



Universidade Federal de Campina Grande  
Centro de Engenharia Elétrica e Informática  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Sistema para Medição de Estabilidade Oxidativa de  
Biocombustíveis Utilizando Aceleração por Ozônio.**

**Bruno Augusto Ferreira Vitorino**

Campina Grande – Paraíba - Brasil  
Maio de 2012

**Bruno Augusto Ferreira Vitorino**

**Sistema para Medição de Estabilidade Oxidativa de  
Biocombustíveis Utilizando Aceleração por Ozônio.**

*Dissertação de mestrado apresentada à  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Elétrica da Universidade Federal  
de Campina Grande, em cumprimento às  
exigências para obtenção do grau de Mestre em  
Ciências no Domínio da Engenharia Elétrica.*

Área de Concentração: Processamento da Informação

Orientadores:  
**Elmar Uwe Kurt Melcher**  
**Antonio Marcus Nogueira Lima**

Campina Grande – Paraíba – Brasil  
Maio de 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

V845s Vitorino, Bruno Augusto Ferreira.

Sistema para medição de estabilidade oxidativa de biocombustíveis utilizando aceleração por ozônio / Bruno Augusto Ferreira Vitorino – Campina Grande, 2012.

82 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Engenharia Elétrica e Informática.

Orientadores: Elmar Uwe Kurt Melcher, DSc, Antonio Marcus Nogueira Lima, DSc.

Referências.

1. Instrumentação Eletrônica. 2. Biodiesel. 3. Ozônio. 4. Processamento Digital de Sinais. 5. Estabilidade Oxidativa. I. Título.

CDU 621.317(043)

**SISTEMA PARA MEDIÇÃO DE ESTABILIDADE OXIDATIVA DE  
BIOCOMBUSTÍVEIS UTILIZANDO ACELERAÇÃO POR OZÔNIO**

**BRUNO AUGUSTO FERREIRA VITORINO**

Dissertação Aprovada em 11.05.2012



**ELMAR UWE KURT MELCHER, Dr., UFCG**  
**Orientador**

**ANTONIO MARCUS NOGUEIRA LIMA, Dr., UFCG**  
**Orientador**



**HELMUT FRANZ NEFF, Dr., UFCG**  
**Componente da Banca**



**JOSÉ SÉRGIO DA ROCHA NETO, D.Sc., UFCG**  
**Componente da Banca**



**MARCOS RICARDO DE ALCÂNTARA MORAIS, D.Sc., UFCG**  
**Componente da Banca**

CAMPINA GRANDE - PB  
MAIO - 2012

# Dedicatória

Aos meus pais Julio e Vanderleia, por terem me trazido ao mundo e, muito além disso, dedicado suas vidas pelo meu futuro. À minha irmã Ana Beatriz pelo apoio e companhia e por me ter como espelho na dedicação aos estudos.

À minha futura esposa Daniella pelo apoio incondicional, pelo amor e companheirismo, ajuda e compreensão.

Aos meus familiares, que torceram e torcem por mim, em especial ao meu avô Antônio Januário.

# Agradecimentos

Agradeço aos orientadores, professor Elmar Uwe Kurt Melcher e professor Antonio Marcus Nogueira Lima, pela atenciosa e valiosa colaboração no trabalho, e por serem exemplos na vida acadêmica. Ao professor Franz Helmut Neff pela contribuição efetiva durante todo o projeto, tanto na parte técnica quanto na motivação pela busca por um trabalho de qualidade.

Agradeço à equipe do CETENE/LINCS que contribuiu na execução do projeto, incluindo da equipe atual Ezequiel, Dalton, Maria e Marcus Vinícius, e indiretamente Helder, Lenilson, Fabrício e Isaac. Aos ex-colegas Fagner, Henrique, Wilson e Marcos Zurita que contribuíram na concepção e execução do projeto.

Aos amigos dos tempos de graduação que, com seu exemplo de dedicação à ciência e engenharia, são inspiração para mim: Giancarlos, Vitor, Daniel Honda, Fernanda, Daniel, Artur, Isac entre outros não menos importantes. Ao pessoal do INPE-CRN que, sem espera de retorno, me ajudou em alguns experimentos.

Ao CETENE e CNPq que dão suporte financeiro necessário a viabilização do projeto.

# Resumo

Nesta dissertação é apresentado um método para determinação da estabilidade oxidativa de biocombustíveis, em especial do biodiesel. No método proposto, o ozônio é utilizado como acelerador do processo de oxidação. A vantagem da utilização do ozônio, em relação a outras formas de medição, é a possibilidade da obtenção de resultados mais rápidos. Para a implementação do sistema foi projetado um equipamento que tem a capacidade de geração do ozônio, mistura do ozônio à amostra de biodiesel, medição da resistência elétrica da mistura e cálculo do período de indução, fator que define a estabilidade oxidativa. São mostrados os aspectos do projeto de um gerador de ozônio, baseado em descargas corona, geradas por pulsos de alta tensão aplicados a uma câmara ionizadora. São apresentados detalhes sobre o projeto de uma célula microfluídica que abriga um sensor resistivo, fabricado com deposição de camada fina de metal, utilizado para medição variação temporal da resistência da mistura biodiesel-ozônio. Os resultados obtidos com experimentos de validação do método demonstraram a eficácia do sistema. Os dados desses experimentos foram utilizados para estudo e determinação de um algoritmo contendo um filtro ótimo para cálculo automático do período de indução.

# Abstract

In this dissertation is proposed a method to determine the oxidation stability of bio-fuels, particularly of Fatty Acid Methyl Esters (FAME). In this method is used ozone to increase the oxidation process speed. Using the ozone is possible to obtain analysis results faster than in other methods. To implement the proposed system, an equipment was designed to perform: ozone synthesis, mixture ozone to FAME, fuel electric resistance measurement and determination of induction period, consequently the oxidation stability. Some aspects about the ozone generator design are shown. It is based on corona discharges generated by ozone chamber supplied by high voltage pulses. Design details about a micro-fluidic cell with a resistive sensor, based on metal thin-film layer are shown. This sensor is used to record the temporal variation of the fuel sample resistance. The obtained experimental results validated the system effectiveness. These results were used to study and develop an algorithm that contains an optimal filter to automatic induction period determination.

# Lista de Símbolos e Abreviaturas

A/D	Analógico/Digital.
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
AC	Corrente Alternada, do inglês <i>Alternate Current</i> .
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> .
B100	Biodiesel 100%, sem mistura com diesel mineral.
B2	Adição de 2% de biodiesel ao diesel mineral.
BIOSTAB	Projeto Estabilidade do Biodiesel, do inglês <i>Biodiesel Stability project</i> .
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste.
CSO-FAME	<i>Cotton Seed Oil – Fatty Acid Methyl Esteres</i> , Biodiesel.
DBD	Descargas de Barreira Dielétrica.
DC	Corrente contínua, do inglês <i>Direct Current</i> .
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial, do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i> .
ECC	Célula Eletroquímica de Concentração, do inglês <i>Electrochemical Concentration Cell</i> .
EN	<i>European Standard</i> .
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i> .
GC-MS	Espectrometria de Massa por Gas-Cromatografia, do inglês <i>Gas-Chromatography-Mass Spectrometry</i> .

HMOS	<i>High density, short channel Metal-Oxide Semiconductor Transistor.</i>
IHM	Interface Homem-Máquina.
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Industrial.
ISO	<i>International Organization for Standardization.</i>
KI	Iodeto de Potássio.
KOH	Hidróxido de Potássio.
KV	kilovolts (1000 volts).
LAVAT	Laboratório de Variáveis Ambientais e Tropicais.
LCD	Display de Cristal Líquido, do inglês <i>Liquid Crystal Display</i> .
LINCS	Laboratório para a Integração de Circuitos e Sistemas.
MIPS	Milhões de Instruções por Segundo.
MOSFET	<i>Metal-Oxide Semiconductor Field Effect Transistor.</i>
MS	Espectrometria de Massa, do inglês <i>Mass Spectrometry</i> .
NaOH	Hidróxido de Sódio.
O <sub>2</sub>	Oxigênio diatômico.
O <sub>3</sub>	Ozônio.
OSI	<i>Oil Stability Index.</i>
PDSC	Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada, do inglês <i>Pressurized Differential Scanning Calorimetry</i> .
PEFF	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio.

PF	Ponto de Fluidez.
PI	Período de Indução.
PN	Ponto de Névoa.
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel.
PPB	Parte por bilhão.
PPM	Parte por milhão.
PTFE	Politetrafluoretileno, Teflon.
RISC	<i>Reduced Instruction Set Computing.</i>
ROOH	Hidroperóxido.
TAG	Triacilglicerídeo.
TG	Termogravimetria.
UV	Ultravioleta.

# Sumário

Capítulo 1 - Introdução .....	1
1.1 Biodiesel.....	2
1.1.1 Questões Ambientais e Econômicas .....	3
1.1.2 Misturas com Diesel (Blendas) .....	4
1.2 Qualidade do Biodiesel .....	4
1.3 Estabilidade Oxidativa .....	6
1.4 Objetivos e Organização do Trabalho .....	8
1.4.1 Objetivos Gerais .....	8
1.4.2 Objetivos Específicos .....	8
Capítulo 2 - Medição da Estabilidade Oxidativa .....	10
2.1 Teste Rancimat .....	11
2.2 Método da Oxidação Acelerada por Ozônio.....	14
2.2.1 Ozônio .....	17
2.2.2 Geração de Ozônio.....	18
2.3 Protótipo do sistema proposto.....	19
2.3.1 Equipamento Portátil .....	24
Capítulo 3 - Sistema para Geração de Ozônio.....	28
3.1 Geração de ozônio por descargas corona .....	29
3.2 Circuito gerador de pulsos de alta tensão .....	31
3.2.1 Projeto do circuito oscilador – Cálculo e simulação.....	32
3.2.2 Caracterização do autotransformador (bobina automotiva).....	34
3.3 Câmara de Ionização .....	37
3.3.1 Estrutura e Materiais.....	38
3.4 Medição da Concentração de Ozônio .....	41

