

Estudio de los efectos de biocombustible en Polímeros utilizados en automóviles

Mercedes Gómez Mares, María Eugenia Martínez Ortega, Guillermo Arroyo Ortega, Hortensia Reyes Blas, Juan Francisco Hernández Paz, Clemente Márquez Márquez

Departamento de Ingeniería de Materiales
Delphi Automotive Systems S.A. de C.V.
Ciudad Juárez, México
mercedes.gomez.mares@delphi.com

Abstract— Biofuels have become a viable option for meeting the energy needs of automotive industry. However, these new types of fuels may modify the polymer properties in a greater way than common gasoline or diesel fuel. Thus, it is essential to understand the effects of biofuel on these polymers. The present study is focused on the understanding that biofuel exerts on some automotive polymers. The selected fuel for testing was fuel C with aggressive methanol. Polymers were soaked in the selected biofuel for 1008 h at high temperature (80°C). Mechanical properties were evaluated before and after the fuel exposure. The results show that mechanical properties of all the analyzed polymers were affected.

Keyword— *biofuel, compatibility, polymer, POM, PPA, PPS.*

Resumen— Los biocombustibles se han convertido en una opción viable para cumplir con las demandas de la industria automotriz. Sin embargo, estos combustibles pueden modificar las propiedades de los polímeros expuestos a ellos en mayor grado que los combustibles comunes. Por tanto, es esencial analizar los efectos de los biocombustibles en los polímeros automotrices. Este estudio se centra en el efecto que el biocombustible tiene en polímeros automotrices. El combustible seleccionado fue el C con Metanol. Los polímeros fueron inmersos en el combustible seleccionado por 1008h a alta temperatura (80°C). Las propiedades mecánicas fueron evaluadas antes y después de la exposición. Los resultados muestran que las propiedades de los polímeros fueron afectadas por el combustible, principalmente las de la familia de acetales.

Palabras claves— *biocombustible, compatibilidad, polímero, POM, PPA, PPS.*

I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años los biocombustibles se han convertido en una solución factible para la sustitución paulatina de los combustibles derivados del petróleo por otros más limpios y de origen renovable, de acuerdo con los autores Hassan y Kalam [1]. Ejemplos de biocombustibles son los biodiesel y las mezclas de gasolina con alcohol, también conocidas como combustibles flexibles. En los combustibles flexibles el uso alcohol los hace más agresivos con los materiales expuestos a ellos que los combustibles convencionales, aunque tienen la ventaja de tener un mayor octanaje, según lo reportado por Berlanga-Labari, Albistur-Goñi, Barado-Pardo y Gutierrez-Peinado [2] y por Baena, Jaramillo y Calderón [3].

Por otro lado, Maxwell [4] publica que la utilización de polímeros en la industria automotriz ha ido en aumento, con el objetivo de hacer vehículos más ligeros, bajar los costos y optimizar el rendimiento del combustible. Es común encontrar polímeros de diversas familias tales como Polioximetileno (POM), Poliftalamida (PPA) y Sulfuro de Polifenileno (PPS) en componentes del sistema de combustible, pues en dichas aplicaciones se requieren polímeros cuyas propiedades incluyan el ser resistentes al calor y químicamente. Dichos materiales quedan expuestos directamente al combustible, por lo que se hacen necesarias las pruebas de compatibilidad.

Algunos estudios, como el de Baena, Jaramillo y Calderón [3] reportan que ciertos acetales muestran hinchamiento o degradación al ser expuestos a combustibles tales como el etanol. Pasa, Maciel Machado y Barra [5] mencionan que el efecto polar del alcohol puede lograr la extracción de plastificantes

contenidos en hules, así como modificar sus propiedades mecánicas, pero pocos estudios han sido realizados para analizar los efectos de combustibles con metanol. El uso del metanol como combustible se está extendiendo rápidamente en China de acuerdo con lo reportado por Yang y Jackson [6].

En este trabajo se analizan los efectos de un combustible flexible – combustible C con 30% de metanol agresivo (CM30A) – en las propiedades mecánicas de algunos polímeros utilizados en el sistema de combustible de un automóvil: POM, PPA y PPS.

II. METODOLOGIA

A. Materiales y Combustible

En la Tabla 1 se presentan los materiales poliméricos estudiados y sus principales características. Las estructuras básicas de estos materiales se muestran en la Fig. 1. Estos grados corresponden a algunos tipos de polímeros que pueden ser utilizados en alguno de los componentes del sistema de combustible como la bomba, las válvulas entre otros. Las muestras utilizadas tenían la forma estándar tal y como se describe en la ASTM D638 [7] o ISO 527-2 [9].

