

Workshop: Qualidade de Biodiesel e sua Misturas

# Oxidação e Polimerização de misturas Diesel/Biodiesel

Bruno Pasquini Pivesso

Brasília – Abril 2019



# Estágio: Pesquisa em Biocombustíveis

- **Ford Research and Innovation Center:** cientistas, engenheiros e técnicos responsáveis em fornecer suporte para a empresa nos âmbitos de segurança, sustentabilidade e mobilidade acessiva via inovação em ciência e tecnologia.

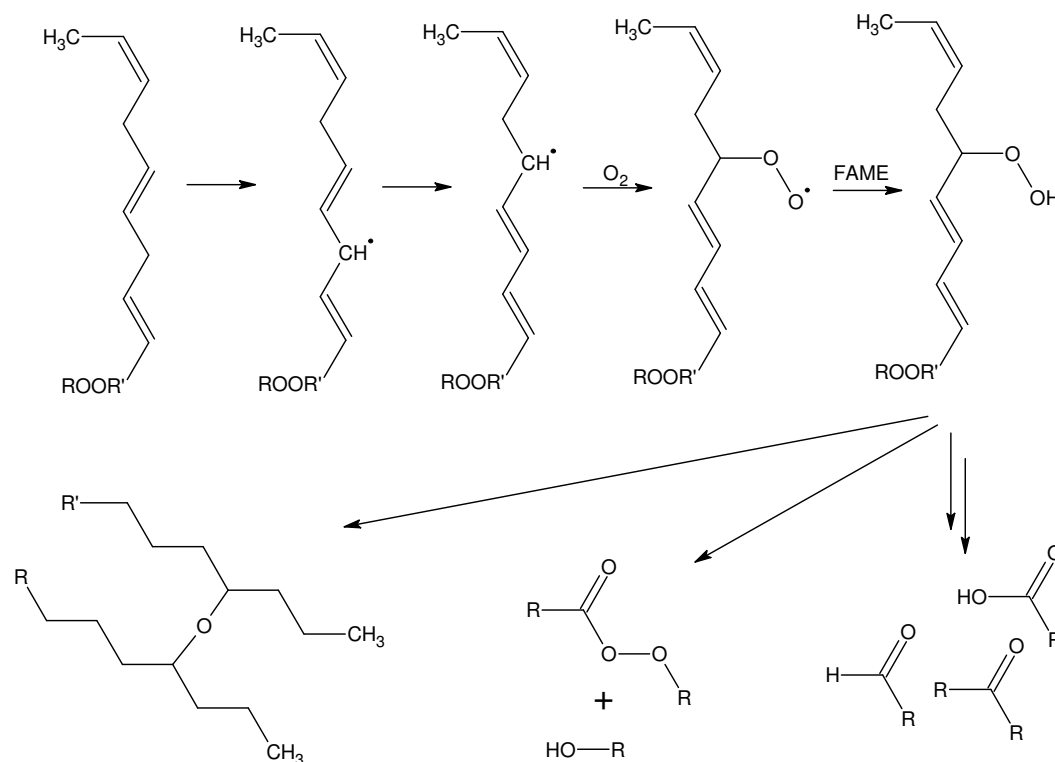


# A questão da Estabilidade Oxidativa

- Estabilidade oxidativa é um importante parâmetro de qualidade para o biodiesel
- Variáveis: temperatura, composição da blenda, tempo, presença de antioxidante, presença de metais (iniciador), incidência de radiação (luz), grau de insaturação
- Perda da estabilidade pode resultar na produção de sedimentos insolúveis e gomas, causando um sério problema para o sistema injetor, sistema de combustão e até mesmo os filtros do motor a diesel
- Situação não pode ser completamente evitada, porém esforços tem sido feito no desenvolvimento de antioxidantes que retardem o processo assim como no desenvolvimento de combustíveis alternativos no qual este processo seja desacelerado

# Mecanismo de degradação

- Processo muito complexo
- Oxidação primária: formação de radicais livres nas regiões insaturadas; átomo de hidrogênio é abstraído da molécula; presença de oxigênio no meio resulta na formação de hidroperóxidos.
- Oxidação secundária: decomposição do hidroperóxido acumulado resultando em uma grande variedade de compostos → problemas devido a um aumento na acidez, viscosidade e sedimentos.



