

## REZUMAT

Titlul tezei de doctorat este: CONTROLUL ANALITIC AL CALITĂȚII BIODIESELULUI. CONTRIBUȚII LA ÎMBUNĂTĂȚIREA CARACTERISTICILOR FIZICO – CHIMICE.

Prezenta teză de doctorat conține 202 pagini, acestea fiind structurate în patru capitole: 1 - Introducere; 2 - Partea experimentală; 3 - Concluzii; 4 - Bibliografie.

**Capitolul 1 – Introducere**, cuprinde 37 pagini și face referire la următoarele aspecte:

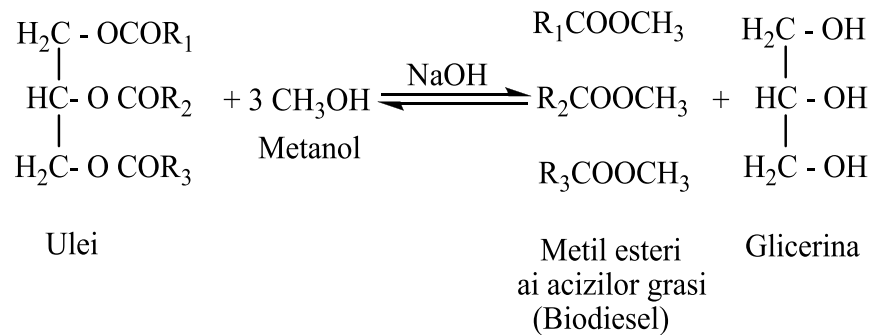
**1.1. Necesitatea producției și utilizării de biocombustibili.** Pe plan internațional, scăderea rezervelor de țiței și majorările consecutive ale prețului acestuia, au creat premise favorabile abordării fabricației de combustibili alternativi. În același sens benefic acționează și legislațiile antipoluare, care limitează sever cantitatea de emisii poluante din gazele de eșapament ale motoarelor cu ardere internă.

**1.2. Tipuri de biocarburanți existenți.** Biocombustibilii sunt resurse regenerabile care ajută la reducerea, în atmosferă, a emisiilor de dioxid de carbon și a altor gaze. În momentul de față, etanolul este cel mai utilizat biocombustibil, biodieselul este cel de-al doilea biocarburant folosit în prezent, iar biogazul este cel de-al treilea biocarburant folosit în prezent, însă utilizarea sa este mult mai limitată decât cea a etanolului și a biodieselului.

**1.3. Materii prime folosite la obținerea biocombustibililor.** Biomasa poate fi utilizată ca resursă pentru producerea biocombustibililor. Aceasta înglobează orice material regenerabil de natură organică, cuprinzând vegetalele terestre (culturi agricole de uz alimentar, pomi și culturi destinate producerii de energie, plante industriale, nutrețuri) și acvatice (algele, ierburile de mare), precum și ansamblul de deșeuri și reziduuri organice din agricultură, piscicultură, silvicultură, deșeuri municipale și alte deșeuri.

**Biodieselul**, din punct de vedere chimic, este un amestec de monoalchil esterii ai acizilor grași, obținut în mod obișnuit prin reacția de transesterificare a trigliceridelor cu un alcool inferior. Sursele obișnuite de trigliceride utilizate pentru obținerea de biodiesel le constituie uleiurile vegetale și grăsimile animale.

**1.4. Procese și tehnologii de obținere a biodieselului.** Biodieselul se obține într-un proces tehnologic chimic de transesterificare, prin care glicerina este extrasă din grăsimi sau uleiuri vegetale utilizate ca materie primă. Din acest proces chimic rezultă – metil esterii – biodieselul și glicerina:



Reacția de transesterificare este reversibilă și moderat exotermă.

În ziua de azi există diverse procese industriale cu ajutorul cărora se poate obține biodiesel. Cele mai importante sunt:

- Procesul bază - bază, prin care se folosește un catalizator bazic, hidroxidul. Acest hidroxid poate fi Hidroxid de sodiu (soda caustică) sau Hidroxid de potasiu.

- Procesul acid - bază, este procesul în care se face prima dată o esterificare acidă și apoi continuă cu procesul normal bază – bază; se folosesc în general acizi cu un înalt grad de aciditate.

- Procese supercritice - în aceste procese nu este nevoie de prezența unui catalizator, deoarece se produc la temperaturi înalte în care uleiul și

alcoolul reacționează fără necesitatea ca, un agent extern, ca hidroxidul, să acționeze în reacție.

- Procese enzimatică - în ziua de azi se cercetează unele enzime care pot să fie folosite ca acceleratori de reacție ulei - alcool.