Tabla 1. Materiales estudiados

Código	Polímero		
	Familia	Carga	Características
POM 1	Poliacetal copolímero o Polioximetileno	10% fibra de vidrio	Alta estabilidad a degradación térmica y oxidativa, buena resistencia química a combustibles
POM 2	Poliacetal o Polioximetileno	0%	Resistencia excelente al sour diesel caliente
PPS 1	Sulfuro de Polifenileno	40% fibra de vidrio	Resistencia química y al calor. Alta dureza y rigidez a altas temperaturas
PPA 1	Poliftalamida	30% fibra de vidrio	Estabilizado al calor, lubricado

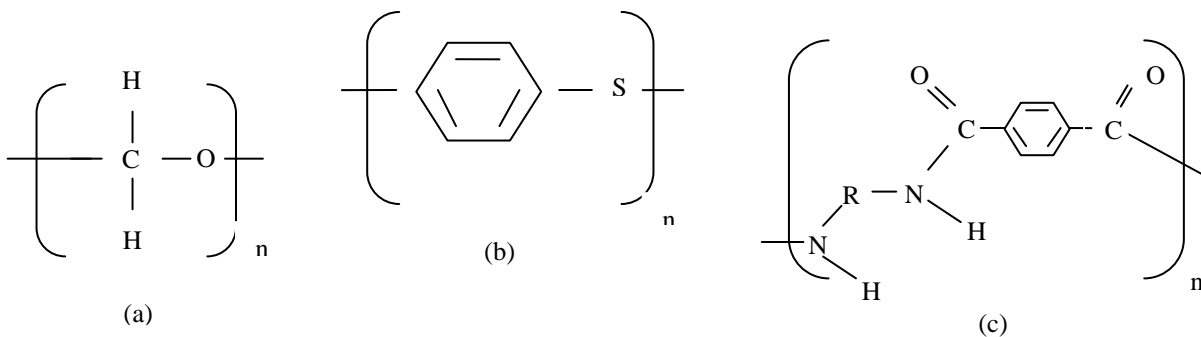


Fig. 1. Estructuras básicas de los polímeros incluidos en el estudio: (a) POM, (b) PPS, (c) PPA.

Con lo que respecta al combustible, se seleccionó uno de tipo flexible, es decir, una mezcla de gasolina con alcohol. El combustible utilizado fue CM30A: 70% de combustible C con 30% de metanol agresivo, de acuerdo con lo establecido por la SAE J1681 [10].

B. Procedimiento experimental, Análisis e Instrumentación

Las muestras de cada uno de los grados elegidos para el estudio se colocaron en un contenedor de acero inoxidable expresamente diseñado para la realización de pruebas de compatibilidad. Los contenedores se llenaron con el combustible seleccionado hasta cubrir completamente las muestras, se cerraron herméticamente y se introdujeron en un horno. Las pruebas se realizaron a 80°C y tuvieron una duración de 1008 h. Se realizaron muestreos cada 168, 360, 504 y 1008 horas. Con las muestras obtenidas se realizaron pruebas mecánicas, análisis térmicos (TGA y DSC), así como espectrometría infrarroja, cuyos procedimientos se describen a continuación.

Pruebas Mecánicas. Se utilizó una máquina de tensión Instron 5581 con un extensómetro de tipo “clip-on”. Se obtuvieron mediciones de diversas propiedades tales como: Resistencia a la cedencia, Resistencia a la ruptura, Elongación a la cedencia, Elongación a la ruptura y Módulo de Young.

Análisis Termogravimétricos (Thermogravimetric analysis TGA). Con la finalidad de observar si la exposición de los polímeros a combustible produjo algún cambio significativo en el material se llevaron a cabo análisis termogravimétricos con el Thermogravimetric Analyzer Pyris 1 de Perkin Elmer. Se utilizó una rampa de 10°C/min hasta una temperatura de 550°C en atmósfera de nitrógeno, para después continuar con la misma rampa hasta 700°C con oxígeno. Un procedimiento similar, pero hasta una temperatura inferior y con una rampa más veloz fue utilizado por Baena, Jaramillo y Calderón [3] para el estudio de los efectos de gasolina con etanol en materiales poliméricos utilizados en automóviles.

Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimetry DSC). Los efectos del combustible en el polímero fueron analizados además con el calorímetro diferencial de barrido DSC 8500 con hyperDSC, Perkin Elmer, en donde variaciones en los puntos de fusión del material pueden ser observados. El método utilizado dependió del polímero que se deseara analizar. Para las muestras de la familia POM consistió en una rampa de 10°C/min hasta alcanzar una temperatura de 220°C, a continuación un enfriamiento hasta 50°C, y la repetición otra vez de este mismo proceso. Para las familias PPA y PPS, se corrió una rampa de 10°C/min hasta alcanzar una temperatura de 320°C, a continuación un enfriamiento hasta 50°C, y la repetición otra vez de este mismo proceso.

Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy FTIR). Esta técnica de análisis fue empleada para determinar si existieron cambios estructurales notorios en los polímeros expuestos al combustible flexible. Se utilizó un espectrómetro Nicolet iS10, Smart iTR de Thermo Scientific, con una resolución de 4 cm⁻¹ en rango de longitud de onda de 4000 a 500 cm⁻¹.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Propiedades mecánicas

A continuación se presentan los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas realizadas a las muestras expuestas al combustible.

En la figura 2 se muestran la resistencia de tensión a la cedencia y la resistencia de tensión a la ruptura en los polímeros analizados. El tiempo cero corresponde a los materiales originales no expuestos aún al combustible. Como puede observarse, la inmersión de los polímeros en el combustible CM30A dió como resultado una muy ligera disminución en la resistencia de tensión a la cedencia. Lo mismo sucedió con la resistencia de tensión a la ruptura. En otras palabras, el esfuerzo necesario para que los materiales pasaran de un estado elástico a uno plástico disminuyó ligeramente. Por otro lado, como era de esperarse, los materiales de las familias PPA y PPS tuvieron una mayor resistencia a la cedencia y a la ruptura que los materiales pertenecientes a la familia POM, debido a que los primeros materiales

mencionados tienen una mayor resistencia química debido a la estabilidad de sus enlaces químicos y de su estructura molecular.

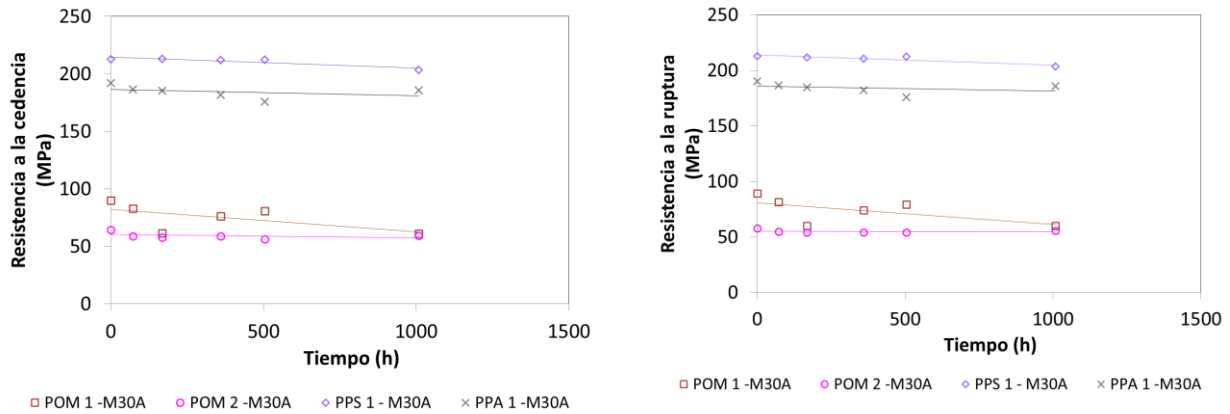


Fig. 2. Resistencia de Tensión a la cedencia y a la ruptura

En la figura 3 se presentan los resultados correspondientes a la elongación a la cedencia y a la Elongación a la ruptura. Los polímeros de las familias PPA y PPS no presentaron cambios significativos en estas propiedades, mientras que los materiales POM se vieron afectados notablemente. En la elongación a la cedencia, tanto el POM 1, correspondiente a un grado con carga de 10% de fibra de vidrio, como el POM 2, sin carga, presentaron un aumento del 100% en dicha propiedad, posiblemente debido a que el metanol actúe como plastificante. Con lo que respecta a la elongación a la ruptura, ésta también aumentó para los materiales POM y las muestras de PPA y PPS tampoco sufrieron cambios, al igual que sucedió en la elongación a la cedencia.

