

POR QUE O CONTEÚDO DO BIODIESEL TEM EFEITOS OPOSTOS NA ESTABILIDADE TERMO-OXIDATIVA DEMISTURAS DE DIESEL / BIODIESEL EM AR DURANTE SEU ARMAZENAMENTO E QUANDO USADAS EM MOTORES DO CICLO DIESEL

Oliveira T F, Dweck J

Tatiana Fernandes de Oliveira^{1*} e Jo Dweck¹

¹LABAT – Laboratório de Análises Térmicas, Escola de Química, Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro, 219441-909 Rio de Janeiro – RJ.

E-mails: tati.fo@gmail.com; dweck@eq.ufrj.br; jodweck@yahoo.com.br

RESUMO

No presente trabalho, a influência do teor de biodiesel na estabilidade termo-oxidativa de misturas diesel / biodiesel de 5 a 20 (%vol), foi estudada durante as condições de armazenamento e quando utilizada em motores, utilizando-se, respectivamente, análises TG e DTA à pressão atmosférica e análises estáticas de PDSC a 290psi.

Para estudos de mistura diesel / biodiesel em condições de pressão atmosférica, a estabilidade termo-oxidativa foi determinada pela temperatura inicial extrapolada dos gases oxidados liberados durante a análise termogravimétrica (TG) no ar, por perda de massa quando esta ocorria a menores temperaturas. Quando a estabilidade termo-oxidativa terminava antes na fase líquida, ela foi determinada pela temperatura inicial do respectivo pico exotérmico de oxidação na curva DTA. Para estudos de estabilidade termo-oxidativa em ar a pressões elevadas, foram realizadas análises por calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC), a partir das quais, a temperatura de início do PDSC (início de $T_{onset, PDSC}$), é determinada pelo início extrapolado de auto-ignição da mistura durante a análise.

Os resultados mostram que a influência do teor de biodiesel nas temperaturas de início da oxidação térmica é totalmente oposta nas diferentes pressões de operação. À pressão atmosférica, quanto maior o teor de biodiesel na mistura, maior é a respectiva estabilidade termo-oxidativa, a 290 psi e pressões maiores, o efeito do teor de biodiesel é exatamente o oposto. Assim, nas condições pressurizadas do motor automotivo, a menor temperatura de decomposição do biodiesel, na verdade, acelera a temperatura de ignição e o processo de combustão das misturas diesel/biodiesel. Entretanto, durante o armazenamento ou manipulação da mistura à pressão ambiente, a maior estabilidade do biodiesel aliada aos seus efeitos de interação nos componentes líquidos do diesel, causam um efeito oposto, aumentando a temperatura da estabilidade termo-oxidativa quando o conteúdo de biodiesel é aumentado na mistura.

Palavras-chave: misturas diesel/biodiesel, estabilidade termo-oxidativa, efeito da pressão

INTRODUÇÃO

O biodiesel é a principal alternativa ao óleo diesel. Principalmente a partir da década de oitenta, quando ocorreram sucessivas crises de abastecimento e/ou fornecimento do petróleo. Devido a sua característica de ser uma fonte renovável sua produção foi dinamizada e retomada em maior escala.[1]

Em continuidade à política de incentivo ao uso do biodiesel, em 1/03/2018 foi autorizada, pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) a mistura obrigatória de 10% (em volume) do biodiesel ao óleo diesel vendido ao mercado consumidor final. O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) aprovou o aumento da mistura em dezembro de 2017, antecipando em um ano o prazo máximo determinado pela Lei nº 13.263/16 [2].

Atualmente, grandes centros metropolitanos, no sentido de melhorar a qualidade de vida da população e reduzir os gastos com combates aos males da poluição, estão investindo na produção de biodiesel, possibilitando pleitear financiamentos internacionais no mercado de créditos de carbono em condições facilitadas, através do mecanismo de desenvolvimento limpo previsto no Protocolo de Quioto. A comunidade europeia, juntamente com os Estados Unidos, vem estimulando a substituição do derivado de petróleo por biodiesel em razão de diminuir a emissão de poluentes principalmente os causadores do efeito estufa.

No entanto, com a substituição parcial do óleo diesel pelo biodiesel, podem ser observadas, não só falhas como também aumento da tendência à oxidação e a formação de produtos ácidos, resíduos de polimerização e sedimentos insolúveis que levam à obstrução dos filtros de motores, afetando a lubrificação do motor. Pois, durante o uso, a quantidade de combustível renovável que atinge o cárter gera uma maior degradação do óleo diesel, causando uma queda na potência do motor. Com isso, estudos passaram a existir com o intuito de avaliar o impacto do biodiesel sobre a estabilidade oxidativa dos óleos de motor [3] para que a situação citada seja minimizada e consequentemente, potência e/ou eficiência do motor não sejam afetadas de forma negativa maximizando o uso da mistura biodiesel/diesel sem afetar o desempenho do motor do ciclo diesel.

Tornou-se necessário um maior conhecimento das propriedades físico-químicas das misturas (biodiesel / óleo diesel), entre as quais a estabilidade térmica sobretudo a termo-oxidativa, são das mais importantes. Delas dependem as mesmas propriedades de suas misturas com diesel em condições de seu armazenamento à pressão atmosférica, bem como em condições de seu uso em motores a pressões bem maiores de operação.

O estudo do comportamento da estabilidade térmica e termo-oxidativa deve ocorrer também devido principalmente a diferenciação existente em relação a composição dos combustíveis participantes da mistura. O biodiesel é um éster alquílico originado de um ácido graxo superior, constituído exclusivamente de cadeias lineares, isentas de moléculas cíclicas, as quais são frequentes nos hidrocarbonetos fósseis (óleo diesel).

