura	415,9417	1	415,942	103,298	3,13E-11	4,170877
Teor de Biodiesel	388,1292	2	194,065	48,19541	4,28E-10	3,31583
Interações	181,5439	2	90,772	22,54297	1,06E-06	3,31583
Dentro	120,7986	30	4,02662			
Total	1106,413	35				

Fonte: Autor

Tabela 39 - ANOVA – Resistência ao impacto – 5000h a -40°C

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Temperatura	730,8648	1	730,8647545	1239,064	5,88E-26	4,170877
Teor de Biodiesel	302,7264	2	151,3631803	256,612	1,36E-19	3,31583
Interações	20,33878	2	10,1693908	17,24057	1,04E-05	3,31583
Dentro	17,69557	30	0,589852377			
Total	1071,625	35				

Fonte: Autor

APÊNDICE C – Ensaio de Tração

Tabela 40 - Resultados dos ensaios de tração na poliamida 12

		Ensaio de Tração				
		Envelhecimento		Módulo E (0,5%) (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento (%)
		Temperatura (°C)	Tempo (h)			
1	PA 12 - Sem Env.	NA	0	653,17 ± 40,44	46,61 ± 0,62	278,22 ± 9,95
2	PA 12 B5	~ 23°C	1.000	652,59 ± 31,89	45,08 ± 1,29	258,99 ± 10,46
3	PA 12 B5	~ 23°C	3.000	553,98 ± 49,09	43,48 ± 2,27	255,03 ± 14,05
4	PA 12 B5	~ 23°C	5.000	609,42 ± 50,53	40,13 ± 1,74	250,70 ± 8,21
5	PA 12 B5	100°C	1.000	551,85 ± 48,98	40,89 ± 1,12	278,63 ± 9,29
6	PA 12 B5	100°C	3.000	879,47 ± 71,12	37,93 ± 0,69	91,76 ± 39,18
7	PA 12 B5	100°C	5.000	1375,09 ± 89,51	12,57 ± 1,30	0,73 ± 0,37
8	PA 12 B50	~ 23°C	1.000	667,22 ± 11,35	46,68 ± 0,70	274,54 ± 2,43
9	PA 12 B50	~ 23°C	3.000	482,33 ± 54,00	42,02 ± 0,86	275,68 ± 11,22
10	PA 12 B50	~ 23°C	5.000	557,89 ± 78,95	36,75 ± 2,32	254,78 ± 78,95
11	PA 12 B50	100°C	1.000	641,83 ± 23,98	45,00 ± 1,18	265,92 ± 19,68
12	PA 12 B50	100°C	3.000	844,65 ± 101,05	42,91 ± 1,08	261,39 ± 14,94
13	PA 12 B50	100°C	5.000	1124,67 ± 154,61	38,90 ± 0,20	248,01 ± 19,56
14	PA 12 B100	~ 23°C	1.000	635,11 ± 34,61	47,07 ± 1,09	266,54 ± 7,85
15	PA 12 B100	~ 23°C	3.000	464,66 ± 65,62	42,01 ± 0,75	263,04 ± 10,04
16	PA 12 B100	~ 23°C	5.000	603,06 ± 40,82	40,31 ± 1,77	252,59 ± 18,60
17	PA 12 B100	100°C	1.000	647,30 ± 20,55	44,17 ± 1,19	246,49 ± 18,89
18	PA 12 B100	100°C	3.000	942,51 ± 82,67	46,73 ± 0,42	244,71 ± 6,96
19	PA 12 B100	100°C	5.000	1104,34 ± 118,59	48,00 ± 0,73	272,86 ± 6,63

Fonte: Autor

APÊNDICE D – Ensaio de Impacto a 23°C

Tabela 41 - Resultados dos ensaios de resistência ao impacto a $23 \pm 2^\circ\text{C}$