Capítulo 4 - Preparação da Amostra e Medição por Sensor Resistivo.....	45
4.1 Bomba Peristáltica .....	46
4.1.1 Estrutura .....	47
4.1.2 Circuito de Controle .....	48
4.2 Célula Microfluídica e Sensor Resistivo .....	49
4.2.1 Construção e Estrutura.....	50
4.2.2 Aspectos sobre degradação .....	51
Capítulo 5 - Resultados e Determinação do Período de Indução.....	53
5.1 Resultados Experimentais.....	54
5.1.1 Oxidação do CSO-FAME sem adição de BHT. ....	55
5.1.2 Oxidação do CSO-FAME com aditivo BHT .....	56
5.1.3 Oxidação do Diesel de Petróleo .....	57
5.1.4 Oxidação do Etanol .....	58
5.2 Determinação do Período de Indução.....	60
5.2.1 Método manual.....	61
5.2.2 Método Automático.....	62
5.3 Algoritmo para determinação automática do Período de Indução.....	65
Capítulo 6 - Conclusões .....	72
6.1 Propostas de Trabalhos Futuros .....	73
Apêndice A - Interação Biodiesel-Ozônio .....	75
A.1 Análise Química.....	75
Referências	79

# Lista de Figuras

Figura 1-1 Representação da reação de transesterificação utilizada na produção de biodiesel. ....	2
Figura 2-1 - Diagrama de blocos funcionais empregados no teste Rancimat. ....	12
Figura 2-2 - Determinação do Período de Indução a partir da evolução temporal da condutividade. ....	13
Figura 2-3 – Fotografia do Rancimat 743 fabricado pela Metrohm™.....	13
Figura 2-4 - Diagrama de blocos do sistema proposto para determinar a estabilidade oxidativa. ....	16
Figura 2-5 - Corte transversal de um gerador de descargas de barreira e fotografia equivalente. ....	19
Figura 2-6 - Leiaute do protótipo atual do sistema para medição da estabilidade oxidativa. ....	20
Figura 2-7 - Vista superior do protótipo do sistema para medição da estabilidade oxidativa. ....	21
Figura 2-8 - Painéis frontal e traseiro do protótipo do sistema para medição da estabilidade oxidativa.....	22
Figura 2-9 - Fotos dos painéis frontal e traseiro do protótipo. ....	23
Figura 2-10 - Sistema de controle da concentração de O <sub>3</sub> .....	25
Figura 3-1 - Diagrama de blocos do gerador de Ozônio. ....	29
Figura 3-2 - Circuito conversor de tensão classe E com autotransformador. ....	31
Figura 3-3 - Circuito gerador de pulsos de alta tensão, para excitação da câmara de ionização. ....	32
Figura 3-4 - Resultados de simulação do circuito oscilador. Frequências máxima (cima) e mínima (baixo). ....	34
Figura 3-5 - Divisor de tensão resistivo para medição de alta tensão. ....	35
Figura 3-6 - Medição de alta tensão utilizando divisor resistivo. Sinal de entrada com frequência de 791 Hz. ....	35

Figura 3-7 - Tensão de saída do conversor de tensão (bobina automotiva) como função da frequência dos pulsos de entrada. ....	36
Figura 3-8 - Desenho básico da câmara de ionização. ....	37
Figura 3-9 - Câmara ionizadora para geração de ozônio. ....	39
Figura 3-10 - Detalhamento da área útil da câmara de ozônio com as dimensões do <i>gap</i> . ....	40
Figura 3-11 - Foto com a vista superior da câmara de ozônio. ....	41
Figura 3-12 - Ambiente experimental para medição do nível de O <sub>3</sub> utilizando ECC. ....	43
Figura 3-13 - Analisador de Ozônio 49C. Painéis frontal e traseiro. ....	43
Figura 3-14 - Concentração de ozônio como função da tensão nos terminais da câmara. ....	44
Figura 4-1 - Vista superior da bomba peristáltica. ....	47
Figura 4-2 - Esquemático do circuito de controle da bomba peristáltica. ....	49
Figura 4-3 - Vista superior do sensor resistivo. ....	50
Figura 4-4 - Vista do corte transversal da célula microfluídica. ....	51
Figura 5-1 - Evolução temporal da condutividade de uma amostra de CSO-FAME puro, com admissão de O <sub>3</sub> em t=420s. ....	55
Figura 5-2 - Condutividade de amostra de CSO-FAME com adição de BHT como função do tempo. Admissão de O <sub>3</sub> em t=200 s. ....	57
Figura 5-3 - Variação temporal da condutividade de amostra de Diesel mineral oxidado com O <sub>3</sub> a partir de t=200s. ....	58
Figura 5-4 - Condutividade de amostra de Etanol como função do tempo. Mistura com O <sub>3</sub> iniciada em t=60s. ....	59
Figura 5-5 - Cálculo manual do período de indução da amostra de CSO-FAME sem BHT. O <sub>3</sub> admitido a partir de 420 s. ....	62
Figura 5-6 - Efeito do ruído na primeira derivada numérica. 1 - Sinal, 2- Derivada numérica, 3 e 4 - Derivada numérica com filtragem. ....	64
Figura 5-7 - Problema do ruído na segunda derivada numérica. ....	65
Figura 5-8 - Sinal de condutividade e respectiva segunda derivada. ....	66
Figura 5-9 - Resultado da aplicação de <i>smoothing</i> triangular com 5 pontos. Sinal de condutividade e sua segunda derivada. ....	68
Figura 5-10 - Resultado da aplicação de <i>smoothing</i> triangular com 21 pontos. Sinal de condutividade e sua segunda derivada. ....	69

Figura 5-11 - Fluxograma de algoritmo para cálculo automático do período de indução..... 70

Figura A - 1 - Compostos resultantes da reação do ácido graxos do FAME com O<sub>2</sub>. ..... 77

Figura A - 2 - Compostos resultantes da reação entre biodiesel e ozônio. .... 78

# Lista de Tabelas

Tabela 3-1 - Quadro resumo da geração de O <sub>3</sub> a partir de descargas corona. ....	30
Tabela 5-1 - Períodos de Indução obtidos com o Método da oxidação por O <sub>3</sub> e com o teste Rancimat.....	59

# Capítulo 1 - Introdução

Neste trabalho, foi concebido um instrumento analítico para a medição da *estabilidade oxidativa* de biocombustíveis, em especial do biodiesel. Este instrumento utiliza um método alternativo para medir a oxidação do biodiesel, utilizando ozônio para aceleração do processo. Este trabalho trata da concepção do método que deu origem ao instrumento e dos aspectos de projeto e implementação do instrumento.

A Instrumentação eletrônica é a área da engenharia que trata do projeto, desenvolvimento e utilização de equipamentos elétricos e eletrônicos, capazes de manipular sinais elétricos, para medir, monitorar e registrar fenômenos físicos. A estes equipamentos se dá o nome de *instrumento*. O instrumento possui uma entrada para leitura dos dados, que é chamada de transdutor, cuja tarefa é transformar a grandeza a ser medida em um sinal elétrico possível de ser manipulado. Em algumas aplicações é necessária uma conformação ou amplificação do sinal do transdutor, após essa conformação o sinal pode ser processado de forma digital ou analógica. Geralmente a saída de um sistema de instrumentação é uma interface entre o instrumento e o homem, para visualização das medidas, chamada de Interface Homem-Máquina (IHM) [1].

Dentro da área da instrumentação eletrônica, há equipamentos projetados para análise de materiais, detecção de composição química, medição de características químicas e fatores de qualidade. Geralmente, estes equipamentos são chamados de *instrumentos analíticos*, e sua área de estudo chamada Instrumentação Analítica. Uma grande quantidade de instrumentos analíticos são utilizados para medir fatores de qualidade de combustíveis, como espectrômetros, espectrofotômetros, tituladores, cromatógrafos, viscosímetros, sensores de pH, temperatura, densidade, entre outros, incluindo o instrumento objetivo deste projeto.

## 1.1 Biodiesel

Os óleos vegetais e gorduras animais, principais matérias-primas do biodiesel (*Fatty Acid Methyl Ester – FAME*), têm como componente principal o triacilglicerol, também conhecido como triglicérides ou TAG. Os TAG são ésteres de ácidos graxos com glicerol, sendo os ácidos graxos de vários tipos. As diferentes propriedades físicas e químicas dos diferentes ácidos graxos tornam a composição desses ácidos um fator determinante nas características dos óleos vegetais e gorduras animais [2].

Para a obtenção do biodiesel, os óleos vegetais ou gorduras animais são submetidos a uma reação chamada *transesterificação*. Na reação, o óleo vegetal ou gordura animal é reagido com um álcool (metanol ou etanol, sendo o primeiro mais utilizado) na presença de um catalisador, geralmente uma base (NaOH ou KOH), como produtos do processo são gerados biodiesel e glicerol, como mostrado na Figura 1-1 [2], [3]. As principais matérias primas utilizadas na produção de biodiesel são os óleos derivados da soja e da mamona, devido à rica composição de ácidos graxos presentes em ambos os óleos [3], porém outros óleos vegetais também são utilizados, como os óleos de algodão, girassol, babaçu, dendê (palma), coco, entre outros. Óleos usados de frituras e gorduras animais (sebo) também são utilizados como matéria-prima. Óleos provenientes de algas também vêm sendo utilizados. A pesquisa sobre a produção de biodiesel através de algas está em franca expansão, pelo fato da abundância da matéria-prima na natureza [4].

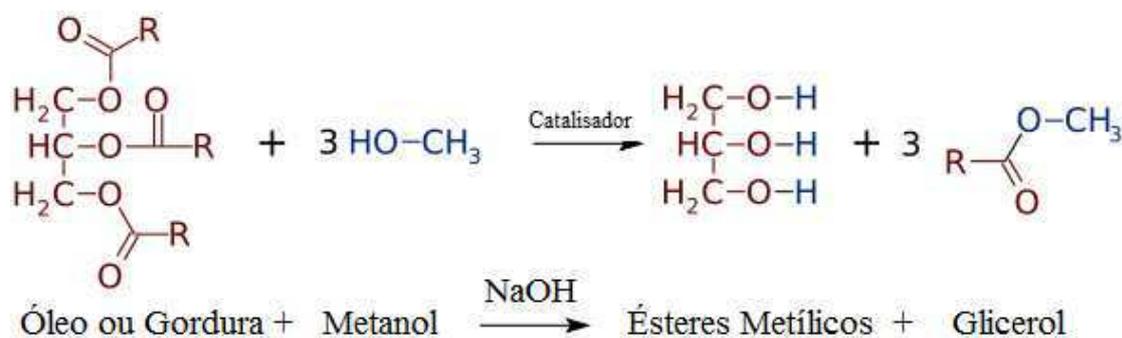


Figura 1-1 Representação da reação de transesterificação utilizada na produção de biodiesel.

Apesar do processo de obtenção do biodiesel ter sido desenvolvido no Brasil [5], o principal produtor e consumidor de biodiesel no mundo é a Europa, onde o processo de industrialização iniciou-se na década de 90 do século passado [3]. Na União Européia se produz 90% do biodiesel mundial, sendo o maior produtor e consumidor, a Alemanha.