O presente trabalho tem como objetivo mostrar que a pressão de operação muda totalmente a influência da presença de biodiesel na estabilidade termo-oxidativa de suas misturas com diesel, à medida que seu teor é aumentado, como ocorre essa influência e

suas consequências na formação de resíduos carbonosos na combustão das misturas a altas pressões, como ocorre em motores a ciclo-diesel.

MATERIAS E MÉTODOS

Materiais

As amostras comerciais de biodiesel e de óleo diesel S-10A apresentaram laudo de análises com resultados dos testes físico-químicos de acordo com a Resolução ANP 45/2014 [2], conforme as entidades normativas ISO, ABNT e ASTM. A amostra de 100% de óleo diesel denominou-se de B0 e a de 100% de biodiesel, de B100. As misturas de biodiesel e diesel, preparadas em laboratório, constam da Tabela 1 cujo aspecto é apresentado na Figura 1.

Tabela 1: Amostras das misturas preparadas em laboratório

Mistura	Oleo Diesel (%)*	Biodiesel (%)*
B5	95	5
B10	90	10
B15	85	15
B20	80	20

*Percentual em volume (v/v)



Figura 1: Amostras Estudadas

1 = Amostra de B0 (100% de óleo diesel)
 2 = Amostra de B5. 3 = Amostra de B10. 4 = Amostra de B15.
 5 = Amostra de B20. 6 = Amostra de B100 (100% de biodiesel)

Análises térmicas realizadas

As análises térmicas dos produtos comerciais e de suas misturas (B5, B10, B15 e B20) foram realizadas em equipamento TG/DTA simultâneo da TA Instruments, modelo Q600. A faixa de aquecimento utilizada foi da temperatura ambiente 25°C até 600°C. A massa da amostra foi de aproximadamente 5mg, colocada em cadinho de alumínio aberto. A razão de aquecimento foi de 10°C.min⁻¹. Como gases de purga e operação foram usados nitrogênio e ar, caracterizando os ambientes inerte e oxidativo, respectivamente. A vazão de gás utilizada foi de 100 mL.min⁻¹. Os dados obtidos

pelascurvas TG e DTA foram tratados utilizando o software Universal Analysis da *TA Instruments* [4].

As análises de PDSC foram realizadas no equipamento modelo Q200, da *TA Instruments*, sendo as curvas obtidas, analisadas pelo software do equipamento acima mencionado. As condições de análises foram 5 mg de amostra, aquecimento até a temperatura de 300°C e razão de aquecimento 10°C.min⁻¹. Foram feitas as análises partindo de 290 psi, por admissão de ar comprimido. Mediu-se também a massa do cadinho antes e depois da análise para estimativa do resíduo carbonoso formado.

Para cada nova análise por TG/DTA ou por PDSC, foi utilizado um cadinho de alumínio novo, para que possíveis resíduos de uma análise anterior não pudessem interferir na análise subsequente.

Análises por TG /DTG / DTA

Por termogravimetria (TG), no caso do software do equipamento, a curva obtida mostra a massa residual da amostra no cadinho enquanto está aquecida ou resfriada em uma atmosfera definida. Por termogravimetria derivada (DTG) as curvas indicam a velocidade de variação de massa em função da temperatura e do tempo. Os picos de DTG permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não estão claras por TG. Por determinações quantitativas as áreas do pico das curvas DTG correspondem à perda ou ganho de massa [5].

Já a análise térmica diferencial (DTA) que mede a diferença entre as temperaturas da amostra e de um material de referência que é diretamente proporcional à energia consumida ou liberada pela amostra por unidade de tempo [6].

Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC)

PDSC é uma técnica de análise térmica que possibilita medir a energia que é consumida e/ou liberada pela amostra por unidade de tempo, a temperaturas e pressões controladas, sendo neste caso a pressão bem maior que a atmosférica [7]. Esta técnica de análise acelerada de oxidação, tem mostrado ser eficaz pela alta versatilidade e reprodutibilidade, sendo assim aplicada a óleos de alta e baixa estabilidade oxidativa [8].

A amostra e o material de referência são colocados em panelinhas idênticas e posicionadas sobre uma plataforma metálica (dentro da câmara de aquecimento). A célula é pressurizada com o gás da análise, tendo sido realizadas as análises de forma estática, isto é, após pressurização até o nível desejado, o sistema fica fechado, sem escoamento de gás. As análises foram realizadas a 10°C.min⁻¹.

Por essa análise o tempo de indução oxidativa (OIT) é o tempo de início extrapolado da oxidação de um material (Temperatura Onset), determinada pela intersecção de duas retas: uma tangente à linha base da curva PDSC antes do início do pico exotérmico da oxidação e outra tangente à parte ascendente do pico exotérmico [7].

O teste de OIT foi desenvolvido na década de setenta e engloba diversos setores químicos, principalmente: produtos como: biodiesel, óleo diesel e óleos lubrificantes. Em 1997, o teste de OIT (teste de envelhecimento acelerado) teve sua aprovação na

ASTM sendo normalizado como o Teste ASTM D3895-07, no entanto, somente para as análises de poliolefinas por DSC[9]. Atualmente é utilizado para qualquer produto oxidável.