# Proposta a ser desenvolvida



- Objetivo do estágio: utilização de técnicas analíticas para avaliar e quantificar as alterações na composição química e propriedades físicas de blendas diesel/biodiesel envelhecidas, com ênfase em compostos de alta massa molecular
- Input para o artigo: oxidação das blendas de combustível e a formação de produtos poliméricos de alto peso molecular, caracterizando via PV, TAN, Anisidina, FTIR, Incorporação de oxigênio, densidade, viscosidade, TGA e GPC.

# Envelhecimento (oxidação)

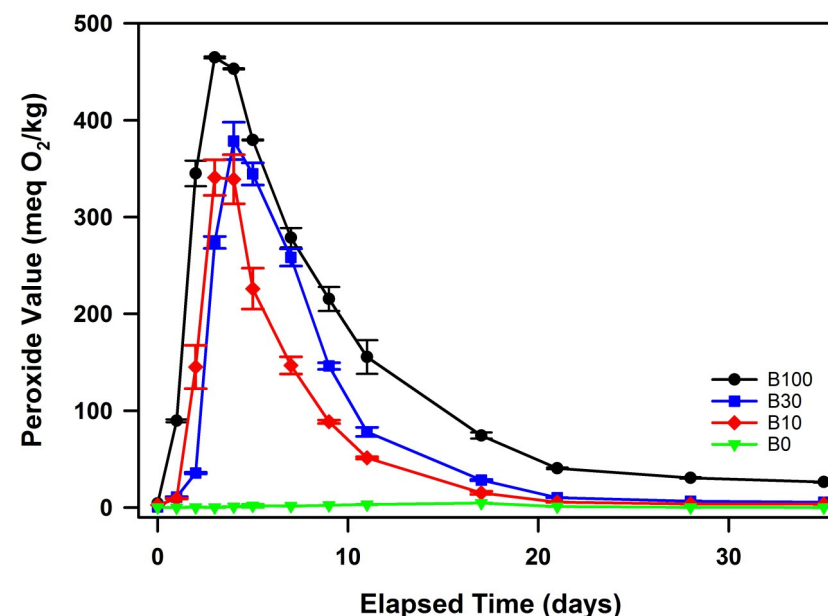
- Equipamento: baseado na ASTM D2274
- Standard Test Method for Oxidation Stability of Distillate Fuel Oil (Accelerated Method)
- Tubo de vidro + tampa (condensador)
- $T = 90^{\circ}\text{C}$
- Fluxo de ar:  $100\text{mL} \pm 5\text{mL}$
- Volume inicial: 300mL (B0, B10, B30 e B100)



# Caracterização: métodos e resultados

## Índice de peróxido

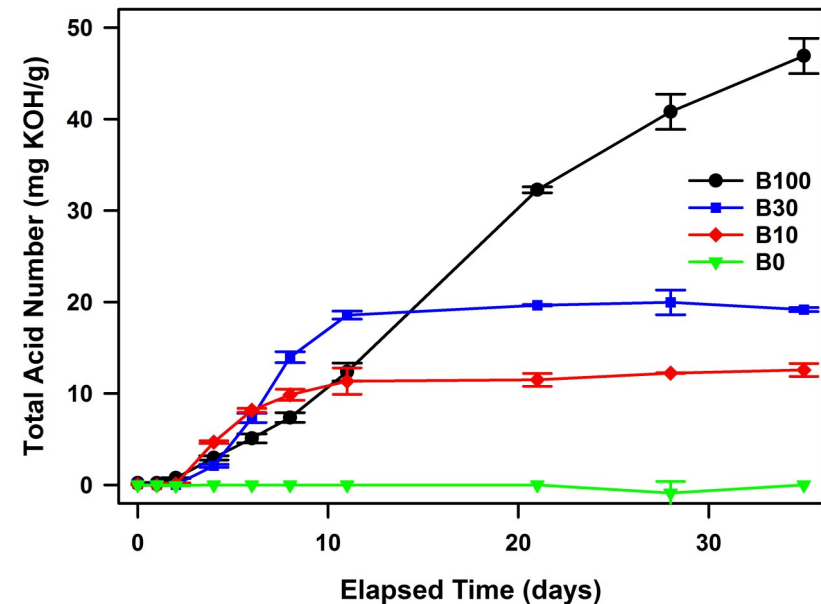
- Baseado na norma técnica ASTM D3703
- Titulação com tiosulfato de sódio do  $I_2$  gerado após reação do peróxido com íons iodeto
- Produto da oxidação primária
- Maior pico para a maior porcentagem de biodiesel estudada, B100, atingindo um valor de 465 meq  $O_2$ /kg