No Brasil, dois fatores tornam atrativa a produção de biodiesel: a grande fronteira para expansão agrícola, ou seja, grandes áreas de terra cultiváveis não exploradas, e a diversidade de opções de matéria-prima em todas as regiões do país [3]. Devido aos fatores social e ambiental também estarem associados ao biodiesel, a sua produção e consumo têm sido incentivados com ações governamentais, como o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) [6].

### **1.1.1 Questões Ambientais e Econômicas**

Os combustíveis fósseis, cuja utilização é um dos grandes responsáveis pela poluição atmosférica, atendem a maior parte da demanda mundial de energia. Questões como efeito estufa, redução da camada de ozônio e consequente aquecimento global levaram ao estudo e desenvolvimento de diversas fontes renováveis de energia [3], [7]. Os biocombustíveis são uma alternativa em relação aos derivados de petróleo, tendo como vantagem a diminuição da emissão de poluentes. O biodiesel é uma fonte de energia renovável, biodegradável e não tóxica, sendo caracterizado como carbono neutro, pelo fato de que sua queima não contribui para o aumento de CO<sub>2</sub> na atmosfera.

A produção de biodiesel a partir de fontes vegetais contribui para a geração de empregos no setor primário, diminuindo o êxodo do trabalhador do campo e favorecendo a economia auto-sustentável. O fator de custo da atual indústria do petróleo, principalmente em poços profundos e camada pré-sal, aumenta a necessidade de exploração de recursos da superfície, como o biodiesel.

Além dos apelos ambiental e socioeconômico, este biocombustível possui as características necessárias para substituir o diesel mineral, tais como o poder calorífico e o índice de cetano, fatores que determinam a combustibilidade [5], [8].

### **1.1.2 Misturas com Diesel (Blendas)**

A utilização de biodiesel como substituto do diesel mineral é dificultada pelas suas características de degradação, no armazenamento e nos motores dos veículos. As diferentes estruturas moleculares que compõem o biodiesel determinam a sua qualidade, o que torna difícil a sua utilização como único combustível. Contaminantes também podem ser encontrados, oriundos do processo de produção, metais como fósforo, enxofre, cálcio e magnésio.

Na maioria dos casos o biodiesel é misturado ao diesel em diversas proporções, as misturas também são chamadas de blendas. A mistura a qual contém 2% de biodiesel é chamada de B2, e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, chamado de B100. No Brasil, a utilização de B2 é obrigatória, sendo que a proporção será aumentada gradativamente, de acordo com o aumento da produção e eficácia do controle de qualidade.

## **1.2 Qualidade do Biodiesel**

Devido à diversidade de matérias-primas através das quais o biodiesel pode ser obtido e da diversidade de ácidos graxos que compõem os óleos e gorduras utilizados, como resultado da reação de transesterificação além do biodiesel, o produto principal, e da glicerina, o subproduto, são obtidos alguns contaminantes junto ao biodiesel. Aliados aos contaminantes, outras substâncias como resíduos de carbono e água influem na qualidade do biodiesel [2], [8].

A qualidade do biodiesel é importante para os produtores, fabricantes de motores e consumidores. Para que o biodiesel seja utilizado diretamente ou misturado ao diesel de petróleo, são exigidos testes que permitem avaliar os diversos fatores que influenciam na sua qualidade. Existem inúmeros testes regulamentados pela indústria do biodiesel, entre as principais avaliações estão: teor de glicerol total e mono, di e triglicérides, teor de ésteres e ácido linolênico, acidez, ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF), ponto de fluidez (PF), ponto de névoa (PN), teor de umidade, índice de água e sedimentos, resíduos de carbono, ponto de inflamação, viscosidade cinemática, densidade e estabilidade oxidativa [9]. Uma descrição sucinta dos testes é mostrada na lista abaixo:

- O glicerol é um subproduto da reação de transesterificação, tendo que ser separado do biodiesel após a reação. Os índices de glicerol presentes no biodiesel, mesmo após a separação, podem ser medidos utilizando gás-cromatografia;
- O processo de gás-cromatografia também pode determinar o teor de ésteres e ácido linolênico;
- A acidez do biodiesel pode ser determinada com sensores de pH específicos ou através do processo de titulometria (titulação);
- O PEFF é a mais alta temperatura em que um dado volume de combustível falha ao passar através de um filtro ao ser resfriado. É uma importante métrica para combustíveis utilizados em lugares frios;
- O ponto de fluidez é determinado pela menor temperatura em que o movimento do combustível é observado em condições específicas do teste;
- O ponto de névoa é a temperatura na qual o combustível, quando resfriado, começa a ficar turvo;
- A umidade é determinada por sensores específicos;
- O teste para determinação do teor de água e sedimentos utiliza uma centrífuga e é bastante importante, pois a água e os sedimentos podem corroer e bloquear filtros e injetores;

- O valor do resíduo de carbono define, de forma aproximada, a tendência do biodiesel à formação de depósitos, quando submetido à altas temperaturas. Para sua determinação são necessários processos de destilação e pirólise;
- O ponto de inflamação (fulgor) é a menor temperatura na qual, em determinadas condições de teste, na qual o produto vaporiza-se em quantidade suficiente para formar com o ar uma mistura inflamável;
- A viscosidade cinemática é o tempo gasto por um volume de amostra para fluir, por gravidade, através de um viscosímetro;
- A densidade é medida inserindo uma pequena amostra em um tubo oscilante, e determinando a variação da frequência de oscilação a partir da mudança de massa;
- A estabilidade oxidativa é a susceptibilidade do combustível à oxidação, os métodos para sua determinação serão detalhados ao longo de todo este trabalho.

No Brasil, a ANP, através da resolução 07/2008, regulamenta os testes de qualidade para o biodiesel produzido no Brasil ou importado. Os métodos são padronizados pela ABNT, ASTM ou EN/ISO [9].

### **1.3 Estabilidade Oxidativa**

Um dos fatores mais importantes a ser considerado no uso do biodiesel é a sua tendência à oxidação [8]. Os ésteres que compõem o biodiesel, quando submetidos a calor, radiação UV, umidade, ar atmosférico e metais, ainda que por pouco tempo, são induzidos à oxidação. A oxidação pode ser notada visualmente pela mudança na cor característica, que varia de amarela para marrom, e presença de odor forte. Os produtos da oxidação do biodiesel afetam algumas de suas propriedades físicas, assim como geram gomas e materiais sólidos insolúveis, afetando o combustível de forma definitiva. Se combustíveis sob efeito de oxidação forem utilizados em motores a combustão, podem causar incrustações bloqueando os injetores e filtros de combustível e prejudicando a eficiência da combustão e do motor. As condições internas dos

motores também aumentam a tendência do biodiesel à oxidação. As elevadas temperaturas e a presença de metais colaboram com o processo de oxidação [2], [3], [8], [10], [11].

A oxidação do biodiesel implica na mudança de vários fatores de qualidade e algumas propriedades físico-químicas. O ponto de fulgor diminui levemente e o número de cetano aumenta. Uma grande variação na viscosidade cinemática é observada, superando os limites impostos pelas normas para este fator [8].

Para inibir o processo de oxidação é possível o uso de alguns antioxidantes naturais, como os tocoferóis, que inibem o processo degenerativo dos biocombustíveis. Porém, para diferentes meios de armazenamento e tipos de biodiesel são exigidas diferentes concentrações de antioxidante, o que dificulta seu uso [8]. Em um dos trabalhos referenciados foram obtidos resultados a partir de experimentos utilizando biodiesel a base de soja, adicionando três tipos de aditivos antioxidantes a concentrações diferentes. Observou-se uma elevação de mais de 6 horas no índice de estabilidade oxidativa, em um dos casos [12].

A medida da estabilidade oxidativa é, portanto, de suma importância na determinação da qualidade dos biocombustíveis, em especial do biodiesel. Ela é definida como o tempo requerido para alcançar o ponto de aumento abrupto do grau de oxidação. A medida é dada em horas e também é conhecida como Período de Indução (PI) [2], [8], [9], [12–16]. Por exemplo, a ANP estabelece um período de indução mínimo de 6 horas para o biodiesel ser considerado apto ao uso.

## **1.4 Objetivos e Organização do Trabalho**

### **1.4.1 Objetivos Gerais**

Esta dissertação tem como principais objetivos a concepção de um método para medição da estabilidade oxidativa do biodiesel e a implementação do método através de protótipos de um instrumento analítico. O método proposto se baseia na aceleração da oxidação utilizando ozônio, substância com alto poder oxidativo. O objetivo final do projeto é o desenvolvimento de um equipamento portátil e automático, para avaliação da estabilidade oxidativa em tempo real. Aspectos de projeto deste instrumento portátil também são discutidos.

### **1.4.2 Objetivos Específicos**

O documento contém seis capítulos e um apêndice. Os objetivos específicos deste trabalho e a disposição dos tópicos no documento são mostrados abaixo.

No Capítulo 2 serão apresentados:

- O problema da medição da estabilidade oxidativa e as características dos principais métodos de medição;
- O método da oxidação acelerada por ozônio, proposta deste trabalho;
- A estrutura do protótipo do método proposto e aspectos de projeto do instrumento portátil.

São objetivos do Capítulo 3 apresentar:

- O projeto e implementação do sistema para geração do ozônio, utilizado na oxidação do biodiesel;
- Os detalhes de projeto de cada item do gerador de ozônio, o gerador de pulsos de alta tensão e a câmara ionizadora;
- Resultados das medições de concentração de ozônio.

No Capítulo 4 são apresentados:

- O subsistema que executa a mistura entre biodiesel e ozônio;
- O projeto e implementação de uma bomba peristáltica;
- Detalhes do projeto e construção do sensor resistivo.

Durante o Capítulo 5 são mostrados e discutidos:

- Os resultados dos experimentos de validação do método;
- As formas de determinação do período de indução;
- O problema do cálculo numérico da segunda derivada;
- O desenvolvimento de um algoritmo capaz de determinar automaticamente o período de indução.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões do trabalho e as propostas de trabalhos futuros, que culminarão no instrumento portátil. Alguns aspectos químicos da interação entre biodiesel e ozônio são discutidos no Apêndice A.

## Capítulo 2 - Medição da Estabilidade Oxidativa

Existem algumas técnicas para medição da estabilidade oxidativa. O método mais utilizado para a determinação, a partir do período de indução, é o teste Rancimat, descrito em detalhes na subseção 2.1. O índice OSI (*Oil Stability Index*), também é utilizado para medição da estabilidade oxidativa do biodiesel, utilizando um equipamento próprio, definido na norma ATSM D6751, ou utilizando o mesmo aparato do teste Rancimat, calculando o índice a partir do resultado obtido automaticamente [8].