Estabilidade Termo-oxidativa e Temperatura de Autoignição

Em ambiente oxidante ocorre oxidação na fase líquida durante a análise, evidenciada por um pico exotérmico na curva DTA antes da ocorrência da auto-ignição da amostra, a temperatura de estabilidade termo-oxidativa foi estimada pela de menor valor entre três formas de medida:

- a) Pela temperatura $T_{onset\ TG\ oxvap}$ que representa a temperatura de início de perda de massa em ambiente oxidativo. Esta temperatura foi determinada pelo ponto de cruzamento de uma tangente que passa através de um ponto de curva TG antes do início da perda de massa e através de um segundo ponto da curva TG, desta vez, na temperatura do primeiro da curva DTG.
- b) pela temperatura $T_{onset\ TG,DTA}$ que representa a temperatura de início de perda de massa em ambiente oxidativo, referente à perda gases oxidados quando a temperatura do pico DTG é maior que a do início de oxidação em fase líquida. Esta temperatura foi determinada pelo ponto de cruzamento de uma tangente que passa através de um ponto de curva TG antes do início da perda de massa e através de um segundo ponto da curva TG, desta vez, na temperatura do primeiro pico DTA referente à oxidação em fase líquida.
- c) pela temperatura $T_{onset,DTA}$ que representa a temperatura de onset do pico DTA de oxidação em fase líquida

Embora não seja uma temperatura propriamente de estabilidade termo-oxidativa, a temperatura de auto-ignição ($T_{autoign}$) por ser uma temperatura característica do início do processo de auto-combustão das amostras estudadas em ambiente oxidativo, também foi medida, para ver de que forma ela é modificada em função da concentração de biodiesel e da razão de aquecimento aplicada às amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TG/DTG/DTA a 10 °C.min⁻¹

A seguir são mostradas determinações gráficas para análises feitas em ar a 10 °C.min⁻¹. Nas Figuras 2 e 3 são mostradas as curvas TG/DTG/DTA do diesel e biodiesel em ar, sendo mostradas nas curvas DTA, as temperaturas de estabilidade termo-oxidativa, $T_{onset,DTA}$ e a de autoignição ($T_{autoign}$), determinada pela temperatura extrapolada de auto-ignição ou de início de auto-combustão. Na curva TG é mostrada a temperatura de estabilidade termo-oxidativa $T_{onset\ TG\ oxvap}$.

Observam-se pelas Figuras 2 e 3 que $T_{onset,DTA,oxliq}$, $T_{onset\ TG\ oxvap}$ e $T_{autoign}$ de B0 (óleo diesel) são bem menores que as do B100 (biodiesel), evidenciando que para o B0 há em sua composição química, componentes bem mais voláteis e mais facilmente oxidáveis que os de B100. O biodiesel é formado por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa que favorecem a oxidação mais tardia em relação ao óleo diesel [10], que é

uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, mais voláteis a menores temperaturas quando em pressão atmosférica. Estas características explicam os fatos observados, além da possibilidade de ocorrência de polimerização no caso do biodiesel [11].

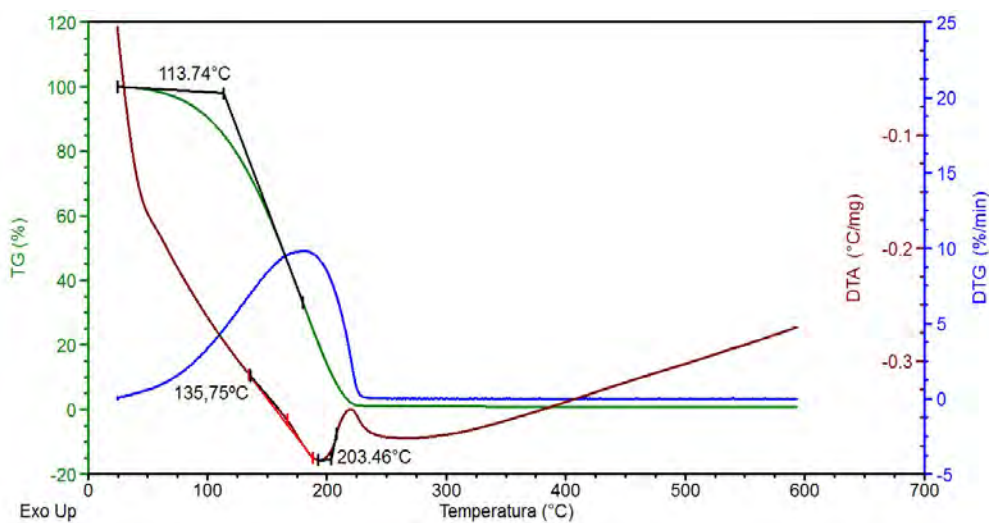


Figura 2 Curvas TG/DTG/DTA do B0 em ara $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, com indicação das temperaturas: T_{onset} , DTA, oxliq ($135,8^{\circ}\text{C}$), $T_{\text{onset TG oxvap}}$ ($113,7^{\circ}\text{C}$), e T_{autoign} ($203,5^{\circ}\text{C}$)