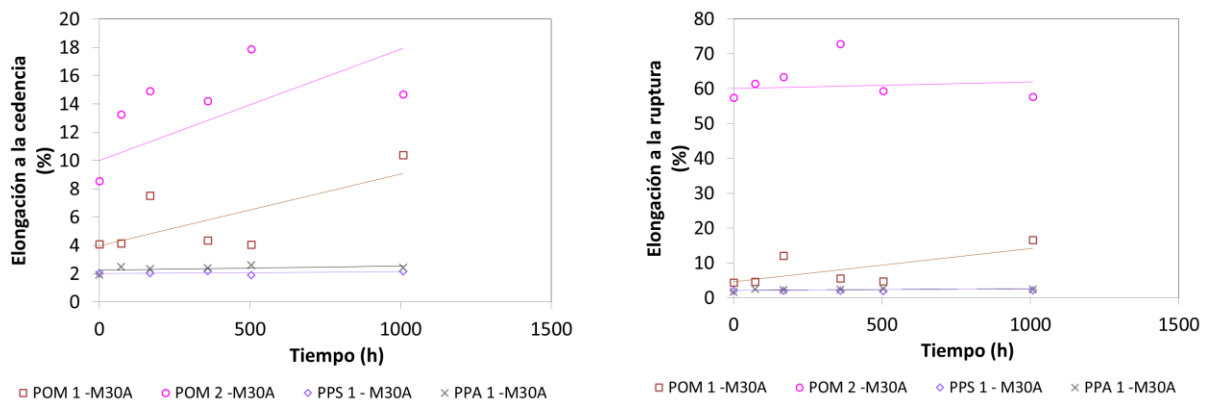


Fig. 3. Elongación a la cedencia y Elongación a la ruptura.

Con lo que respecta al módulo de Young, los resultados pueden observarse en la figura 4. Éste disminuyó muy ligeramente para los materiales PPA y PPS, mientras que para ambos materiales POM la

disminución fue de alrededor del 50%. Esto significa que los materiales POM después de ser expuestos al combustible CM30A se vuelven más susceptibles a la deformación, es decir, requieren un menor esfuerzo para ser deformados. Esto puede deberse a que el metanol contenido en el combustible es altamente polar, lo que facilita su interacción con la matriz polimérica. El grupo hidroxilo posiblemente reacciona con los hidrógenos del polímero dando lugar al cambio en las propiedades mecánicas del material.

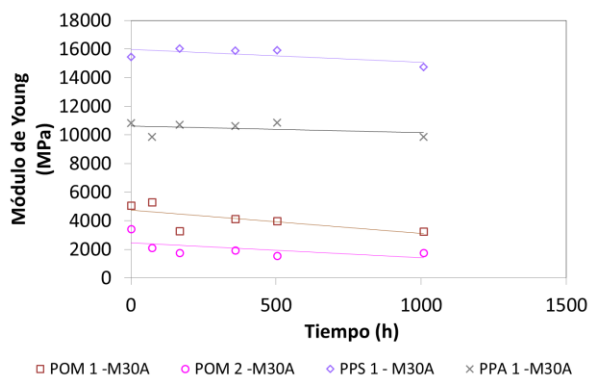


Fig. 4. Módulo de Young.

B. Análisis térmicos (TGA y DSC)

A fin de comprender un poco más lo ocurrido con los polímeros expuestos a combustible, se realizaron análisis térmicos que permitieran un mayor entendimiento de la degradación reflejada en los resultados de las mediciones de las propiedades mecánicas. Mediante los análisis termogravimétricos es posible observar el grado de degradación de las muestras expuestas a combustible al compararlas con la curva del material original. Por otro lado, con los análisis calorimétricos diferenciales las variaciones en los puntos de fusión podrían indicar un posible cambio en el polímero.

En la figura 5 se puede observar que no hay diferencias significativas entre las muestras de POM 1 inmersas en combustible CM30A y las muestras originales sin sumergir. Aunque posiblemente el polímero fue parcialmente atacado por el combustible esto no se refleja considerablemente en la curva resultante de análisis termogravimétrico. De 250 a 320 °C se observa que la curva del POM 1 expuesto al combustible es más baja que la del polímero sin exponer, probablemente algunas sustancias de bajo peso molecular fueron extraídas por el combustible ocasionando esta variación. A continuación se observa la degradación térmica del polímero hasta los 400°C, y al finalizar en la muestra sólo queda lo correspondiente al relleno o carga de fibra de vidrio (10%). Para el POM 2 tampoco se encontraron diferencias significativas entre el material expuesto al CM30A y el no expuesto.

Con lo que respecta al PPS, aunque no hay cambios significativos, es posible observar como el material ya expuesto al combustible se degrada más rápidamente que el polímero no expuesto: el polímero expuesto comienza la degradación a los 125°C, mientras que el no expuesto, a los 365°C, por lo tanto, la estabilidad térmica del PPS se ve afectada con la exposición al CM30A. En ambos casos, la degradación se lleva a cabo en dos pasos. No hay humedad contenida en ninguna de las muestras, pues nos hay pérdidas de peso alrededor de los 100°C. En el primer paso se degrada el polímero, mientras que en el segundo posiblemente se degrada el carbón remanente del polímero, quedando como residuo el 40% de relleno de fibra de vidrio.