Muitas pesquisas têm sido realizadas no intuito de obter o período de indução mais rapidamente. A maioria dos estudos utiliza a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) como técnica alternativa [8], [16–19]. A DSC se baseia na característica exotérmica do processo de oxidação para obtenção do período de indução. Um fluxo de oxigênio é inserido na amostra à temperatura constante. O período de indução (PI) é obtido quando ocorre uma rápida reação exotérmica entre o óleo e o oxigênio [19]. Em um dos estudos [18], os períodos de indução obtidos através de DSC foram de 7 a 260% menores que os obtidos através de instrumentos OSI, técnica semelhante ao teste Rancimat. Outra técnica de análise que pode ser considerada como equivalente ao método Rancimat é a Termogravimetria (TG), técnica que determina a variação da massa da amostra a partir do efeito da temperatura ao longo do tempo [16].

Vale destacar que o período de indução não representa todos os fenômenos da oxidação do biodiesel, pois somente os produtos voláteis influenciam na medida. Com base nisso, outras técnicas são utilizadas para caracterizar a degradação e a consequente formação de produtos da oxidação através de métodos analíticos. Os métodos mais utilizados são: Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (NMR Spectroscopy), Espectrometria de Massa (MS), Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier

(FTIR Spectroscopy) e Gás-Cromatografia – espectrometria de massa (GC-MS). Estas técnicas detectam a presença de estruturas e compostos químicos que são formados durante o processo de oxidação [8].

A espectroscopia define as características físico-químicas através da absorção da energia radiante incidente em uma amostra. O resultado é um gráfico da radiação absorvida em função da frequência ou comprimento da onda. A espectrometria de massa identifica os átomos que compõem uma substância. O espectrômetro bombardeia a substância com elétrons para produzir íons. Os íons são inseridos em um campo magnético, que varia suas trajetórias, dependendo de suas massas. Os íons são classificados em um espectro de massa. A posição no espectro define a massa e a carga dos íons, sendo possível a determinação da estrutura da substância.

Um aspecto comum a todas as técnicas discutidas anteriormente é o fato da necessidade de utilização de equipamentos de laboratório, demandando pessoal altamente qualificado para a operação. Desse modo, não são soluções adequadas para a implementação de sistemas de monitoramento portáteis, que permitam o registro da estabilidade oxidativa em tempo real. O método proposto tem como objetivo suprir essa necessidade, utilizando um equipamento portátil e com características de tempo real, determinando a estabilidade oxidativa de forma mais rápida e tão confiável quanto os demais métodos.

## 2.1 Teste Rancimat

Desde o início das iniciativas européias para uso do Biodiesel, ficou claro que a comercialização do combustível teria que superar alguns desafios técnicos, um dos maiores deles é a estabilidade oxidativa [8]. Como resultado de um projeto chamado BIOSTAB (*Stability of Biodiesel*), criado em 2001, foram definidos padrões unificados de teste na norma EN14214, que referencia a norma EN14112 [13], cujo objetivo é padronizar um método de teste para medição da estabilidade oxidativa do biodiesel (FAME).

O teste Rancimat é baseado no padrão EN14112, e determina a estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel, baseado no período de indução. O teste se baseia na aceleração da oxidação da amostra do combustível através do seu aquecimento e da mistura com ar. Como mostrado no diagrama de blocos da Figura 2-1, um fluxo de ar filtrado é inserido na amostra de biodiesel, submetida à temperatura de 110°C através do bloco de aquecimento. Com a degradação do biodiesel, os ácidos e voláteis formados são levados pela corrente de ar para um recipiente contendo água bidestilada e deionizada e um sensor para medição de condutividade (em  $\mu\text{S}/\text{cm}^3$ ) da solução.

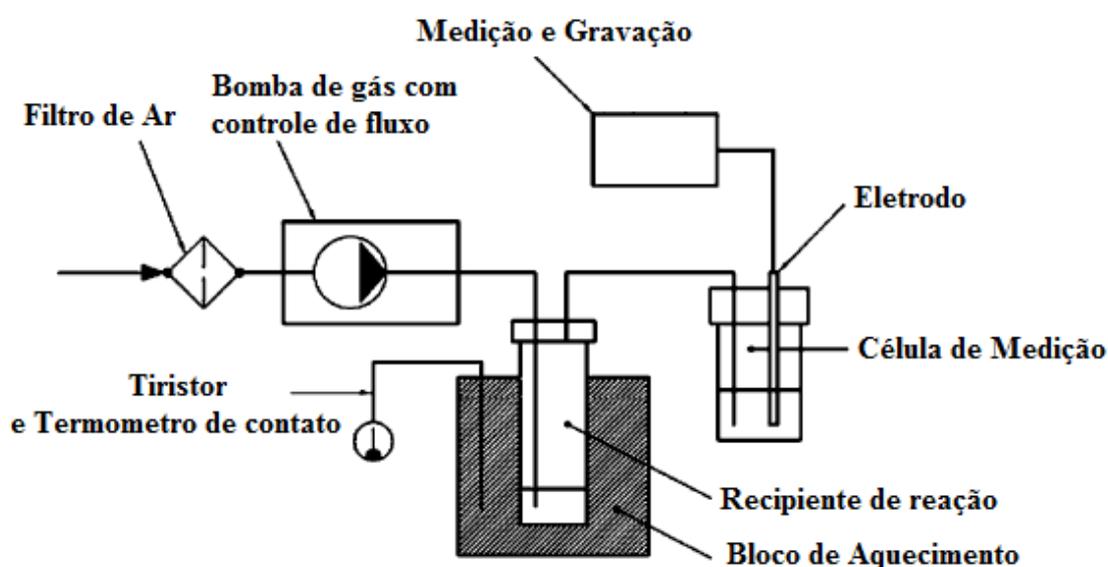


Figura 2-1 - Diagrama de blocos funcionais empregados no teste Rancimat.

O período de indução é o intervalo entre o início da medição e o tempo em que a condutividade da amostra aumenta abruptamente, devido à elevação da quantidade de produtos da oxidação [3], [8], [10], [13], [14], [20]. O PI pode ser calculado manualmente, através do método das duas tangentes, ou automaticamente, através do cálculo da segunda derivada, como mostrado na Figura 2-2. O ponto de aumento abrupto da oxidação pode ser detectado pelo máximo global da segunda derivada do sinal de condutividade. No capítulo 5 desta dissertação serão investigados métodos para detecção do PI.

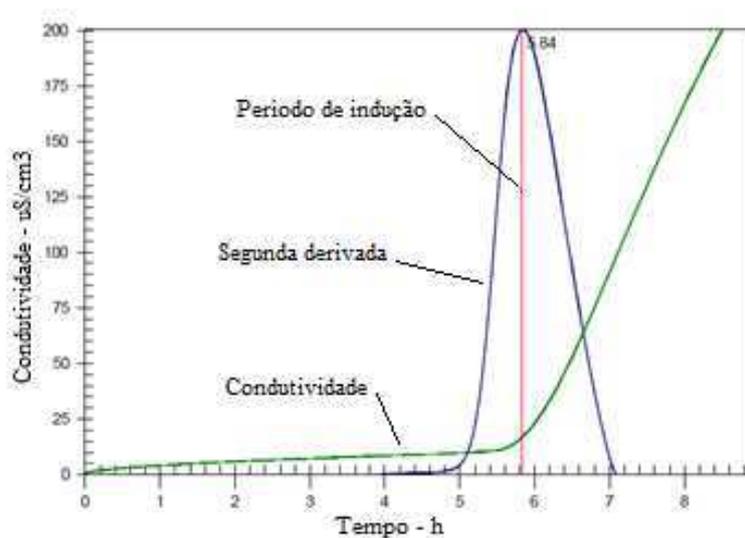


Figura 2-2 - Determinação do Período de Indução a partir da evolução temporal da conduktividade.

O equipamento Rancimat 743, mostrado na Figura 2-3, fabricado pela empresa europeia Metrohm<sup>TM</sup>, é dos poucos equipamentos, em âmbito global, que implementa o teste padrão preconizado na norma EN14112. O Rancimat 743 possui interface com computador, onde são gerados os gráficos de conduktividade e, consecutivamente, calculado o período de indução.



Figura 2-3 – Fotografia do Rancimat 743 fabricado pela Metrohm<sup>TM</sup>.

## 2.2 Método da Oxidação Acelerada por Ozônio

Devido à alta complexidade do processo de degradação do biodiesel, a existência de um método único de análise da oxidação é um facilitador na análise da qualidade do combustível. Ainda que existam várias formas de medição da estabilidade oxidativa, ainda existe um grande inconveniente nestes processos, o tempo de análise. A principal vantagem do Rancimat em relação a outros métodos de análise é a avaliação automática, porém o processo de medição é lento, durando geralmente entre 6 e 20 horas, e a sua estrutura exige o aumento e controle da temperatura, elevando a complexidade do equipamento. Muitas pesquisas são feitas no sentido de encontrar métodos que obtenham o período de indução mais rapidamente [16–19].

Um aspecto comum a todas as técnicas discutidas anteriormente é o fato de exigirem o uso de equipamentos de laboratório, sua operação demanda pessoal altamente qualificado e, desse modo, não são soluções adequadas para a implementação de sistemas de monitoramento portáteis que permitam o registro da estabilidade oxidativa em tempo real.

Um equipamento portátil e com possibilidade de registro em tempo real permite o controle da estabilidade oxidativa, *a priori*, em qualquer lugar. Isso quer dizer que será possível monitorar a estabilidade oxidativa em todo o processo de produção, no armazenamento, no transporte, na venda e no consumidor final. O controle de qualidade pelas agências reguladoras será facilitado, já que não dependerão de laboratórios especializados para a realização das análises.

Outro fator motivacional para o projeto é que se trata de um sistema desenvolvido no Brasil e o equipamento projetado e fabricado nacionalmente. Com o aumento da produção e pesquisa do biodiesel no Brasil, o uso de um equipamento nacional, que elimina a necessidade de importação e pagamento de *royalties* é interessante econômica e estrategicamente.

A solução proposta no presente trabalho se baseia na oxidação acelerada do biodiesel e determinação do período de indução, assim como os métodos Rancimat e OSI e as técnicas de Calorimetria e Termogravimetria. Como agente de oxidação do biodiesel, utiliza-se o ozônio, substância com elevada capacidade oxidativa. O objetivo do uso do  $O_3$  é a obtenção mais rápida do período de indução, diminuindo o tempo de teste. A capacidade de teste rápido, aliada a relativa simplicidade do método, torna possível o projeto de um equipamento portátil, ainda inexistente na indústria [11], [21].