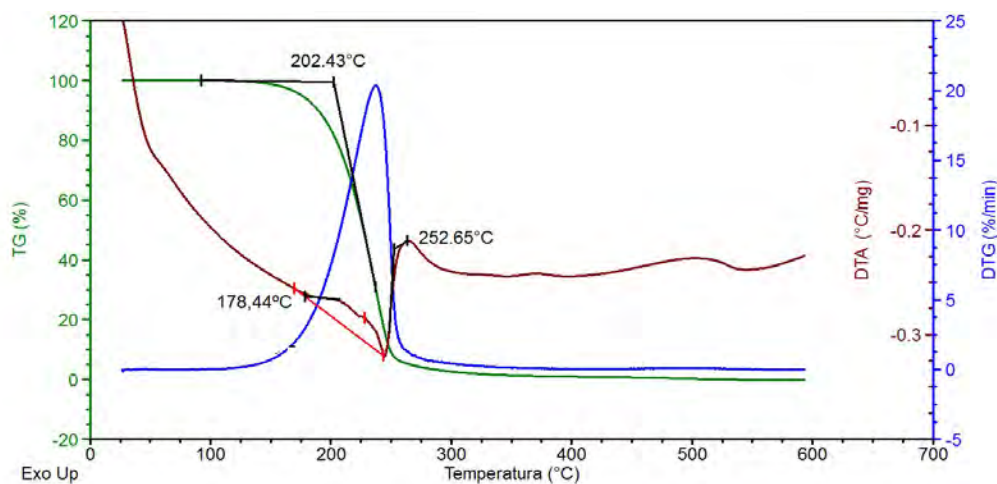


Figura 3 Curvas de TG/DTG/DTA do B100 em ar, a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, com indicação das temperaturas T_{onset} , DTA, oxliq, $T_{\text{onset TG oxvap}}$ e T_{autoign}

As Figuras 4 a 7 mostram as curvas de análise térmica TG/DTG/DTA em ambiente oxidativo para as misturas das amostras comerciais de B0 com diferentes percentuais de B100 (B5, B10, B15 e B20).

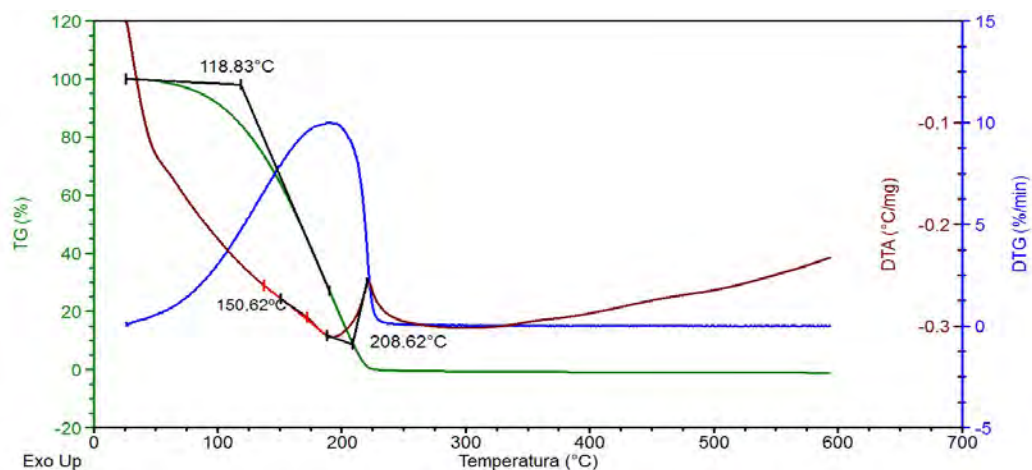


Figura 4 Curvas de TG/DTG/DTA da amostra B5 em ar, a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, com indicação das temperaturas $T_{\text{onset, DTA}}$, T_{oxliq} , $T_{\text{onset TG oxvap}}$ e T_{autoign}

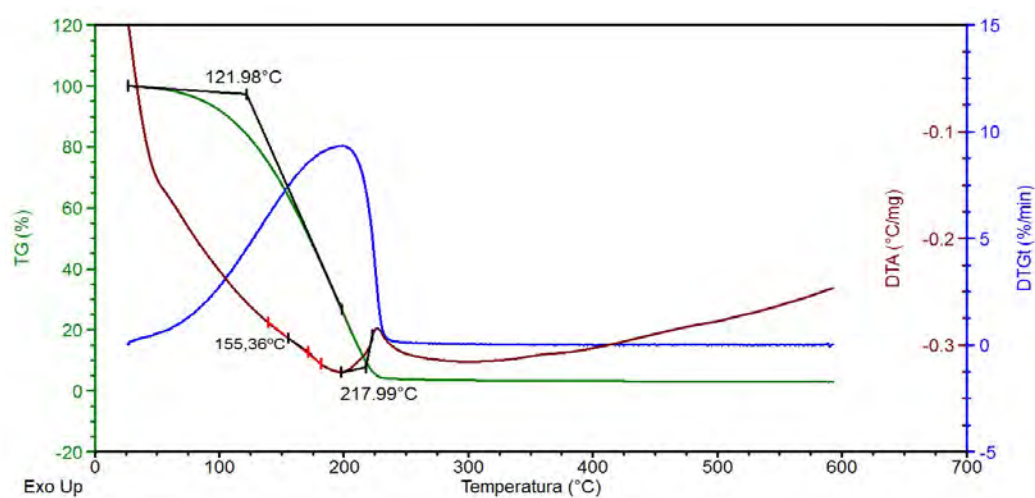


Figura 5 Curvas de TG/DTG/DTA da amostra B10 em ar, a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, com indicação das temperaturas $T_{\text{onset, DTA}}$, T_{oxliq} , $T_{\text{onset TG oxvap}}$ e T_{autoign}