		Testes de Impacto - Pêndulo de 15 Joules				
		Envelhecimento		Temperatura de realização do teste ($^\circ\text{C}$)	Energia (kJ/m^2)	Corpo de Prova Rompeu (R) Não Rompeu (NR)
		Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tempo (h)			
1	PA 12 -Sem Env.	NA	0	$23 \pm 2^\circ\text{C}$	-	NR
2	PA 12 B5	$\sim 23^\circ\text{C}$	1000	$23 \pm 2^\circ\text{C}$	-	NR
3	PA 12 B5	$\sim 23^\circ\text{C}$	3000	$23 \pm 2^\circ\text{C}$	-	NR
4	PA 12 B5	$\sim 23^\circ\text{C}$	5000	$23 \pm 2^\circ\text{C}$	-	NR
5	PA 12 B5	100°C	1000	$23 \pm 2^\circ\text{C}$	-	NR
6	PA 12 B5	100°C	3000	$23 \pm 2^\circ\text{C}$	$10,50 \pm 0,02$	R
7	PA 12 B5	100°C	5000	$23 \pm 2^\circ\text{C}$	$6,34 \pm 0,06$	R
8	PA 12 B50	$\sim 23^\circ\text{C}$	1000	$23 \pm 2^\circ\text{C}$	-	NR
9	PA 12 B50	$\sim 23^\circ\text{C}$	3000	$23 \pm 2^\circ\text{C}$	-	NR
10	PA 12 B50	$\sim 23^\circ\text{C}$	5000	$23 \pm 2^\circ\text{C}$	-	NR
11	PA 12 B50	100°C	1000	$23 \pm 2^\circ\text{C}$	-	NR
12	PA 12 B50	100°C	3000	$23 \pm 2^\circ\text{C}$	$71,66 \pm 2,28$	R
13	PA 12 B50	100°C	5000	$23 \pm 2^\circ\text{C}$	$33,49 \pm 1,80$	R
14	PA 12 B100	$\sim 23^\circ\text{C}$	1000	$23 \pm 2^\circ\text{C}$	-	NR
15	PA 12 B100	$\sim 23^\circ\text{C}$	3000	$23 \pm 2^\circ\text{C}$	-	NR
16	PA 12 B100	$\sim 23^\circ\text{C}$	5000	$23 \pm 2^\circ\text{C}$	-	NR
17	PA 12 B100	100°C	1000	$23 \pm 2^\circ\text{C}$	-	NR
18	PA 12 B100	100°C	3000	$23 \pm 2^\circ\text{C}$	$68,95 \pm 3,58$	R
19	PA 12 B100	100°C	5000	$23 \pm 2^\circ\text{C}$	$29,97 \pm 3,33$	R

Fonte: Autor

APÊNDICE E – Ensaios de Impacto a -40°C

Tabela 42 - Resultados dos ensaios de resistência ao impacto a $-40 \pm 3^\circ\text{C}$

		Testes de Impacto - Pêndulo de 15 Joules				
		Envelhecimento		Temperatura de realização do teste ($^\circ\text{C}$)	Energia (kJ/m^2)	Corpo de Prova Rompeu (R) Não Rompeu (NR)
		Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tempo (h)			
1	PA 12 - Sem Env.	NA	0	$-40 \pm 3^\circ\text{C}$	-	NR
2	PA 12 B5	$\sim 23^\circ\text{C}$	1000	$-40 \pm 3^\circ\text{C}$	$13,59 \pm 1,35$	R
3	PA 12 B5	$\sim 23^\circ\text{C}$	3000	$-40 \pm 3^\circ\text{C}$	$18,30 \pm 1,68$	R
4	PA 12 B5	$\sim 23^\circ\text{C}$	5000	$-40 \pm 3^\circ\text{C}$	$12,73 \pm 0,16$	R
5	PA 12 B5	100°C	1000	$-40 \pm 3^\circ\text{C}$	$24,69 \pm 2,05$	R
6	PA 12 B5	100°C	3000	$-40 \pm 3^\circ\text{C}$	$6,46 \pm 0,06$	R
7	PA 12 B5	100°C	5000	$-40 \pm 3^\circ\text{C}$	$3,14 \pm 0,02$	R
8	PA 12 B50	$\sim 23^\circ\text{C}$	1000	$-40 \pm 3^\circ\text{C}$	$14,69 \pm 1,85$	R
9	PA 12 B50	$\sim 23^\circ\text{C}$	3000	$-40 \pm 3^\circ\text{C}$	$19,47 \pm 0,10$	R
10	PA 12 B50	$\sim 23^\circ\text{C}$	5000	$-40 \pm 3^\circ\text{C}$	$16,48 \pm 1,21$	R
11	PA 12 B50	100°C	1000	$-40 \pm 3^\circ\text{C}$	$20,02 \pm 1,29$	R
12	PA 12 B50	100°C	3000	$-40 \pm 3^\circ\text{C}$	$18,53 \pm 1,57$	R
13	PA 12 B50	100°C	5000	$-40 \pm 3^\circ\text{C}$	$9,53 \pm 0,16$	R
14	PA 12 B100	$\sim 23^\circ\text{C}$	1000	$-40 \pm 3^\circ\text{C}$	$14,75 \pm 1,80$	R
15	PA 12 B100	$\sim 23^\circ\text{C}$	3000	$-40 \pm 3^\circ\text{C}$	$23,45 \pm 2,94$	R
16	PA 12 B100	$\sim 23^\circ\text{C}$	5000	$-40 \pm 3^\circ\text{C}$	$20,03 \pm 1,42$	R
17	PA 12 B100	100°C	1000	$-40 \pm 3^\circ\text{C}$	$16,92 \pm 1,44$	R
18	PA 12 B100	100°C	3000	$-40 \pm 3^\circ\text{C}$	$15,84 \pm 3,20$	R
19	PA 12 B100	100°C	5000	$-40 \pm 3^\circ\text{C}$	$9,54 \pm 0,05$	R