O sistema utiliza o  $O_3$  como único acelerador da oxidação, não sendo necessário o uso de altas temperaturas, nem o controle das mesmas. Foi desenvolvido pela equipe do Laboratório para a Integração de Circuitos e Sistemas (LINCS) do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). Os primeiros protótipos foram fabricados para a prova do conceito proposto, dando origem aos dados submetidos em uma patente. A patente foi depositada no INPI e está sendo revisada para pedido de exame [21]. O CETENE possui uma usina piloto para produção de biodiesel, na cidade de Caetés-PE, onde foram produzidas as amostras de biodiesel utilizadas nos experimentos.

O sistema segue um fluxo que compreende as seguintes etapas:

- E1 - Geração de ozônio por meio de ar seco/oxigênio submetido a descargas elétricas controladas;
- E2 - Mistura do ozônio à amostra de biodiesel, por borbulhamento;
- E3 - Medição da resistência (condutividade) elétrica da mistura biodiesel-ozônio;
- E4 - Determinação da estabilidade oxidativa, calculando o período de indução, a partir da curva condutividade x tempo.

As etapas seguem necessariamente essa ordem, porém acontecem continuamente durante todo o processo de medição. A finalização do processo

é dada quando da detecção do período de indução, pelo subsistema que executa a etapa E4.

Os blocos funcionais do sistema são mostrados no diagrama da Figura 2-4. Um fluxo de ar seco ou de oxigênio é bombeado para dentro de uma câmara de geração de ozônio. Os terminais desta câmara são submetidos à alta tensão, a qual gera descargas corona no espaço ocupado pelo ar. A interação entre as descargas elétricas e o ar seco/oxigênio, gera uma mistura de  $O_2 + O_3$ . O gás da saída da câmara é inserido, por borbulhamento, na amostra sob análise. A mistura biodiesel+ $O_2+O_3$  é bombeada através de uma bomba peristáltica passando no interior de uma célula de medição. Nesta célula de medição, uma película de metal (ouro ou platina) é exposta à solução biodiesel+ $O_2+O_3$ . A resistência elétrica desta película é medida e a sua variação temporal é utilizada no cálculo do período de indução.

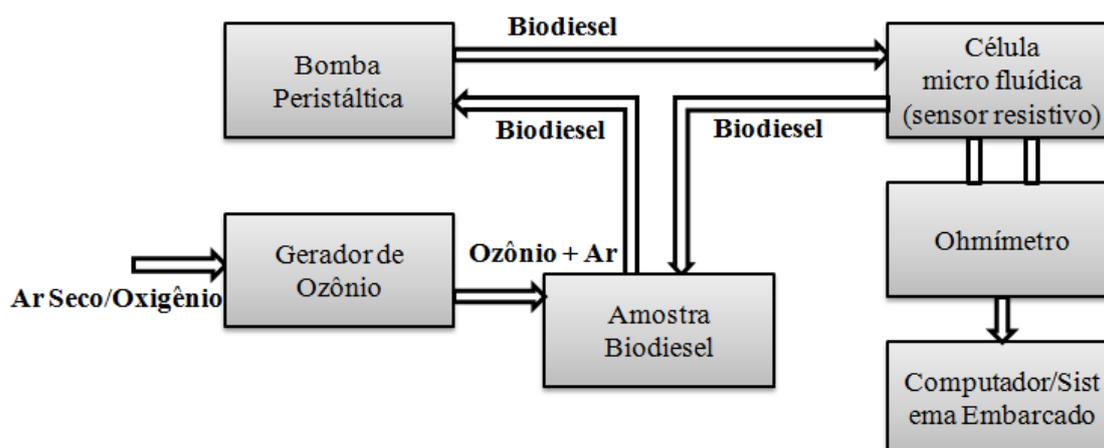


Figura 2-4 - Diagrama de blocos do sistema proposto para determinar a estabilidade oxidativa.

Todos os elementos do sistema serão descritos em detalhes nos Capítulos 3 a 5. No protótipo descrito na subseção 2.3, são implementadas as etapas de E1 a E3. Em um futuro equipamento portátil, descrito na subseção 2.3.1, serão realizadas todas as etapas, de forma automática.

## 2.2.1 Ozônio

O ozônio ( $O_3$ ), forma alotrópica instável do oxigênio presente no ar, é um gás encontrado naturalmente nas porções superiores da atmosfera (estratosfera) e é formado a partir da interação entre as moléculas de  $O_2$  e os raios ultravioletas (UV) do sol. Este gás também pode ser encontrado nas camadas da baixa atmosfera, porém em baixas concentrações, entre 20 e 35 partes por bilhão (ppb), sendo considerado um poluente urbano [22].

A transformação de  $O_2$  em  $O_3$  é dada pelas reações químicas de quebra da molécula de oxigênio através de um fóton ( $h\nu$ ) e associação de um átomo de oxigênio com uma molécula de  $O_2$  (2.2). A reação global é dada pela equação (2.3).



O terceiro átomo de oxigênio é muito instável e sua ligação pode ser quebrada facilmente para se juntar a moléculas de substâncias orgânicas. O nome ozônio vem do grego *ozein* que significa mau cheiro, marca característica da substância quando em alta concentração. Este odor característico foi identificado, próximo a uma descarga elétrica, em 1785, por Van Mauren. O odor foi admitido como sendo de um composto indeterminado, em 1840, pelo cientista alemão Schonbein. A estrutura do composto foi confirmada em 1867, como oxigênio triatômico [23–25].

A molécula de  $O_3$  possui meia vida de cerca de 3 dias. Na baixa atmosfera tem meia vida ainda menor, pois reage facilmente com outras substâncias, inclusive oxidando alguns materiais [22]. Pelo seu alto grau de oxidação, e conseqüente potencial germicida, o  $O_3$  é utilizado na desinfecção de ambientes, no tratamento de esgotos e purificação de água e alimentos [23], [24].

## 2.2.2 Geração de Ozônio

O ozônio pode ser obtido artificialmente. Os principais métodos utilizados são:

- Ionização por feixe de elétrons;
- Ionização por raios UV;
- Descargas de micro-ondas;
- Descargas corona;
- Descargas de barreira.

Em todos os métodos supracitados, a molécula de oxigênio é dissociada, e um oxigênio (O) livre reage com um diatômico ( $O_2$ ) formando uma molécula triatômica de ozônio ( $O_3$ ) [22], [24], [26–32]. Os principais problemas dos métodos de geração de  $O_3$  são a eficiência do gerador e controle da concentração de ozônio gerada. Diversas linhas de pesquisa estudam as topologias para geração de ozônio, assim como o desenvolvimento de circuitos para geração eficiente das descargas [22–32].

A ionização por feixes de elétrons (*electron beam*) é um método geralmente menos eficiente que os de descargas elétricas. Para obter-se maiores eficiências com este método, são exigidos circuitos bastante complexos, para geração de feixes à altas frequências. No método da luz ultravioleta ocorre o fenômeno da fotodissociação, onde a radiação ultravioleta com comprimento de onda de 185 nm separa os átomos de oxigênio da molécula de  $O_2$ . Devido à complexidade do sistema para geração da radiação UV, este método tem a desvantagem do alto custo [16].

Os dois métodos mais utilizados são o das descargas de barreira (*barrier discharge*) e o das descargas corona. São mais simples e geralmente mais eficientes que os demais métodos. As descargas de barreira dielétrica (DBD) são descargas elétricas geradas entre dois eletrodos, separados por um isolante dielétrico. Geralmente os dispositivos DBD são construídos na forma cilíndrica, com dois eletrodos concêntricos, uma camada de dielétrico e um espaço onde ocorrerão as descargas e a formação de ozônio, como ilustra a

Figura 2-5 [30], [33]. A alta tensão aplicada entre os terminais condutores provoca uma quebra na barreira dielétrica do material intermediário. Com isso há também a quebra da barreira dielétrica do ar, provocando descargas elétricas. Um material tipicamente utilizando como dielétrico é o vidro. As dimensões dos dispositivos variam de acordo com a tensão aplicada as seus terminais, mas tipicamente possuem diâmetro de até 40 mm e o espaço para as descargas de até 10 mm.

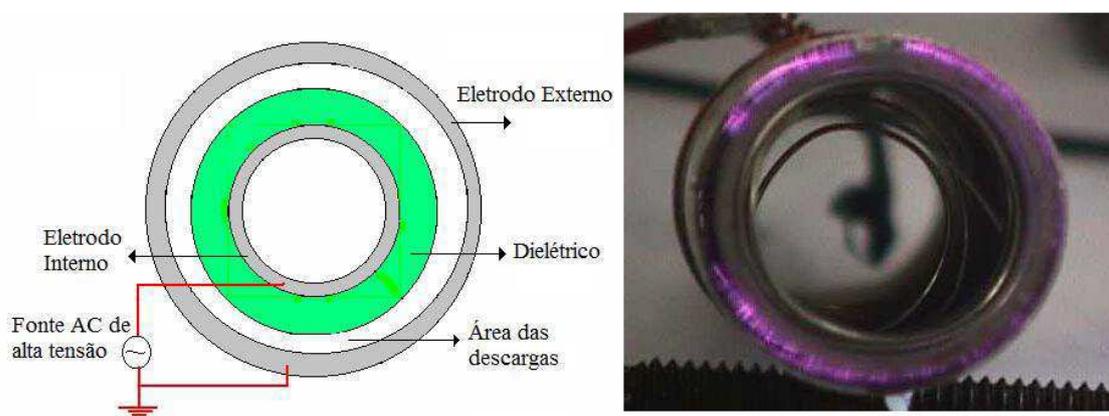


Figura 2-5 - Corte transversal de um gerador de descargas de barreira e fotografia equivalente.

As descargas corona se baseiam no mesmo princípio das descargas de barreira, sendo tratadas como sinônimos algumas vezes. Ambas são descargas não térmicas e também são chamadas de descargas silenciosas (*silent discharges*). Para efeito de geração de ozônio, as descargas corona são geradas entre dois eletrodos condutores, com um espaço (*gap*) entre eles, por onde é inserido o oxigênio. As descargas corona são geradas aplicando alta tensão de forma pulsada nos eletrodos. O efeito corona pode ser visto na forma de raios de cor violeta [27]. Detalhes sobre a geração de  $O_3$  através de descargas corona serão tratados na subseção 3.1.