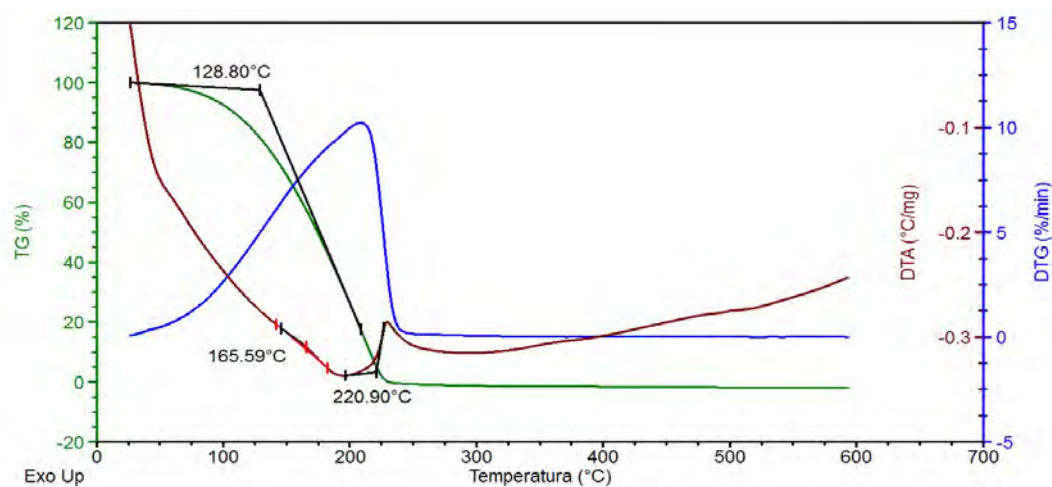


Figura 6 Curvas de TG/DTG/DTA da amostra B15 em ar, a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, com indicação das temperaturas $T_{\text{onset, DTA}}$, T_{oxliq} , $T_{\text{onset TG oxvap}}$ e T_{autoign}

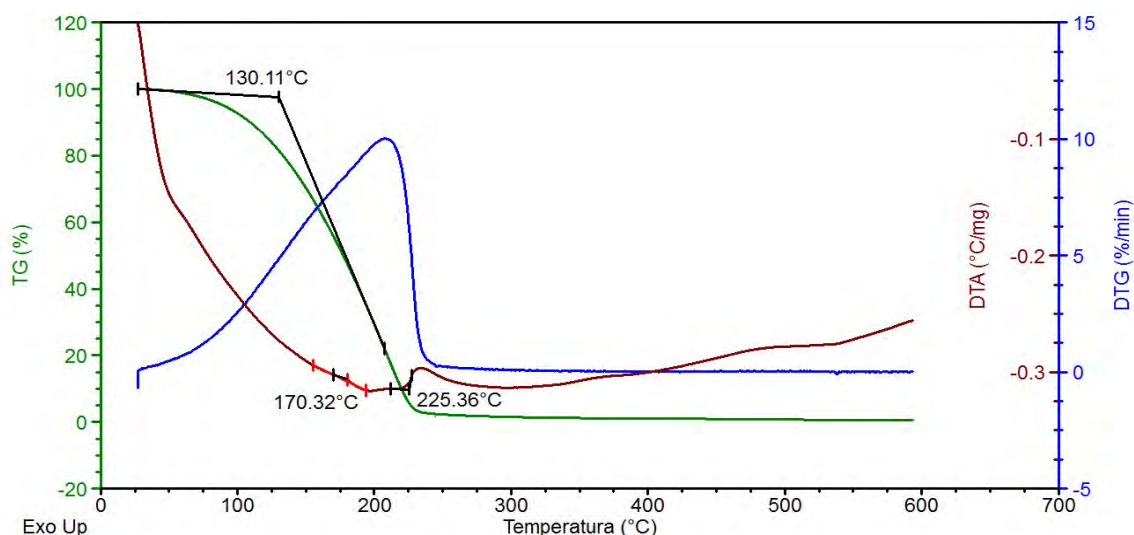


Figura 7 Curvas de TG/DTG/DTA da amostra B20 em ar , a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, com indicação das temperaturas $T_{\text{onset, DTA}}$, $T_{\text{onset TG oxvap}}$ e T_{autoign}

Valores obtidos a razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ para Temperatura extrapolada Inicial de Perda de Voláteis Oxidados ($T_{\text{onset TG Oxvap}}$), Temperatura Extrapolada Inicial de Oxidação na Fase líquida ($T_{\text{onset,DTA}}$) e para Temperatura de Autoignição (T_{autoign}) estão listados na Tabela 2. Nessa Tabela observa-se de uma forma geral, que as temperaturas de estabilidade termo-oxidativa são maiores do que as de estabilidade térmica, o que pode ser explicado pela formação em ambiente oxidativo (ar) de produtos de oxidação mais pesados, de pressão de vapor menor, que só conseguem se volatilizar em temperaturas mais altas do que os produtos correspondentes não oxidados [12] .

Tabela 2: Valores (em $^{\circ}\text{C}$) da $T_{\text{onset,DTA}}$, $T_{\text{onset TG}}$, T_{autoign} das amostras em estudo a razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

Amostra	$T_{\text{onset TG ox vap}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{onset,DTA}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{autoign}}/^{\circ}\text{C}$
B0	113,7	135,7	203,5
B100	202,4	178,4	252,6
B5	118,8	150,6	208,6
B10	121,0	155,4	218,0
B15	128,8	165,6	220,9
B20	130,1	170,3	225,4

De acordo com os dados da Tabela 2, segue análise da evolução das temperaturas de estabilidade térmica e termo-oxidativa das misturas, em função do teor de biodiesel presente no diesel e respectivas temperaturas de auto ignição a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Pela Figura 8, pode-se observar de uma forma geral que as temperaturas de estabilidade termo-oxidativa são maiores do que as de estabilidade térmica, o que pode ser explicado como já comentado, pela formação em ar, de produtos de oxidação mais pesados [13].