**1.5. Modificări fizico-chimice ce au loc pe perioada depozitării biodieselului.** Chimia degradării biodieselului este aceeași cu cea a uleiurilor de la care provine. Oxidarea lipidelor se realizează prin trei mecanisme :

- Autooxidare: *Reacția de autooxidare* este radicalică și decurge prin cele trei etape: inițiere, propagare și întrerupere.
- Fotooxidare: *Formarea hidroperoxizilor prin fotooxidare* din acizi grași nesaturați este accelerată de expunerea la lumină. Această accelerare poate fi explicată fie prin fotooxidarea directă (oxidare fotochimică), fie prin oxidarea fotosensibilizantă a acizilor grași nesaturați.
- oxidare enzimatică: *Formarea hidroperoxizilor prin oxidare enzimatică* este catalizată de prezența enzimelor lipoxigenaze. Acestea catalizează peroxidarea acizilor grași cu formare de hidroperoxizi.

### **1.6. Avantajele și dezavantajele folosirii biodieselului.**

Avantaje: reduce ușor emisia de dioxid de carbon în atmosferă; reduce cu 100% emisia de dioxid de sulf (nu conține sulf); reduce emisiile de particule în atmosferă; poate fi amestecat cu motorina în orice procent; este mai puțin inflamabil; se obține din resurse regenerabile (uleiuri vegetale); mirosul emanațiilor este plăcut (miros de pop-corn sau gogoși); se degradează de patru ori mai rapid decât dieselul obișnuit (maxim 28 zile); performanțele

energetice sunt comparabile cu ale motorinei clasice; este de zece ori mai puțin toxic în comparație cu sarea de bucătărie.

Dezavantaje: fiind un solvent mai bun decât motorina clasică, înlătură depunerile din motor și aduce aceste particule la nivelul injectoarelor, blocând pompa de injecție sau injectoarele, producând chiar „înecarea” filtrului de combustibil cu acest tip de depuneri; dizolvă ușor orice garnitură sau racord de cauciuc; produce cu 5% mai mulți oxizi de azot în comparație cu motorina (datorită conținutului în atomi de oxigen ce oxidează mai ușor azotul din aerul introdus în cilindri); prezintă dependență mare față de costul materiilor prime; generează glicerina ca subprodus, a cărei purificare este viabilă doar pentru producții mari; prezintă fluiditate redusă la temperaturi joase; perioada maximă de depozitare este sub șase luni.

**1.7. Determinarea gradului de oxidare al biodieselului.** Cele mai utilizate metode de apreciere a gradului de autooxidare a lipidelor sunt următoarele - metodele senzoriale (subiective) și metodele fizico - chimice (obiective), cele din urmă oferind posibilitatea de apreciere a gradului de oxidare după mărimea (valorile) unor indici cum ar fi: indicele de aciditate, indicele de refracție, indicele de peroxid, indicele de iod, indicele de saponificare, punctul de tulburare, numărul cetanic, stabilitatea la oxidare, analiza cromatografică, analiza termogravimetrică.

**1.8. Rolul antioxidanților în procesul de depozitare al biodieselului.** Antioxidanții au un domeniu larg de utilizare, cuprinzând grăsimi animale, uleiuri vegetale, produse cu conținut variat de lipide, ambalaje pentru grăsimi sau produse alimentare bogate în grăsimi, produse cerealiere. Cei mai utilizați antioxidanți sunt tocoferolii și acidul ascorbic. Ținând cont de interesul crescut de a se folosi antioxidanți naturali (flavonoide, compuși fenolici din plante, fructe, semințe etc.) în locul antioxidanților sintetici, s-a

înregistrat pe scară largă o intensă activitate de cercetare a utilizării unor compuși naturali cu rol antioxidant.

**Capitolul 2 - Partea experimentală**, cuprinde un număr de 136 pagini, fiind structurat după cum urmează:

**2.1. Prelevarea probelor.** Pentru realizarea părții experimentale s-au folosit:

- probe de biodiesel obținut din ulei de floarea soarelui – HELIANTHUS ANNUUS; *Biodieselul* folosit a fost obținut din ulei de floarea soarelui esterificat cu metanol folosind un catalizator bazic (NaOH).

- semințe de *Vitis vinifera*; *Extracția uleiului din semințele de Vitis vinifera* s-a realizat cu ajutorul aparatului tip Soxhlet, folosind ca solvent eterul de petrol.

- plante de *Medicago sativa*; *Extracția uleiului din Medicago sativa* Materialul (colectat în perioada de înflorire) uscat și mărunțit (2-3 mm) de *Medicago sativa* a fost introdus în aparatul Soxhlet, unde s-a extras uleiul, folosindu-se ca solvent eterul de petrol.

*Formarea probelor de lucru* - S-au format trei seturi de probe:

- un set format din biodiesel obținut din ulei de floarea soarelui;
- un set format din biodiesel obținut din ulei de floarea soarelui aditivat cu 1% ulei obținut din *Medicago sativa*;
- un set format din biodiesel obținut din ulei de floarea soarelui aditivat cu 1% ulei obținut din *Vitis vinifera*.