## 2.3 Protótipo do sistema proposto

Foram desenvolvidos vários protótipos do sistema, todos fabricados e testados pela equipe do LINC/S/CETENE. O primeiro protótipo foi fabricado com o intuito de provar o conceito da utilização do ozônio como oxidante do biodiesel. Os

resultados obtidos utilizando este protótipo deram origem à patente do sistema [21]. Nesta primeira versão, foram fabricadas a câmara de efeito corona e a célula de medição. O circuito para geração de pulsos de alta tensão foi desenvolvido, sendo sua topologia utilizada nos protótipos seguintes, até o atual. Um multímetro de precisão foi utilizado para medir a resistência da solução biodiesel+O<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>, através da célula microfluídica. O fluxo de biodiesel era gerado por uma bomba peristáltica comercial. Como matéria-prima do ozônio foi utilizado ar atmosférico, sem filtragem ou desumidificação.

O protótipo atual do sistema foi desenvolvido no modelo de um equipamento de bancada, robusto mecanicamente pelo fato de ser bastante manuseado, de baixo custo e com espaçamento seguro entre os circuitos de alta tensão e de processamento. Foi desenvolvido um novo leiaute para a câmara de ionização, uma bomba peristáltica microcontrolada e uma nova célula de medição. Na Figura 2-6 é mostrado o leiaute do protótipo, com seus componentes básicos.

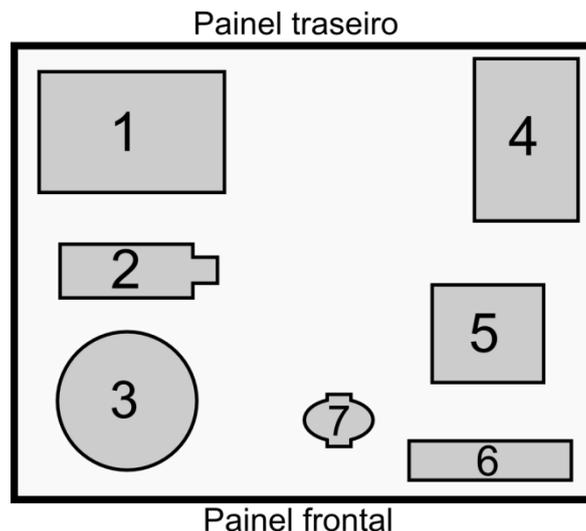


Figura 2-6 - Leiaute do protótipo atual do sistema para medição da estabilidade oxidativa.

Os subsistemas do protótipo, numerados na Figura 2-6 são:

1. Circuito de alimentação com fonte linear + Circuito oscilador baseado no timer LM555 + MOSFET de potência IRF840. Todos os circuitos acomodados em uma placa de circuito impresso.

2. Autotransformador – Bobina de ignição automotiva com isolamento asfáltico (sem óleo). Juntamente com o circuito oscilador, é utilizada para geração dos pulsos de alta tensão do gerador de ozônio.
3. Câmara de geração de ozônio, baseada no efeito de descargas corona. Possui terminais para a alta tensão, entrada de ar seco/oxigênio e saída para mistura  $O_2+O_3$ . Para resfriamento, abaixo da câmara estão uma célula peltier, um dissipador e uma ventoinha.
4. Fonte chaveada para alimentação dos circuitos de controle da bomba peristáltica e de resfriamento da câmara geradora de ozônio.
5. Bomba peristáltica acoplada a um motor de passo.
6. Circuito à microcontrolador para controle de velocidade da bomba peristáltica + display e botões.
7. Célula micro-fluídica que abriga um sensor resistivo fabricado com deposição de filme fino de ouro ou platina.

A foto da vista superior do protótipo pode ser vista na Figura 2-7

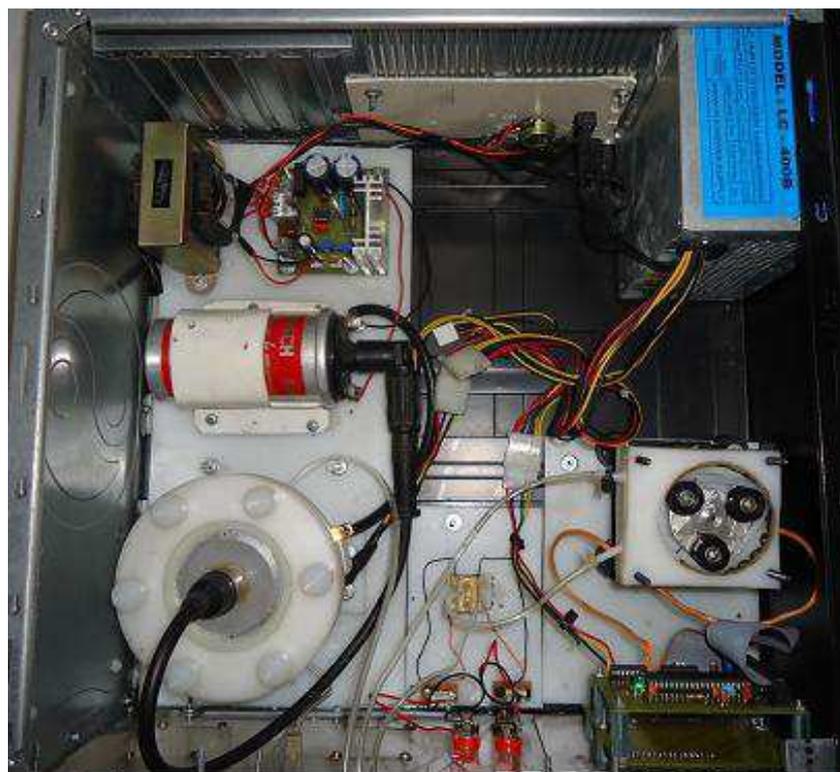


Figura 2-7 - Vista superior do protótipo do sistema para medição da estabilidade oxidativa.

Na Figura 2-8 são mostrados os painéis frontal e traseiro, com as interfaces do sistema. As interfaces do painel traseiro, de acordo com a numeração da figura são:

1. Entrada para alimentação AC 110/220 V + Chave seletora da tensão de alimentação + botão liga/desliga.
2. Botão liga/desliga do gerador de ozônio + Potenciômetro para ajuste da concentração de ozônio.

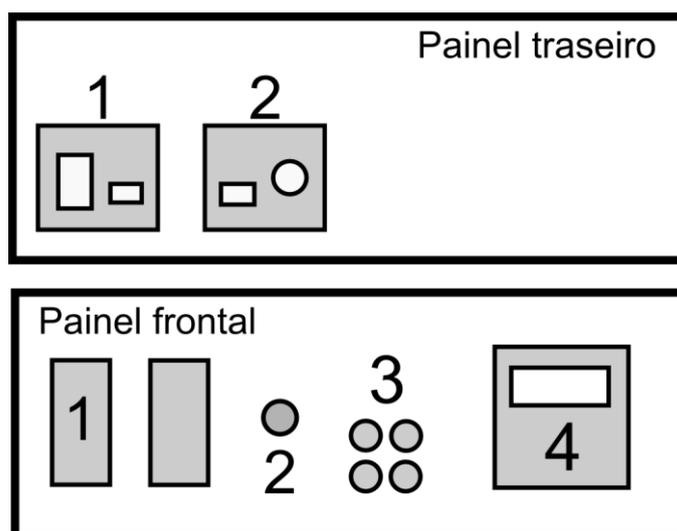


Figura 2-8 - Painéis frontal e traseiro do protótipo do sistema para medição da estabilidade oxidativa.

Os itens do painel frontal, numerados na Figura 2-8 são:

1. Suportes para tubos de ensaio com amostras de biodiesel.
2. Entrada de ar seco/oxigênio.
3. Terminais para medição da resistência do sensor da célula microfluídica.
4. IHM para controle da bomba peristáltica.

As fotos dos painéis traseiro e frontal do protótipo são mostradas na Figura 2-9.



Figura 2-9 - Fotos dos painéis frontal e traseiro do protótipo.

Uma adaptação pode de ser feita no método de aceleração por ozônio, baseando-se no teste Rancimat: a utilização de uma amostra de água destilada, que receberá os ácidos e voláteis da solução biodiesel+O<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>. A resistência (condutividade) da solução de água destilada é medida através do sensor resistivo. Com essa adaptação o processo de degradação da célula microfluídica por incrustação é reduzido, uma vez que a viscosidade da água é muito menor que a do biodiesel.

Para obtenção dos resultados mostrados no Capítulo 5, além do protótipo descrito anteriormente, foram necessários:

- Uma bomba de ar externa, com capacidade de fluxo de até 2 litros/minuto;
- Um filtro de ar, produzido à base de sílica, para obtenção de ar-seco;
- Um multímetro digital Agilent 34410A, com função de *datalogger*;
- Um computador, com Microsoft Excel, para geração dos gráficos, e MATLAB para tarefas de processamento de sinais.

A versão de bancada do equipamento tem como função abrigar os subsistemas de forma a ser possível o manuseio e alterações internas. Os

espaços entre os componentes permite a adição de novos circuitos e a medição de variáveis internas, quando necessário. Não há preocupação com estética ou design de produto, pois o objetivo é a manipulação pelos desenvolvedores. A versão final do equipamento, visando à certificação e comercialização, deve ser portátil e automático, de utilização simples e eficiente.

### **2.3.1 Equipamento Portátil**

O protótipo descrito na subseção anterior foi desenvolvido com o objetivo de melhor acomodação dos circuitos e sistemas, minimizando a necessidade de circuitos adicionais para obtenção dos resultados. Foi prevista a capacidade de acomodação de outros subsistemas que serão adicionados ao projeto, como a integração da medição de resistência e do processamento e visualização dos sinais.

Um dos objetivos do projeto, além da concepção de um novo sistema, é o projeto de um equipamento portátil com a capacidade de medição automática do período de indução. Tendo em vista o estado na arte em relação à medição da qualidade do biodiesel, um equipamento portátil e automático, tem como principais vantagens:

- Não necessita de pessoal especializado para operação do equipamento;
- É possível a medição *in loco* da estabilidade oxidativa, não sendo realizada necessariamente em um laboratório;
- O controle de qualidade pode ser realizado desde a linha de produção até o consumidor final, facilitando o trabalho da agência reguladora;
- O estudo de novas formas de armazenamento e produção, para obtenção de combustível com melhor qualidade é facilitado, uma vez que os resultados são obtidos de forma mais rápida.

Uma série de aspectos devem ser levados em consideração no projeto do equipamento automático. Subsistemas adicionais precisam ser desenvolvidos, pensando em um instrumento comercial, e que deve ser

submetido à certificação, já que é um instrumento de avaliação de qualidade. Fatores como calibração, reprodutibilidade dos experimentos e controle do processo têm que ser considerados. Alguns dos circuitos adicionais, que ainda não foram projetados ou estão em fase de projeto, são:

- Circuito de controle da concentração de ozônio;
- Circuito para medição da resistência do sensor (megômetro);
- Circuito de aquisição do valor de resistência (conversor A/D);
- Sistema Embarcado, com software para processamento dos sinais e IHM.