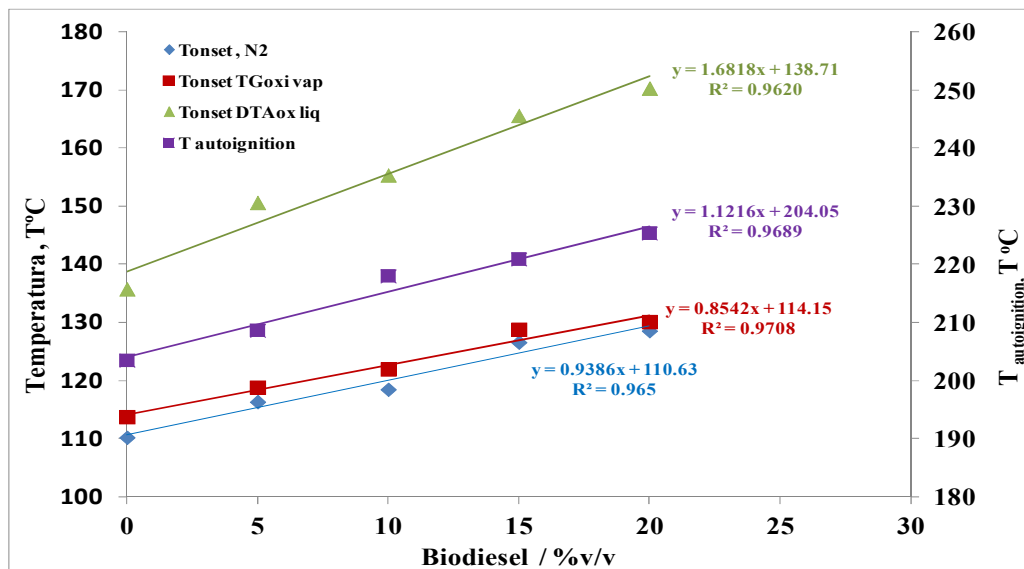


Figura 8 Evolução das temperaturas de estabilidade térmica e termo-oxidativa das misturas, em função do teor de biodiesel no diesel e respectivas temperaturas de auto-ignição, utilizando razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$

Por outro lado observa-se que as temperaturas de estabilidade térmica e termo-oxidativa das amostras B5, B10, B15 e B20, assim como sua temperatura de autoignição, aumentam linearmente em função do teor de biodiesel presente, indicando que esses parâmetros são diretamente proporcionais ao teor de biodiesel presente na mistura nessa condição operacional.

Logo, maiores problemas, com formação de produtos mais pesados, ocorrerão à medida que se aumentar o teor do combustível renovável no fóssil [14]. Pelos coeficientes angulares das respectivas linhas de tendência, observa-se que a maior influência da adição de biodiesel se dá na temperatura de autoignição. Esse fato indica que irá haver maior atraso de ignição nessas condições operacionais quanto maior for o teor de biodiesel no diesel [15].

Cabe observar que o eixo vertical da direita é o representativo da temperatura de ignição em decorrência de seus valores serem bem maiores do que os das temperaturas dos outros parâmetros cujo eixo vertical é o da esquerda.

.Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada - PDSC a $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$

Na Figura 9 estão mostradas as curvas PDSC da amostra comercial B0 e das amostras misturas com biodiesel (B5, B10, B15 e B20) em ar a 290 psi.

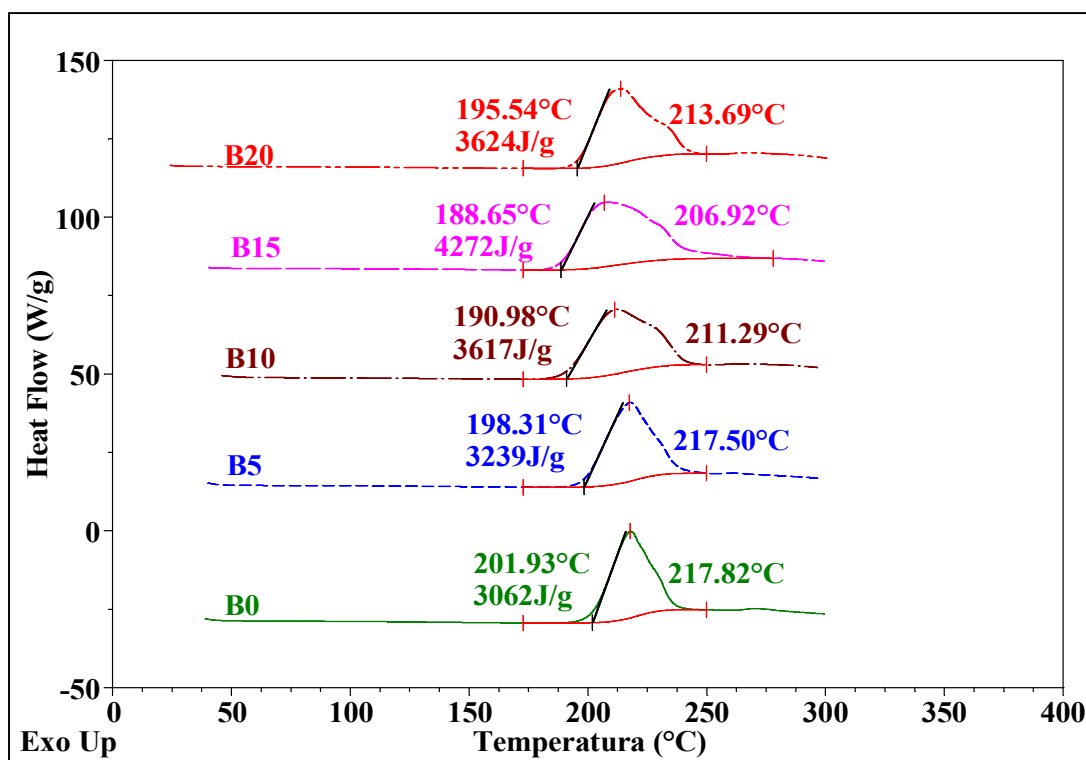


Figura 9 Curvas de PDSC das amostras B0, B5, B10, B15 e B20 obtidas em análise, em ar, com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ iniciando a 290 psi. As curvas foram separadas manualmente para sua melhor visualização