# Caracterização: métodos e resultados

## Número de ácido

- Diretamente relacionado com as condições de armazenamento do produto → oxidação secundária do biodiesel; tende a aumentar com o passar do tempo
- Baseado na norma técnica ASTM D664
- Titulação com KOH

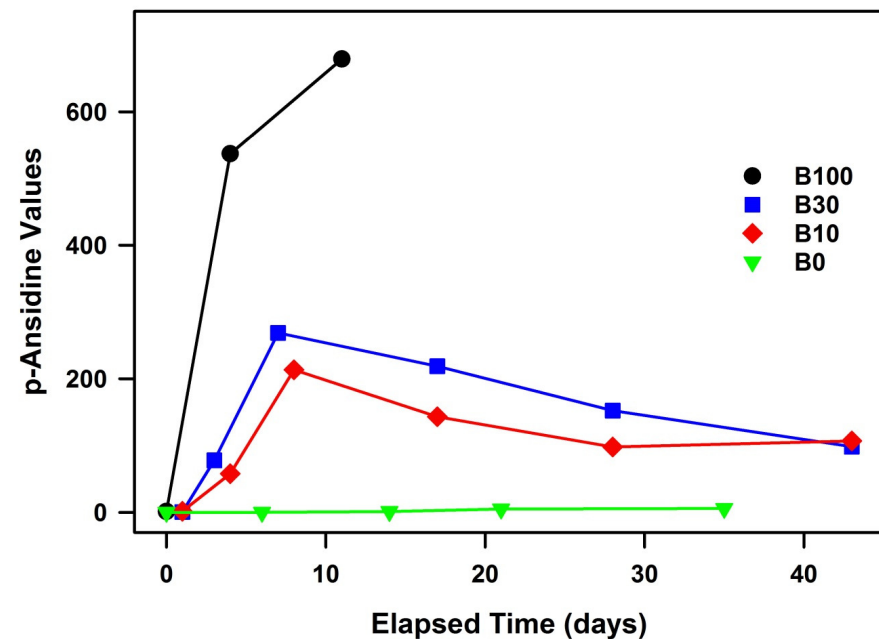




# Caracterização: métodos e resultados

## Valores de Anisidina

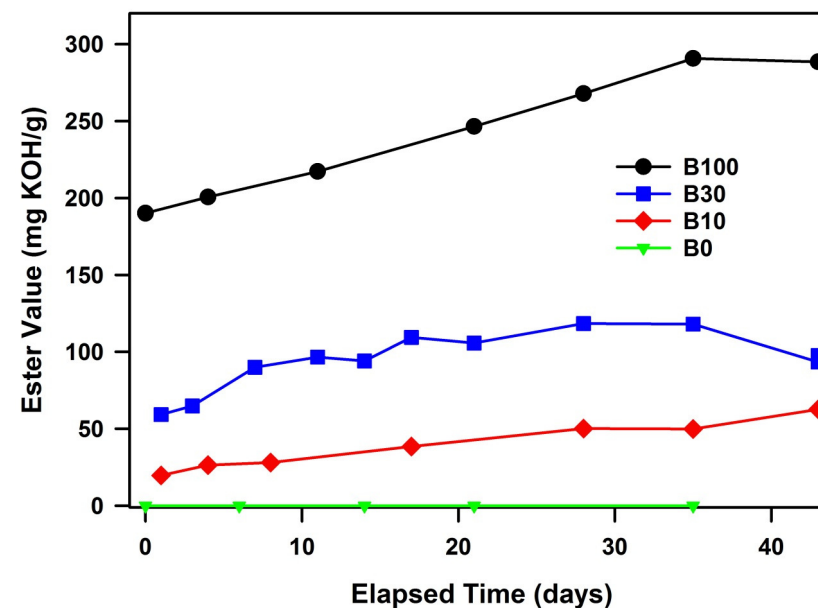
- Método APCS Cd 18-90
- Densidade ótica de p-anisidina em 350nm
- Representa os valores de aldeídos insaturados e também outros aldeídos e cetonas, resultantes de uma oxidação secundária