ANEXO A – Resolução ANP nº 45 de 25.8.2014

Tabela 43 - Resolução ANP N° 14, DE 11.5.2012 – DOU 18.5.2012
 Revogada pela Resolução ANP N° 45, 25.8.2014 – DOU 26.8.2014 – efeitos a partir de 26.8.2014

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	(2)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662 NBR 15995
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono, máx. (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (8) 15771	6584 (8) -	EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx. (9)	% massa	0,25	15344 15908	6584 (8) -	EN 14105 (8)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (10)	h	6	-	-	EN 14112 EN 15751 (8)

Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP – 2014

Tabela 44 - Notas da Resolução ANP N° 45 de 25/08/2014

Notas:

- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) Será admitido o limite de 380 mg/kg 60 dias após a publicação da Resolução.
A partir de 1° de janeiro de 2013 até 31 de dezembro de 2013 será admitido o limite máximo de 350 mg/kg e a partir de 1° de janeiro de 2014, o limite máximo será de 200 mg/kg.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (6) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (7) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.
- (8) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.
- (9) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.
- (10) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

ANEXO B – Ficha Técnica Vestamid® X7393

Ficha de especificação			
VESTAMID® X7393 blk (sw) - PA12-I			
Evonik Industries AG			
Informação do produto			
VESTAMID® X7393 blk			
Resin: ISO 1874-PA12-HIP, EHL, 22-005			
Propriedades reológicas	Valor	Unidade	Método de ensaio
Índice de fluidez volumétrico, MVR	24	cm ³ / 10min	ISO 1133
Temperatura	275	°C	ISO 1133
Carga	5	kg	ISO 1133
Contração após a moldagem, paralelo	0.8	%	ISO 294-4, 2577
Contração após a moldagem, perpendicular	1.4	%	ISO 294-4, 2577
Propriedades mecânicas	Valor	Unidade	Método de ensaio
Módulo de tração	580	MPa	ISO 527-1/-2
Tensão no escoamento	31	MPa	ISO 527-1/-2
Deformação no escoamento	28	%	ISO 527-1/-2
Deformação nominal na ruptura	>50	%	ISO 527-1/-2
Resistência ao impacto Charpy , +23°C	N	kJ/m ²	ISO 179/1eU
Resistência ao impacto Charpy , -30°C	N	kJ/m ²	ISO 179/1eU
Res. impacto Charpy c/entalhe, +23°C	115 ^[P]	kJ/m ²	ISO 179/1eA
Res. impacto Charpy c/entalhe, -30°C	8	kJ/m ²	ISO 179/1eA
P: Partial Break			
Propriedades térmicas	Valor	Unidade	Método de ensaio
Temperatura de fusão, 10°C/min	173	°C	ISO 11357-1/-3
Temperatura de deflexão térmica, 1.80 MPa	45	°C	ISO 75-1/-2
Temperatura de deflexão térmica, 0.45 MPa	115	°C	ISO 75-1/-2
Temperatura de amolecimento Vicat, 50°C/h 50N	130	°C	ISO 306
Coef. de expansão térmica linear, paralelo	140	E-6/K	ISO 11359-1/-2
Coef. de expansão térmica linear, perpend.	140	E-6/K	ISO 11359-1/-2
Flamabilidade a 1.5mm esp. nom.	HB	class	IEC 60695-11-10
Espessuras do tubo de teste	1.6	mm	IEC 60695-11-10
Flamabilidade a espessura h	HB	class	IEC 60695-11-10
Espessuras do tubo de teste	3.2	mm	IEC 60695-11-10
Propriedades elétricas	Valor	Unidade	Método de ensaio
Constante dielétrica, 100Hz	7	-	IEC 60250
Constante dielétrica, 1MHz	4.2	-	IEC 60250
Fator de dissipação dielétrica, 100Hz	1900	E-4	IEC 60250
Fator de dissipação dielétrica, 1MHz	1100	E-4	IEC 60250
Resistividade volumétrica específica	1E10	Ohm*m	IEC 60093
Resistência elétrica	27	kV/mm	IEC 60243-1
Índice comparativo de linha de fuga	600	-	IEC 60112
Outras propriedades	Valor	Unidade	Método de ensaio
Absorção de umidade	0.6	%	Sim. to ISO 62
Densidade	1020	kg/m ³	ISO 1183
Produção de amostra para teste	Valor	Unidade	Método de ensaio
Moldagem por injeção, temperatura da massa	240	°C	ISO 294
Moldagem por injeção, temperatura do molde	80	°C	ISO 10724
Moldagem por injeção, velocidade de injeção	200	mm/s	ISO 294
Moldagem por injeção, pressão de recalque	70	MPa	ISO 294

Figura 35 - Propriedades da poliamida 12 - Vestamid®X7393

Fonte: EVONIK, 2013