Observa-se que, diferentemente do que ocorreu nas análises à pressão atmosférica, nas análises por PDSC a 290psi, de uma forma geral, as temperaturas de estabilidade termo-oxidativa das amostras B5, B10, B15 e B20, diminuem em função do aumento de teor de biodiesel.

Esse comportamento é decorrente do fato que o aumento de pressão, impede a volatilização dos componentes mais voláteis do diesel, fazendo com que suas temperaturas de volatilização sejam muito maiores do que à pressão atmosférica, ocorrendo, nesse caso, apenas quando de seu ponto ebulição dos respectivos componentes ou misturas, que pelo aumento de pressão foram aumentados significativamente. Na realidade como se trata de mistura multicomponente de hidrocarbonetos o que foi significativamente aumentado foram as faixas de temperaturas de ebulição das misturas componentes do óleo diesel. Considerando que há certo grau de interação entre diesel e biodiesel [15], também ficam aumentadas as temperaturas de ebulição de possíveis misturas mais estáveis que se formem ainda em fase líquida.

Cabe notar que, pelo aumento da pressão de operação, embora tenha também ocorrido aumento do ponto de ebulição dos ésteres componentes do biodiesel [13], e de possíveis misturas estáveis com diesel, tudo indica que sua temperatura de decomposição térmica não o foi, o que, aliado a um fenômeno de oxidação em fase líquida, determinou a limitação da estabilidade termo-oxidativa das misturas avaliadas por PDSC [16,17], promovendo o maior abaixamento da temperatura de estabilidade termo-oxidativa, quanto maior o teor de biodiesel nas misturas avaliadas.

Em consequência o que se nota é que as temperaturas de auto ignição das misturas avaliadas que ocorreram nas análises por PDSC, que nesse caso correspondem às

temperaturas limite de termo oxidação, diminuem quanto maior é o teor de biodiesel presente na mistura com diesel.

Estimativa de resíduo carbonáceo formado nas análises por PDSC

Por diferença entre a massa do cadinho com resíduo de combustão após a análise por PDSC e o cadinho vazio antes da análise, obtiveram-se as seguintes massas percentuais residuais em relação à massa inicial de amostra analisada.

Tabela 3 Resíduos carbonáceos formados ao fim das análises por PDSC

Amostra	Resíduo / m% de Amostra
B0	14,03
B5	20,05
B10	15,51
B15	17,06
B20	18,56

Observa-se que mesmo o diesel sem adição de biodiesel, nas condições de análise, deixa um resíduo carbonáceo. As misturas, de uma forma geral apresentam uma formação maior de resíduo; Pelos picos PDSC da Figura 9, pode-se ver que os picos PDSC das misturas são mais alargados e apresentam maiores entalpias de combustão. Isso indica que por maior poder calorífico que as misturas tenham elas promovem maior formação de resíduos pesados de combustão.

Aliando o efeito da presença e do teor de biodiesel na estabilidade termo-oxidativa e a formação de resíduos, isso significa que nos motores a diesel, que tem como base a combustão do diesel ou de suas misturas com biodiesel por compressão em ar, onde a pressão de operação é bem superior que 290psi, o aumento do teor de biodiesel diminui o atraso de ignição, embora possa causar maiores problemas de formação de resíduos carbonosos, quanto maior seu teor nas misturas com diesel [18].

CONCLUSÕES

- Nas análises em pressão atmosférica, há uma menor perda de massa nos estágios de volatilização da mistura em ambiente oxidativo (em ar) do que em ambiente inerte (N₂), logo há a formação de produtos oxidados mais pesados e não voláteis na fase líquida.
- Quando aquecido em ar à pressão atmosférica, o biodiesel, o óleo diesel e suas misturas sofrem mudanças na volatilização dos componentes, com ocorrência simultânea de oxidação em fase líquida, mesmo após sua autoignição.
- Nas análises por TG/DTA à pressão atmosférica, alguns componentes do diesel são mais voláteis que os esteres componentes do biodiesel. Por isso, nessas condições, que correspondem mais às de estocagem, quanto maior o teor de

biodiesel, maior é a estabilidade térmica das misturas diesel/biodiesel e maior será o atraso de ignição nessa pressão, embora maior é o efeito de oxidação, promovido pelo maior teor de biodiesel presente.

- Nas análises por PDSC, que foram feitas à pressão inicial de 290psi, o diesel é que apresenta maior estabilidade térmica que o biodiesel, fazendo com que quanto maior o teor de biodiesel, menor seja a temperatura de estabilidade termo-oxidativa das misturas.
- Em consequência, visto que a pressões mais elevadas, a temperatura de estabilidade termo-oxidativa corresponde à de auto-ignição, em um motor a ciclo diesel, que opera a pressões até maiores, para promover a combustão por compressão, quanto maior o teor de biodiesel no diesel, menor será o atraso de ignição, porém haverá possibilidade de maior formação de resíduos carbonosos.