# Caracterização: métodos e resultados

## FTIR e Formação de Ésteres

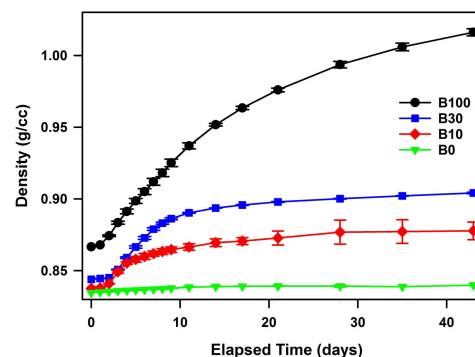
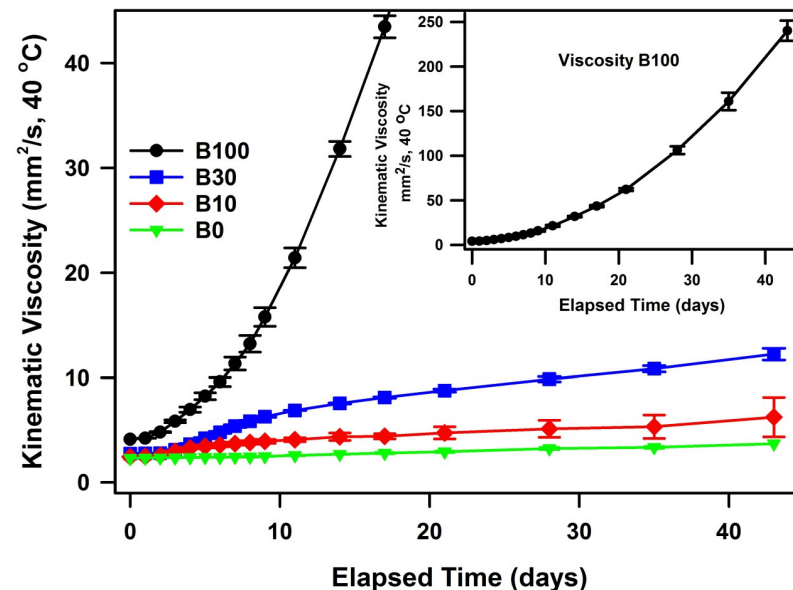
- Aumento nas bandas de grupos carboxílicos ( $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ ), que pode estar associado à formação de ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos e cetonas.
- Bandas C-O ( $1000 - 1300\text{ cm}^{-1}$ ) também apresentaram um incremento: formação de novos grupos éster.