O circuito de controle da concentração de  $O_3$  é essencial para o projeto. A quantidade de ozônio misturada ao biodiesel influi diretamente no período de indução, pois a velocidade da oxidação é proporcional à concentração de  $O_3$ . Existem duas alternativas principais quando se fala do controle do nível de ozônio. Na primeira solução, mostrada na Figura 2-10, pode-se controlar o nível de  $O_3$  realizando a medição da concentração na saída do gerador, e calculando o sinal de controle a partir do erro em relação a um valor de referência, ou seja, um sistema de controle da concentração em malha fechada [34]. O sinal de controle  $V_a$  pode ser, por exemplo, um sinal elétrico de ajuste do nível de ozônio, função exercida no protótipo atual por um potenciômetro.

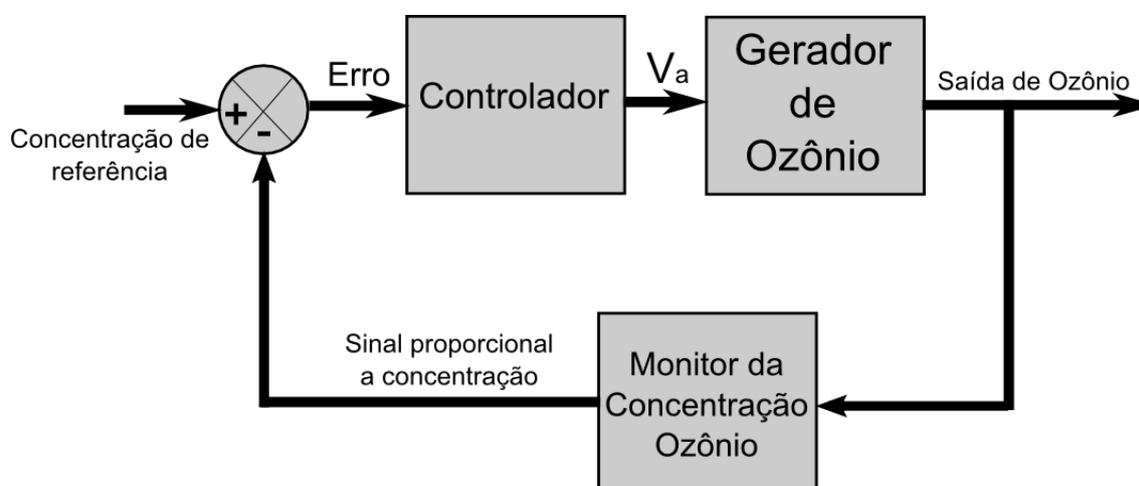


Figura 2-10 - Sistema de controle da concentração de  $O_3$ .

A segunda alternativa é o controle em malha fechada do nível de alta tensão. Uma vez que se sabe a relação entre os valores de tensão aplicados a câmara de geração de ozônio e os valores de concentração, pode-se realizar o controle do  $O_3$  indiretamente.

A vantagem da primeira alternativa é que nenhum controle adicional é necessário. A influência da temperatura, do fluxo de gás de entrada, do tamanho da câmara, ou de qualquer outro agente externo, será eliminada com o controle em malha fechada da concentração de  $O_3$ . A desvantagem é a necessidade de um circuito para medição da concentração, que não é um projeto simples.

O segundo método só é vantajoso em relação à simplicidade da medição da variável de saída, pois o nível de alta tensão pode ser medido de forma relativamente fácil. A desvantagem é que há a necessidade de controle de outros fatores que influenciam na produção, como a temperatura, o fluxo e o tipo de gás utilizado.

O projeto do circuito de controle e o estudo do ponto ótimo da concentração de  $O_3$ , que será usado com referência para o sistema de controle, são citados como trabalhos futuros na Subseção 6.1.

A complexidade do circuito do megômetro depende da precisão exigida na medição da resistência. Um circuito de medição simples está sendo projetado como primeira solução, para avaliação da precisão necessária. No caso da necessidade de uma medição muito precisa, o projeto se torna bastante complexo, pois a medição de altas resistências exige o uso de alta tensão.

Uma vez que o objetivo principal, a medição do período de indução, não tem características de alta frequência, o circuito de aquisição com conversor A/D tem baixa taxa de conversão. Na aquisição realizada nos experimentos, utilizando a versão protótipo, foi utilizada uma taxa de 0,2 amostras por segundo, gerando resultados consistentes. Na conversão A/D, uma taxa menor que 1KS/s atende as necessidades do projeto.

Os aspectos de algoritmos para o processamento de sinais já foram estudados e são discutidos em detalhes no Capítulo 5 desta dissertação. O sistema embarcado, para execução do processamento de sinais e da Interface Homem-Máquina também é um componente da versão portátil do instrumento, citado na lista de trabalhos futuros, no Capítulo 6.

# Capítulo 3 - Sistema para Geração de Ozônio

No capítulo anterior foi descrito o método para obtenção da estabilidade oxidativa de biocombustíveis, utilizando ozônio como acelerador do processo de oxidação. O uso do  $O_3$  é motivado pelo fato de ser um poderoso oxidante. Seu potencial de oxidação é usado como germicida, bactericida e desinfetante de ambientes. Também é utilizado no tratamento de água e de efluentes. No presente trabalho o  $O_3$  será o acelerador da oxidação do biodiesel, possibilitando a rápida obtenção do período de indução.

Um dos subsistemas presentes nos protótipos e no futuro instrumento é o gerador de ozônio. A síntese de  $O_3$  foi descrita, em termos gerais, na subseção 2.2.2. Na solução desenvolvida para o sistema proposto neste trabalho, foi utilizado um circuito para geração de pulsos de alta-tensão, além de uma câmara ionizadora, baseada em descargas corona.

Os blocos funcionais que compõem o gerador de  $O_3$  são mostrados na Figura 3-1. São eles: o circuito oscilador, o circuito conversor elevador de tensão e a câmara de ionização. O diagrama é baseado no circuito do protótipo, onde a frequência de oscilação é ajustável através de um potenciômetro. Este ajuste varia indiretamente a tensão de saída do elevador de tensão e, portanto, a produção de ozônio também é ajustada.

A relação entre a frequência dos pulsos do oscilador, a tensão e frequência de saída do conversor elevador de tensão e a concentração de  $O_3$  foi investigada. Os resultados serão mostrados ao longo deste Capítulo. Para assegurar a qualidade das descargas geradas na câmara de ionização, pode-se realizar um controle a partir da realimentação da alta tensão. Com essa medida, a tensão de saída é estabilizada e as descargas tendem a ser mais homogêneas.

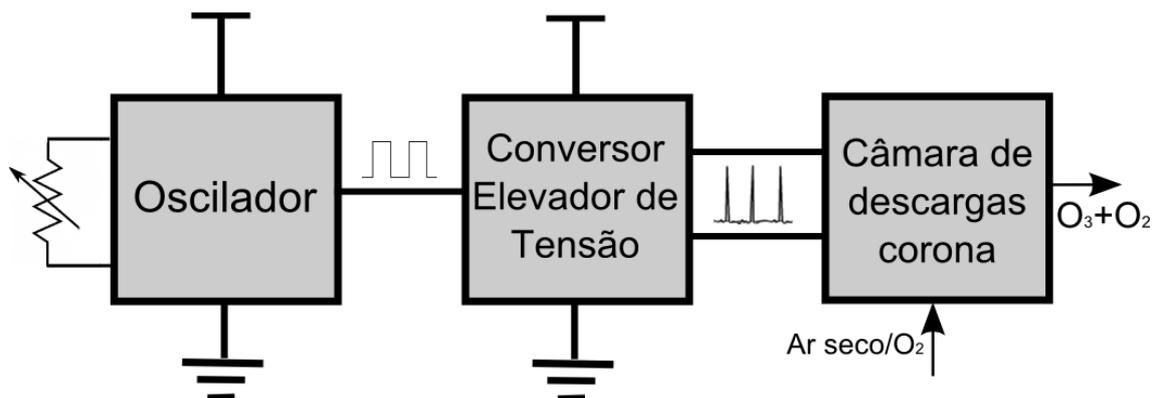


Figura 3-1 - Diagrama de blocos do gerador de Ozônio.

### 3.1 Geração de ozônio por descargas corona

Como visto na subseção 2.2.2, uma das formas de obtenção de ozônio é a utilização das descargas corona. Este tipo de plasma frio pode ser obtido através de pulsos de alta tensão, na casa dos kV, aplicados em eletrodos separados por um pequeno espaço (*gap*) entre eles. Ao atingir moléculas de  $O_2$ , o plasma de descargas corona quebra a ligação entre os átomos. Os átomos de oxigênio se associam a outras moléculas de  $O_2$  originando moléculas de ozônio. O efeito contrário, ou seja, a transformação de  $O_3$  em  $O_2$  ocorre de forma natural, pois a molécula de  $O_3$  é bastante instável [24], [25].

Entre os métodos de obtenção de ozônio, as descargas de barreira dielétrica e as descargas corona são os mais simples e mais efetivos e, portanto, os mais utilizados. Encontra-se na literatura diversos trabalhos sobre a geração de ozônio utilizando descargas de barreira e corona [22], [26], [27], [30], [31], [35]. No trabalho apresentado em [27], os autores investigam a produção de ozônio utilizando descargas corona. A capacidade de geração de ozônio é testada a partir da variação de alguns parâmetros incluindo o fluxo de entrada de gás, a composição do gás de entrada, o *gap* das descargas, a espessura do dielétrico, e a frequência dos pulsos aplicados. Em [35] e [36], são estudadas a geração de ozônio usando oxigênio e ar seco, respectivamente. A Tabela 3-1 é um quadro resumo sobre a produção de  $O_3$

como função de alguns parâmetros. O quadro foi baseado nos estudos citados anteriormente.

Tabela 3-1 - Quadro resumo da geração de  $O_3$  a partir de descargas corona.

<b>Parâmetro</b>	<b>Geração de Ozônio</b>		
<b>Gás de Entrada</b>	Ar ambiente	Ar seco	Oxigênio
	Baixa	Média	Muito Alta
<b>Fluxo do gás de entrada</b>	Concentração de $O_3$		Taxa de produção de $O_3$
	Inversamente proporcional		Diretamente proporcional
<b>Gap de descarga</b>	Para uma mesma tensão aplicada, dentro de uma faixa possível, os menores espaços foram mais efetivos.		
<b>Tensão nos terminais de descarga</b>	Diretamente proporcional		
<b>Temperatura</b>	Inversamente proporcional (acima de 400K, utilizando oxigênio, a produção é quase nula).		