**2.2. Analiza clasică a biodieselului.** În cadrul acestui subcapitol al părții experimentale s-au determinat indicii calitativi ai biodieselului pe perioada depozitării, studiind astfel principalele proprietăți ale combustibilului:

- **determinarea indicelui de refracție cu refractometrul Abbe** - prin determinarea acestui indice s-a dorit monitorizarea comportării biodieselului simplu și a celui aditivat cu antioxidanți, în decursul unui an de zile, pentru o

evaluare strictă a comportării la oxidare a acestor probe. S-a citit lunar indicele de refracție și rezultatele obținute au fost mulțumitoare: pentru probele de biodiesel aditivat s-a înregistrat o scădere a indicelui de refracție datorită acumulării reduse a produșilor de oxidare, în comparație cu probele neaditivate cu antioxidanți.

**- determinarea stabilității la oxidare prin metoda Rancimat** - Prin metoda Rancimat de determinare a stabilității la oxidare a biodieselului, ne-am propus să urmărim acțiunea antioxidantă a polifenolilor conținuți în semințele de *Vitis vinifera* și *Medicago sativa*, prin măsurarea perioadei de inducție, de-a lungul unui an de depozitare a probelor de biodiesel și biodiesel aditivat. Această metodă constă în oxidarea Biodieselului în condiții accelerate. Metoda permite stabilirea perioadei de inducție care corespunde cu etapa de inițiere a autooxidării biodieselului. Acțiunea antioxidantă a polifenolilor conținuți în semințele de *Vitis vinifera* și *Medicago sativa* contribuie la scăderea valorii constantei de viteză pentru reacția de oxidare a lipidelor din probele de biodiesel. Valoarea mai mică a constantei de viteză face ca probele de biodiesel cu antioxidant să prezinte o valoare a perioadei de inducție mai mare la probele aditivate.

**- determinarea punctului de congelare și a punctului de tulburare** - Prin folosirea antioxidanților, temperatura de congelare sau punctul de congelare este favorabil probelor de biodiesel aditivat, deoarece formarea compușilor de oxidare pe perioada depozitării este mai mică. Modificarea punctului de tulburare conduce la apariția unor probleme legate de scăderea debitului prin pompa de injecție (scăderea puterii motorului), înfundarea filtrelor și a conductelor de alimentare.

**- determinarea punctului de inflamabilitate** - Prin determinarea punctului de inflamabilitate ne-am propus o analiză comparativă a biodieselului simplu

și aditivat cu antioxidanți, prin prisma faptului că produșii de oxidare volatili, apăruiți pe perioada de depozitare pot crește pericolul de aprindere a combustibilului lichid. Am demonstrat faptul ca aditivarea cu antioxidanți reduce compoziția în produși de oxidare volatili, deci riscul de aprindere, pe o perioadă mare de depozitare.

- **determinarea indicelui de aciditate** - Prezența antioxidantului determină o acumulare redusă de produși de oxidare. Această acumulare redusă determină o scădere a Indicelui de aciditate pentru probele de biodiesel cu antioxidant.

- **determinarea indicelui de peroxid** - Deși Indicele de peroxid este mai puțin potrivit pentru monitorizarea procesului de oxidare al biodieselului [102] și nu este specificat în standardele de combustibil biodiesel, acest parametru influențează numărul cetanic (un parametru care este specificat în standard de carburant). O creștere a Indicelui de peroxid implică o creștere a numărului cetanic și, prin urmare, poate reduce intervalul de timp necesar procesului de aprindere ce are loc în motor.

- **determinarea indicelui de saponificare** - După o perioadă de depozitare de un an, a biodieselului, am determinat indicele de saponificare, ca măsură invers proporțională cu masa moleculară a acizilor grași din compoziția triacilglicerolilor.

- **determinarea indicelui de iod** - Prezintă o variație descrescătoare pe perioada depozitării probelor, datorită faptului că, o dată cu începerea proceselor de oxidare, scade gradul de nesaturare, ca urmare a oxidării acizilor grași nesaturați.

**2.3. Determinarea emisiilor gazoase.** Prezența compușilor de oxidare face să se modifice sensibil concentrația de CO de la valoarea de 0,076% pentru probele de biodiesel la 0,061% și 0,059% pentru probele de biodiesel

aditivat, de la 1,94 % CO<sub>2</sub> pentru probele de biodiesel la 1,93% și 1,92% pentru probele de biodiesel aditivat, de la 53 ppm HC pentru probele de biodiesel la 51 ppm și 50 ppm pentru probele de biodiesel aditivat.