# Caracterização: métodos e resultados

## Densidade e Viscosidade

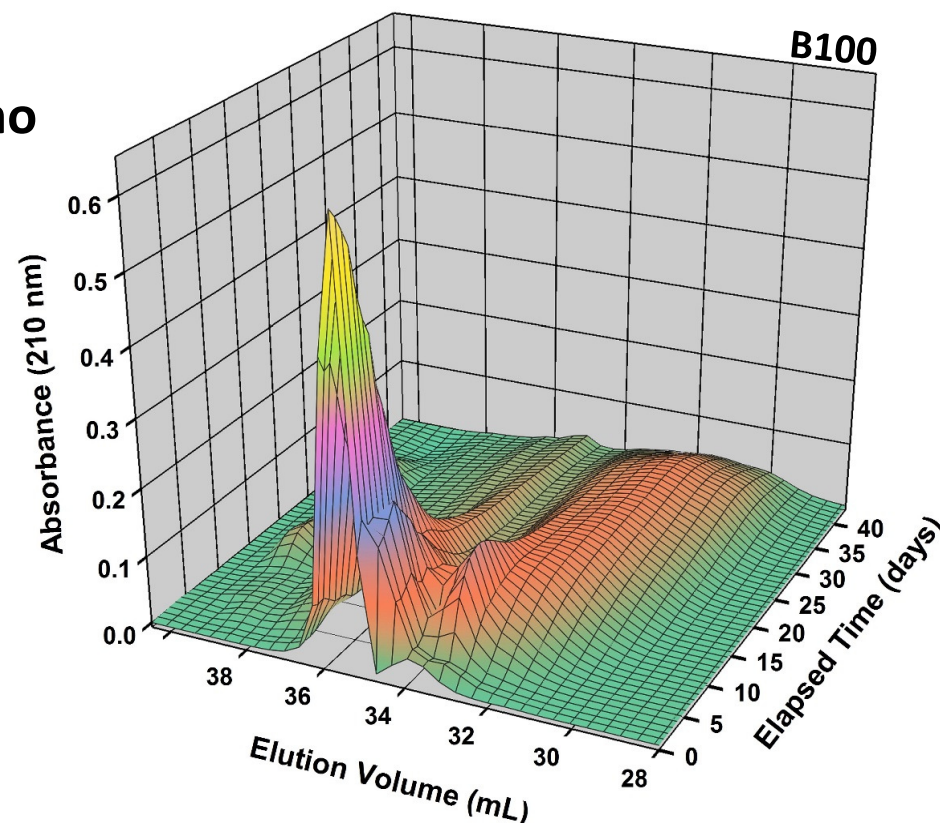
- Anton Parr SVM 3000 Stabinger Viscometer @ 40°C
- Propriedade física mais afetada com a formação de polímeros
- Incorporação de oxigênio e formação de ligação de hidrogênio entre ácidos carboxílicos e outros compostos oxigenados gerados



# Caracterização: métodos e resultados

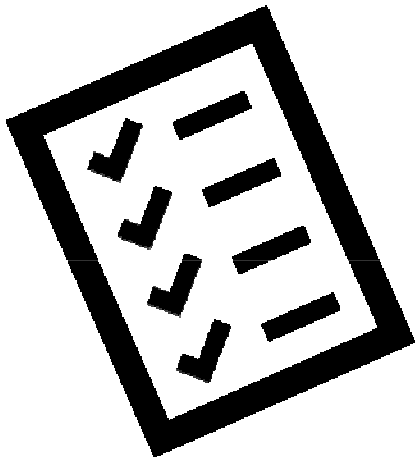
## GPC – Cromatografia de exclusão por tamanho

- Forma de analisar, quantitativamente, a distribuição de peso molecular ao longo do processo de oxidação
- Pico de FAME decai rapidamente no início da oxidação
- Compostos de alto peso molecular formam e desaparecem, consistência com a reação de polimerização
- Produto intermediário é formado em 33,2 mL (~830 Da) → 3 monômeros
- Composto de maior peso molecular identificado em 30 mL (3900 Da) → 13-14 monômeros



FAME: média 295 Da

## Considerações finais



- O tempo de ensaio para este estudo foi de, aproximadamente, 6 semanas e representa um tempo muito maior do que é o típico de se observar em um motor diesel
- Esta extrapolação favoreceu um melhor entendimento na formação de produtos de alto peso molecular provenientes do processo de oxidação

## Conclusões

- Exposição de blendas de diesel/biodiesel a um ciclo de temperatura e aeração resultou na oxidação dos ésteres de ácidos graxos com a formação, inicialmente, de hidroperóxidos e então reações secundárias para a formação de ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, álcoois, ésteres e compostos poliméricos
- Possíveis ações para evitar estes efeitos em veículos operantes consiste em garantir uma estabilidade oxidativa adequada ao combustível, regulação do incremento da temperatura de operação do motor, reduzindo o tempo de exposição e limitando a injeção de oxigênio

## Agradecimentos



Workshop: Qualidade de Biodiesel e sua Misturas

# Obrigado!

Bruno Pasquini Pivesso  
bpivesso@hotmail.com