Para el PPA 1 tenemos un comportamiento similar al del PPS, donde tampoco hay diferencias significativas entre ambos materiales. El PPA expuesto al CM30A comienza la degradación a una

temperatura más baja que el polímero no expuesto. La degradación se lleva a cabo en tres pasos: en el primer paso se pierde el 54% de la masa, en el segundo, un 14% adicional, y en el tercer paso sólo el 2%, quedando como residuo el 30% de la carga de fibra de vidrio.

Por tanto, los cambios reflejados en las propiedades mecánicas de los materiales son apenas perceptibles en los diagramas termogravimétricos, observándose sólo una ligera disminución en la estabilidad térmica de los materiales expuestos al combustible.

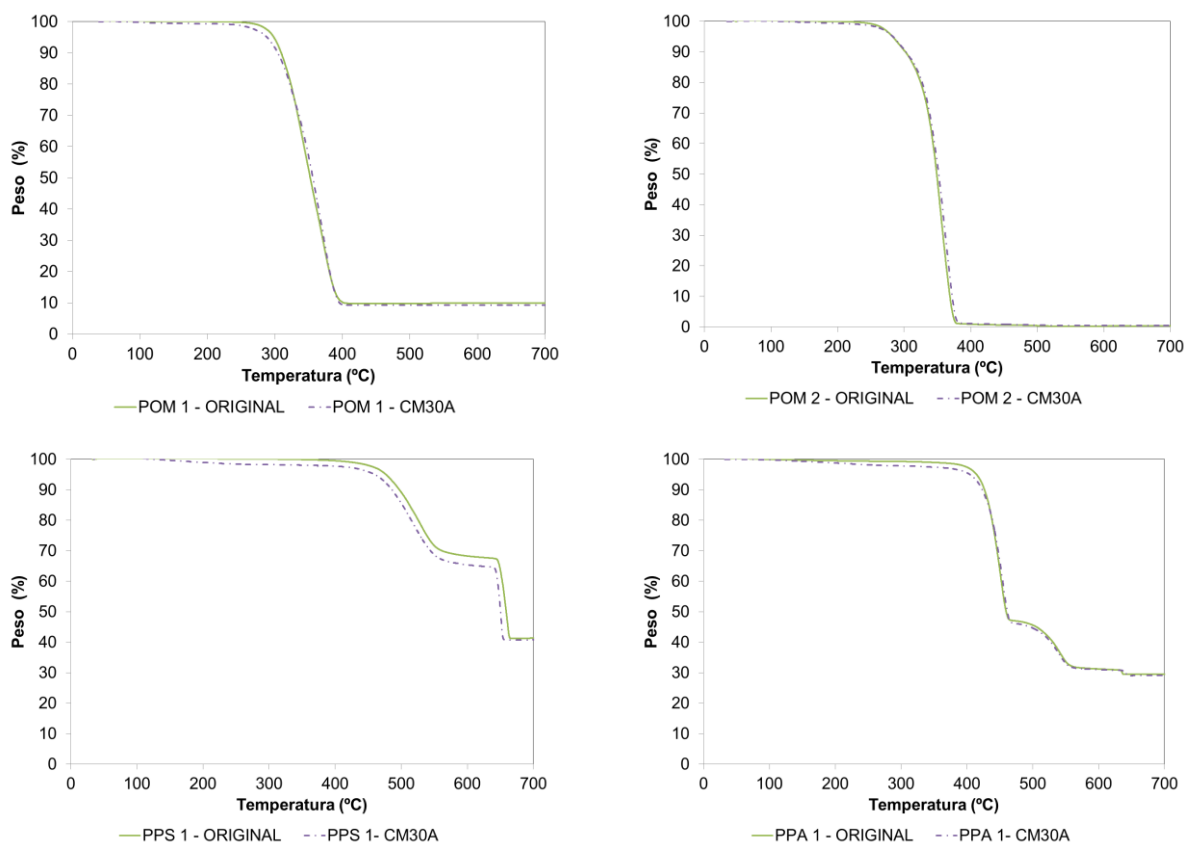


Fig. 5. Diagramas TGA para los diferentes polimeros probados.

Los termogramas del DSC muestran las curvas exotérmicas y endotérmicas de los polímeros expuestos al combustible así como de los originales (fig. 6 y Tabla II).

Para el POM 1, las muestras expuestas y sin exponer al combustible tuvieron un punto de fusión de 166°C y de cristalización en 145°C, no habiendo diferencias significativas en las curvas de ambos materiales.

En el diagrama del POM 2, los polímeros no expuestos al CM30A tuvieron un punto de fusión de 169°C, y las muestras expuestas al combustible lo tuvieron de 168°C, lo cual no se considera una diferencia significativa. El punto de cristalización estuvo en 144°C para ambos tipos de muestra.