**2.4. Analiza termogravimetrică.** Gravimetria termică s-a dezvoltat propriu-zis din metoda clasică de încălzire și cântărire în trepte a unei probe solide. Încălzindu-se o substanță la diferite temperaturi, aceasta suferă o serie de transformări, dintre care unele sunt legate și de schimbări de greutate. Urmărindu-se variația greutății în funcție de temperatură se pot trage concluzii asupra transformărilor survenite în materialul cercetat. Trasându-se grafic aceste variații de greutate în coordonate masă funcție de temperatură ( $m=f(t)$ ) se obține curba gravimetriei termice. S-au realizat termograme pentru probele aditivate și neaditivate, la începutul și la sfârșitul perioadei de depozitare de 12 luni.

**2.5. Analiza cromatografică.** Analiza probelor de biodiesel s-a realizat pe un cromatograf tip FOCUS GC cuplat cu spectrometru de masă DSQ II. Rezultatele analizei cromatografice scot în evidență rolul aditivului obținut din Semințe de Vitis vinifera și plante de Medicago sativa prin valorile concentrațiilor principalilor esteri componenți ai biodieselului la sfârșitul experimentului.

**2.6. Analiza comparativă a antioxidanților naturali folosiți și a antioxidanților sintetici.** Determinările efectuate pe probele de biodiesel obținut din floarea soarelui (HELIANTHUS ANNUUS) și aditivate cu antioxidanții naturali extrași din Medicago sativa și Vitis vinifera, au pus în evidență capacitatea antioxidantă a acestora, prin modificarea principalilor parametrii calitativi. Pentru a stabili cu certitudine această capacitate antioxidantă am efectuat o analiză comparativă a folosirii acestor



antioxidanți naturali în paralel cu doi antioxidanți sintetici utilizați pe plan mondial, Ionol BF 200 și Irgastab 100, produși de firma Ciba Corporation. Studiul comparativ s-a efectuat pe probe de biodiesel obținut din ulei de floarea soarelui, rapiță și palmier. Pentru studiul comparativ al antioxidanților naturali cu cei sintetici s-au folosit următoarele determinări:

1. Determinarea Perioadei de inducție; Valoarea Perioadei de inducție la cele trei tipuri de biodiesel folosit în activitatea experimentală și aditivate cu antioxidanți naturali și sintetici prezintă o creștere a acesteia ce permite o comparație a rolului antioxidantului asupra reacțiilor de oxidare pe perioada depozitării.

2. Determinarea Indicelui de aciditate înainte și după stabilirea Perioadei de inducție; Modificarea acidității probelor de biodiesel în urma reacției de oxidare accelerată prezintă valori mai mari la probele neaditivate. Probele aditivate cu antioxidant natural obținut din *Vitis vinifera* prezintă valori apropiate de cele aditivate cu antioxidant sintetic, ceea ce face recomandabilă utilizarea acestuia.

3. Determinarea Indicelui de peroxid înainte și după stabilirea Perioadei de inducție; Valorile apropiate ale Indicelui de peroxid la sfârșitul reacției de oxidare accelerată a probelor de biodiesel aditivate cu antioxidant natural, cu cele obținute la probele aditivate cu antioxidant sintetic, pun în evidență rolul antioxidantului natural extras din *Vitis vinifera*.

4. Determinarea emisiilor gazoase înainte și după stabilirea Perioadei de inducție; Emisiile gazoase obținute în cazul tuturor probelor de biodiesel cercetat nu prezintă modificări esențiale între ele.

**2.7. Analiza comparativă în utilizarea biodieselului și a combustibililor clasici.** Folosirea biodieselului ca înlocuitor al motorinei prezintă o serie de avantaje, printre care:

- generează un ciclu scurt al carbonului;
- prezintă o biodegradabilitate mare;
- nu conține sulf, permițând utilizarea catalizatorilor pentru îmbunătățirea combustiei și pentru a micșora emisiile gazoase;
- reduce pericolul exploziilor datorate emanațiilor de gaze în timpul depozitării;
- concentrația principalelor gaze emenate în timpul procesului de ardere sunt mult mai mici ca în cazul motorinei.

În urma analizării gazelor arse, efectuată la probele de biodiesel și motorină, este pusă în evidență reducerea semnificativă a concentrațiilor acestora, în special la probele de biodiesel, față de cele ale motorinei.

**Capitolul 3 – Concluzii**, cuprinde 14 pagini, iar coroborarea tuturor datelor experimentale obținute în cadrul activității de cercetare pe cele trei tipuri de biodiesel (floarea soarelui, rapiță și palmier) conduce la **concluzia generală** că **antioxidanții naturali obținuți din Medicago sativa și Vitis vinifera prezintă o activitate antioxidantă ce-i recomandă a fi folosiți în procesul de depozitare al biodieselului.**

**Capitolul 4 – Bibliografie.**