REFERÊNCIAS

- [1] MME.Ministério de Minas e Energia. Disponível em:<www.mme.gov.br>. Acesso em 3 de março de 2018.
- [2] ANP. Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em 10 de março de 2018.
- [3] Kovac, O., Sarvan, V., Skuljak, D. (2013). Influence of biodiesel in the oxidation stability of engine oils. *Goriva i Maziva*. 52(3), 219-23.
- [4] T.A. INSTRUMENTS. (2018) Disponível em: <www.tainstruments.com>. Acesso em 4 de março de 2018.
- [5] Ionashiro, M., Caires, F.J., Gomes, D.J.C. (2014) *Giolito: Fundamentos de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial / Calorimetria Exploratória Diferencial*. Segunda Edição. São Paulo: Giz Editorial.
- [6] Dweck, J. (2015). Fatores experimentais importantes em termogravimetria. Publicação interna do Curso de Análise térmica de Materiais e Processos, Curso de Tecnologia de processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química da UFRJ.
- [7] Dweck, J.; Sampaio, C.M.S. (2004). Analysis of the Thermal Decomposition of Commercial Vegetable Oils in Air by Simultaneous TG/DTA. *J. Therm. Anal. Cal.* 75 (2004) 385-391.
- [8] Kodali, R.D.(2005). Oxidative Stability Measurement of High-Stability Oils by Pressure Differential Scanning Calorimeter (PDSC). *J. Agric. Food Chem.*, 2005, 53 (20), pp 7649–7653. DOI: 10.1021/jf0511751. Publication Date (Web): September 10, 2005.
- [9] Blaine R.L., Harris M.B. (1997). A Proposed Reference Material for Oxidative Induction Time by Differential Scanning Calorimetry. *Oxidative Behavior of*

Materials by Thermal Analytical Techniques, ASTM STP 1326. Editors: Alan T.Riga& Gerald H.Patterson. American Society for testng and Materials.

- [10] Knothe, G., Gerpen, J. V., Krah, J., Ramos, L. P. (2005). *Manual de Biodiesel*. São Paulo: Edgard Blucher, 340p. Traduzido por Luiz Pereira Ramos.
- [11] Soares R.W., Menezes V.J., Fonseca M.V.A., Dweck J. Characterization of carbonaceous products by TG and DTA. *Journal Thermal Analysis* 49: 657-61.1997.
- [12] Andrade, R.D.A. (2005). Dissertação de Mestrado: Calor de Combustão de blendas do tipo Diesel/Biodiesel e Diesel/Bio-óleo. Universidade de Brasília, Instituto de Química.
- [13] KARAVALLAKIS G., STOURNAS S., KARONIS D. (2010). Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. *Fuel* 89, p. 2483–2489.
- [14] Monyem, A., Gerpen, J.V. (2001). The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass and Bioenergy*, 20, 317-325.
- [15] Oliveira, T.F. (2012). Comportamento térmico de misturas diesel-biodiesel. Dissertação de Mestrado, Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Orientador: Prof. Jo Dweck.
- [16] ASTM D6186 - Standard Test Method for Oxidation Induction Time Lubricating Oils by Pressure Differential Scanning Calorimetry (PDSC). This test method covers the determination of oxidation induction time of lubricating oils subjected to oxygen at 3.5 MPa (500 psig) and temperatures between 130 and 210°C. Disponível em: <https://www.astm.org> > Standards & Publications.
- [17] CHEENKACHORN, K., PEREZ, J.M., LLOYD, WALLIS, A. (2003). Use of pressurized differential scanning calorimetry (PDSC) to Evaluate effectiveness of additives in vegetable oil lubricants. Spring Technical Conference, Internal Combustion /engine Division, May 11-15, 2003, Salzburg, Austria.
- [18] Monyem, A., Gerpen, J.V. (2001). The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass and Bioenergy*, 20, 317-325.

ABSTRACT

In the present work, the influence of the biodiesel content on the thermo-oxidative stability of diesel / biodiesel mixtures from 5 to 20 (% vol) was studied during the storage conditions and when used in engines, using, respectively, TG and DTA analysis at atmospheric pressure and static analyzes of PDSC at 290psi.

For diesel / biodiesel mixture studies under atmospheric pressure conditions, the thermo-oxidative stability was determined by the onset temperature of the oxidized gases released during the thermogravimetric (TG) analysis in air, by mass loss when it occurred first. When the thermo-oxidative stability first ended in the liquid phase, it was determined by the initial temperature of the respective exothermic oxidation peak in the DTA curve. For studies of thermo-oxidative stability in air at high pressures, pressurized differential scanning calorimetry (PDSC) analyzes were performed, from

which the PDSC onset temperature ($T_{\text{onset, PDSC}}$) was determined by the temperature of auto-ignition of the mixture during the analysis.

The results show that the influence of the biodiesel content on the thermal oxidation onset temperatures is totally opposite in the different operating pressures. At atmospheric pressure, the higher is the biodiesel content in the blend, the greater its thermo-oxidative stability; at 290 psi and higher pressures, the effect of the biodiesel content is exactly the opposite. Thus, under the pressurized conditions of the automotive engines, the lower decomposition temperature of the biodiesel actually accelerates the ignition temperature and the combustion process of the diesel / biodiesel blends. However, during the storage or handling of the mixture at ambient pressure, the greater stability of biodiesel combined with its interaction effects on the liquid components of diesel, causes an opposite effect, increasing the temperature of the thermo-oxidative stability when the biodiesel content is increased in the mixture.

Key words: diesel-biodiesel blends, thermo-oxidative stability, pressure effect 290psi.