Las muestras correspondientes al PPS no expuesto y expuesto al combustible mostraron el mismo punto de fusión de 283°C y de cristalización en 243°C.

Con lo que respecta al PPA, los polímeros expuestos y no expuestos al CM30A tuvieron el mismo punto de fusión en 306°C y el punto de cristalización en 281°C.

De esto es posible concluir que no hubo cambios significativos en las cadenas poliméricas de los materiales expuestos al combustible, pues no se observan grandes diferencias en los diagramas calorimétricos de las muestras expuestas y no expuestas al CM30A.

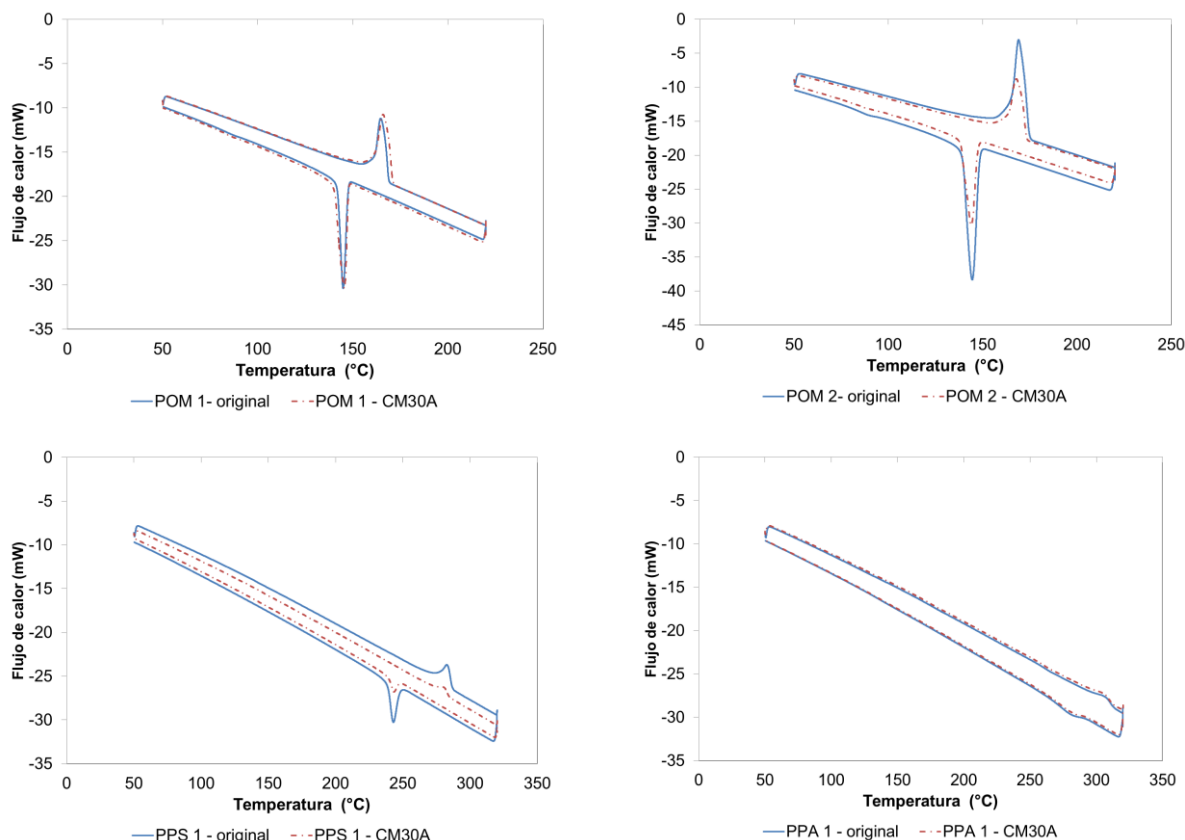


Fig. 6. Diagramas DSC para los diferentes polimeros probados.

Tabla 2. Resultados del DSC

Muestra		Resultados DSC	
		Punto de fusion (°C)	Punto de cristalización (°C)
POM 1	Original	166	145
	CM30A	166	145
POM 2	Original	169	144
	CM30A	168	144
PPS 1	Original	283	243
	CM30A	283	243
PPA 1	Original	306	281
	CM30A	306	281

C. Espectrometría de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 7 se presentan los espectros correspondientes a las diferentes familias de polímeros probadas. En cada diagrama se muestran las curvas del polímero original y del polímero expuesto al combustible CM30A al final de 1008 h de inmersión.

Los espectros de la familia POM muestran ligeras bandas de absorción entre los 2800 y 3000 cm^{-1} debido a los enlaces CH_2 y fuertes a los 650 a 1250 cm^{-1} , por los enlaces C-O-C, lo que es consistente con lo encontrado por Baena, Jaramillo y Calderón [3]. No se observan variaciones importantes en los picos después de la inmersión en combustible.

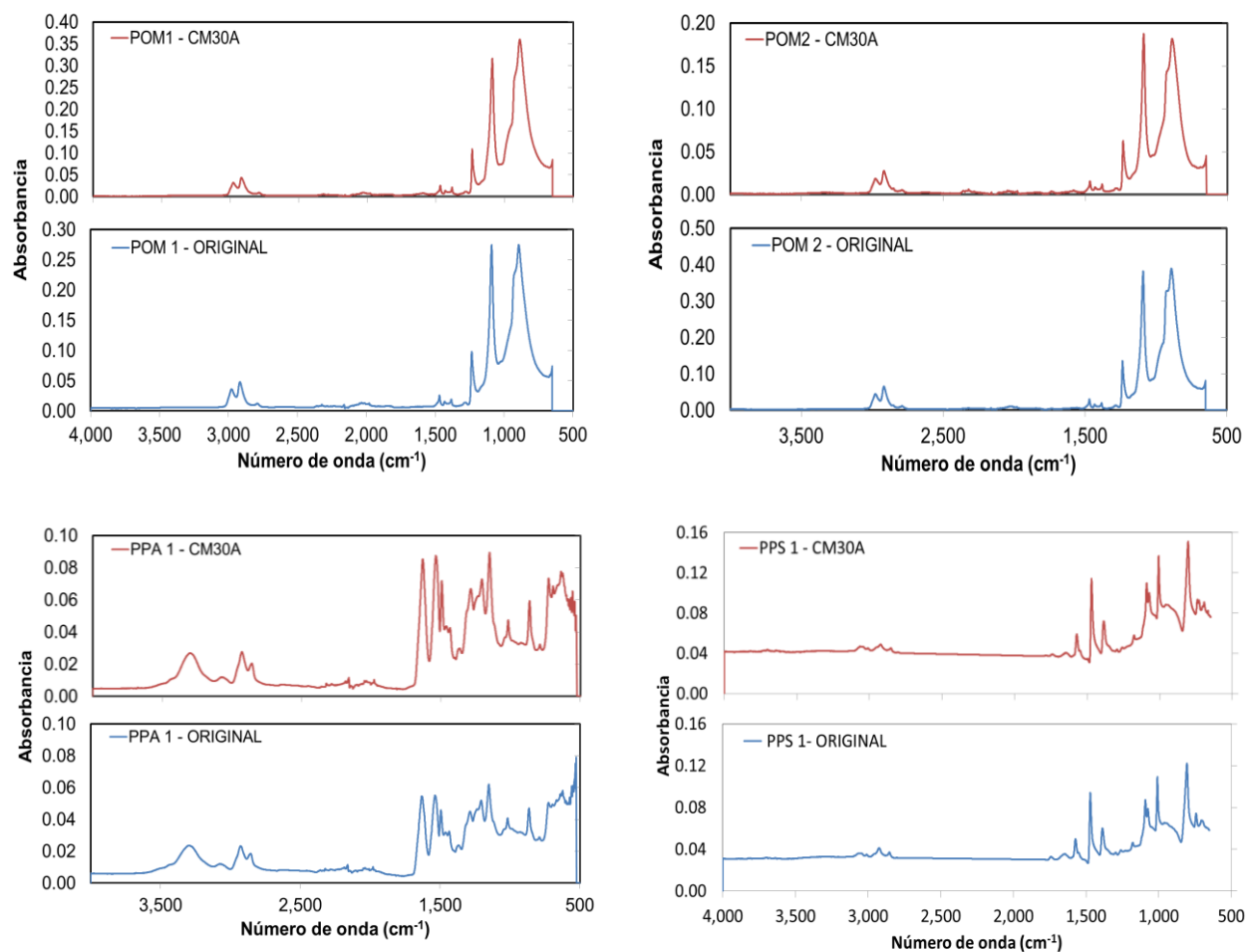


Fig. 7. Diagramas FTIR para los diferentes polimeros probados.

El polímero de la familia PPA muestra un espectro con bandas de absorción fuertes de 500 a 1700 cm^{-1} , y de 2770 a 3400 cm^{-1} . El primer rango corresponde a los hidrocarburos alifáticos, que absorben entre 1460 y 1380 cm^{-1} . También en esta región se encuentran las amidas alifáticas secundarias, entre 1570 y 1515 cm^{-1} . En el segundo rango tenemos de nuevo los hidrocarburos alifáticos y las amidas alifáticas secundarias, con absorción entre 3320 y 3070 cm^{-1} [11]. No existen diferencias significativas entre el polímero original y el expuesto al combustible.

Para el PPS se pueden observar diversas bandas de absorción características de este polímero: en 1471 cm^{-1} debido a los enlaces C=C en el benceno. También se pueden distinguir diversas bandas de absorción en 1091 y 1010 cm^{-1} que corresponden a la naturaleza cristalina del PPS, de acuerdo con lo reportado por Rumale et al. [12]. No existen diferencias significativas entre la curva del PPS original y el expuesto a combustible, lo que significa que los cambios que modificaron las propiedades mecánicas

no fueron muy grandes a nivel de la estructura del polímero, pues no alcanzan a apreciarse mediante esta técnica.

IV. CONCLUSIONES

La familia de polímeros más afectada por la exposición al CM30A, un combustible a base de gasolina con metanol, fue la de los Polioximetilenos (POM).

En las propiedades mecánicas se observó que la resistencia de tensión a la cedencia y la resistencia de tensión a la ruptura disminuyeron ligeramente, principalmente en los materiales POM. La elongación a la cedencia y la elongación a la ruptura no sufrieron variaciones significativas para los materiales PPA y PPS, en cambio los materiales POM sufrieron un aumento de alrededor del 100% en la elongación a la cedencia, y un aumento un poco menor en la elongación a la ruptura. El módulo de Young se redujo un poco para los polímeros de las familias PPA y PPS, y disminuyó un 50% para los polímeros POM

Los análisis térmicos TGA y DSC mostraron que no hubo diferencias significativas entre las curvas de los polímeros expuestos al combustible y aquellas de los no expuestos. No hubo cambios significativos en los puntos de fusión y cristalización de las diferentes familias de polímeros, debido a que tal vez los cambios reflejados en las propiedades mecánicas, que fueron provocados por el combustible, no afectaron dramáticamente la estructura del polímero como para poder observarse en los análisis térmicos.

El análisis con espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) no mostró diferencias significativas en los espectros de POM antes y después de la inmersión en el combustible flexible, así como en el diagrama correspondiente al PPA y al PPS.

RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACyT que otorgó apoyo para la realización de este proyecto mediante el convenio FORDECYT-Doctores no. 174509. También se agradece la colaboración de José Arias, técnico del laboratorio de materiales.

REFERENCIAS

- [1] M. Hj. Hassan, Md. A. Kalam, "An overview of biofuel as a renewable energy source: development and challenges" *Procedia Eng.* Vol. 56, pp 39-53, 2013.
- [2] C. Berlanga-Labari, A. Albistur-Goñi, I. Barado-Pardo, M. Gutierrez-Peinado, "Compatibility study of high density polyethylene with bioethanol-gasoline blends", *Materials and Design*, Vol. 32, pp. 441-446, 2011.
- [3] L. Baena, F. Jaramillo, J.A. Calderon, "Aggressiveness of a 20% bioethanol 80% gasoline mixture on autoparts: II Behavior of polymeric materials", *Fuel*, Vol. 95, 312-319, 2012.
- [4] J. Maxwell, *Plastics in the automotive industry*. SAE International. Abington, Cambridge: Woodhead Publishing LTD, 1994.
- [5] V. M. D. Pasa, A. V. Maciel, J. C. Machado, G. O. Barra, "Compatibility Study of NBR/PVC Blend with Gasolines and Ethanol Fuel", *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 85, No. 2, pp 195-206, 2012.
- [6] C.J. Yang, R. B. Jackson, "China's growing methanol economy and its implications for energy and the environment", *Energy Policy* Vol. 41, pp.878-884, 2012.
- [7] ASTM D638 - 10 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, DOI: 10.1520/D0638-10, 2010
- [8] ISO 527-1, *Plastics – Determination of tensile properties – Part 1: General Principles*. Second Edition. Switzerland, 2012.
- [9] ISO 527-2,2. *Plastics Determination of tensile properties. Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics*. Second Edition. Switzerland, 2012.

- [10] SAE J1681. Surface Vehicle Recommended Practice. (R) Gasoline, Alcohol, and Diesel Fuel Surrogates for Materials Testing. SAE International. The Engineering Society For Advancing Mobility Land Sea Air and Space.USA,2000.
- [11] OMNIC database. OMNIC 8.3.103. Thermo Fisher Scientific Inc. 1992 -2011.
- [12] N.Rumale¹, S. Arbuj, G. Umarji, M. Shinde, U. Mulik, A. Pokle, D. Amalnerkar. “Single Step Solid-Solid Reaction Scheme for the Synthesis of Cobalt Sulphide-Oxide Nanoparticles in Polymer Matrix”. Advances in Nanoparticles, Vol. 2, pp. 28-31, 2013.