Em função da revisão bibliográfica e dos dados presentes no quadro, pode-se concluir que as condições ideais para obtenção da maior produção de ozônio são: a utilização de oxigênio puro, com fluxo de ar médio, pequeno *gap* de descarga dentro da faixa aceitável, maior tensão possível dentro da faixa de operação da câmara e menor temperatura.

Uma vez que, para a aplicação da oxidação de biodiesel não são exigidas concentrações elevadas de  $O_3$  (leia-se acima de 1000 ppm), algumas das condições podem não ser obedecidas, com o objetivo de redução da custo. A utilização de oxigênio puro não é viável no presente projeto, pois elevaria o custo do equipamento. A utilização de temperaturas abaixo de  $0^\circ C$  também é inviável em termos de custo. Os outros parâmetros foram levados em consideração nos projetos do circuito de geração dos pulsos, e da câmara ionizadora.

## 3.2 Circuito gerador de pulsos de alta tensão

O circuito projetado para geração dos pulsos de alta tensão pode ser dividido em duas partes: um oscilador de onda quadrada e um conversor elevador de tensão. A função do oscilador de onda quadrada é prover o chaveamento para o conversor de tensão. O circuito conversor de tensão projetado é baseado nos conversores classe E, cujo funcionamento baseia-se no chaveamento do terminal comum de um autotransformador. A topologia básica de um conversor classe E com autotransformador é mostrada na Figura 3-2.

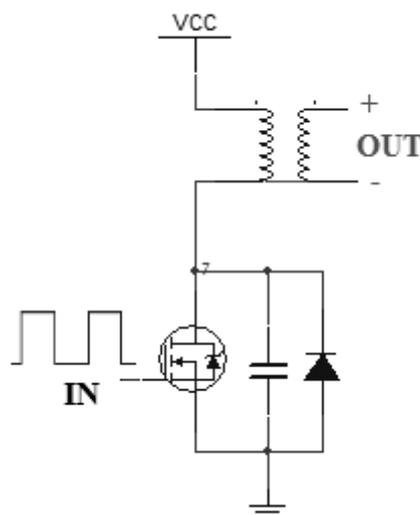


Figura 3-2 - Circuito conversor de tensão classe E com autotransformador.

Uma tensão pulsada é aplicada no *gate* de um MOSFET, que chaveia a alimentação de uma bobina, a partir do terminal terra. Baseado no funcionamento de conversores classe E, pode-se afirmar que a tensão de saída do transformador é dependente da frequência e do ciclo de trabalho (*duty-cycle*) do sinal quadrado, além da relação de espiras do transformador.

O circuito oscilador foi desenvolvido com base no timer LM 555, circuito utilizado em larga escala, principalmente no projeto de multivibradores e osciladores. Um potenciômetro permite a variação da frequência de oscilação, entre 400 Hz e 1000 Hz. O ajuste fino de *duty-cycle* também é possível através de trimpots.

O circuito conversor de tensão foi desenvolvido utilizando uma bobina de ignição automotiva, como forma de redução de custos e pela dificuldade encontrada para fabricação de uma bobina equivalente. A bobina de ignição utilizada, fabricada pela Bosch, é um autotransformador, com número de espiras do primário de aproximadamente 350, e cerca de 20000 espiras no secundário. Como elemento de chaveamento de tensão zero é utilizado o MOSFET de potência IRF840, cuja corrente máxima de saída é de 8 A, suficiente para o chaveamento do autotransformador utilizado. O circuito gerador de pulsos de alta tensão, composto de oscilador e conversor de tensão, é mostrado na Figura 3-3.

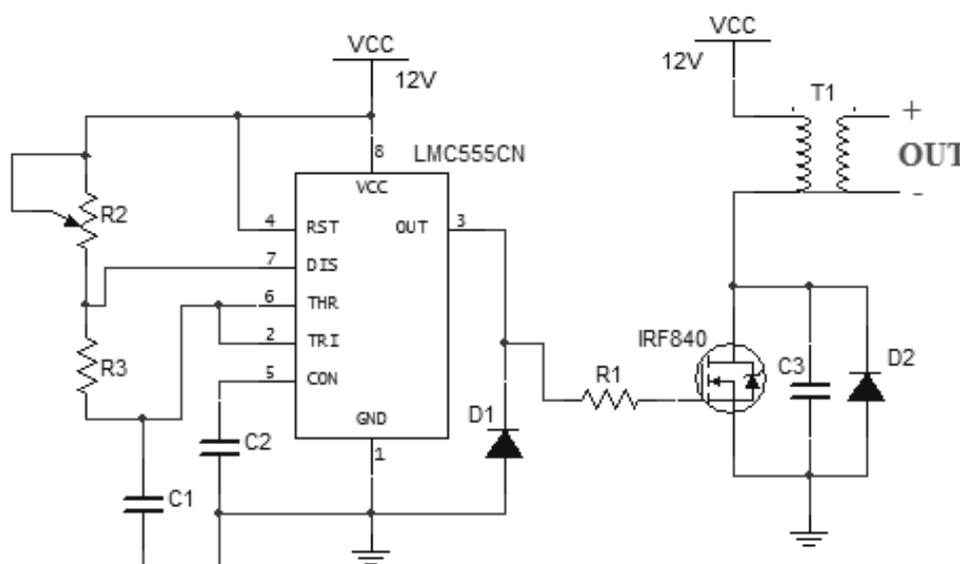


Figura 3-3 - Circuito gerador de pulsos de alta tensão, para excitação da câmara de ionização.

### 3.2.1 Projeto do circuito oscilador – Cálculo e simulação

O temporizador LM555 é largamente utilizado em projetos eletrônicos em geral, quando há necessidade de um multivibrador, em especial os multivibradores astáveis (osciladores ou geradores de pulso). Possui inúmeras outras aplicações, esse temporizador é um dos circuitos integrados mais vendidos entre os da sua escala de integração. Na configuração astável, são utilizados, para fins de projeto, 2 resistores e um capacitor externos. Na Figura 3-3, os resistores R2 e R3 e o capacitor C1 são utilizados no cálculo da frequência de

oscilação e do *duty-cycle*. O projeto dos componentes, em função da frequência de oscilação, obedece à equação (3.1):

$$f = \frac{1,44}{C1(R2 + 2R3)} \quad (3.1)$$

Onde  $f$  é a frequência em *hertz*, os valores de capacitores dados em faraday e os valores de resistores em ohms.

Na equação (3.2) é mostrado o cálculo do *duty-cycle* ( $D$ ), em função dos valores de  $R2$  e  $R3$ , em ohms.

$$D = \frac{R2 + R3}{R2 + 2R3} \quad (3.2)$$

Neste projeto foi utilizada a configuração astável para geração de pulsos com frequências entre 400 Hz e 1000 Hz. Os valores de projeto para os componentes foram calculados levando em consideração esta faixa de frequência e *duty-cycle* maior que 50%:  $C1=10 \text{ nF}$ ,  $R2= [47 \text{ k}\Omega + \text{Potenciômetro } (220 \text{ k}\Omega)]$ ,  $R3=39 \text{ k}\Omega$ .

Foram realizadas simulações do circuito oscilador, para verificação do cálculo dos componentes. Como mostrado na Figura 3-4, os valores de frequência máxima e mínima, obtidos com o ajuste do potenciômetro foram de 946 Hz e 407 Hz, valores próximos aos especificados. O ciclo de trabalho obtido foi superior a 50%, como na especificação. O tempo de nível baixo é mantido constante com o objetivo da obtenção de pulsos de alta tensão com largura constante, já que o conversor elevador de tensão inverte o sinal de entrada.

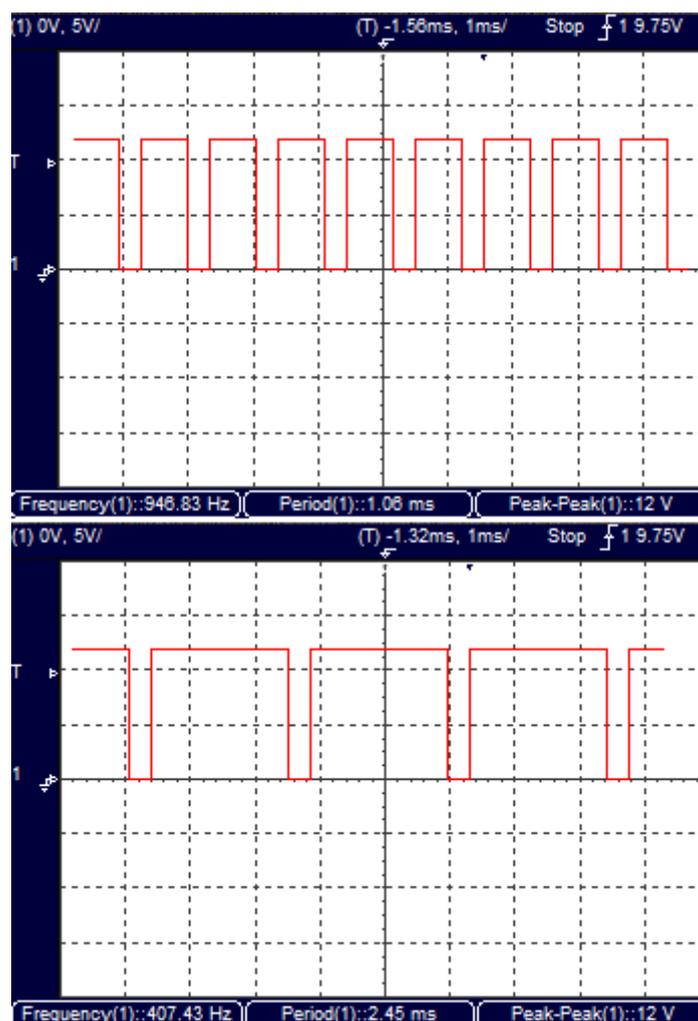


Figura 3-4 - Resultados de simulação do circuito oscilador. Frequências máxima (cima) e mínima (baixo).

### 3.2.2 Caracterização do autotransformador (bobina automotiva)

Devido à dificuldade de se obter documentação completa sobre a bobina automotiva utilizada, não foi possível criar o modelo de simulação da bobina com dados precisos. Como solução, a bobina foi caracterizada através de um gráfico, baseado em medições de alta tensão, na faixa de operação do oscilador descrito anteriormente. Com a tensão dos pulsos fixa em 12 V, foi variada a frequência, dentro da faixa de operação do oscilador, e medido o potencial de saída da bobina.

Como não foi possível o uso de uma ponta de prova de alta tensão, foi projetado um divisor de tensão resistivo, mostrado na Figura 3-5, com um fator

de divisão de 5001, capaz de medir tensões de até 30 KV, com saída de 6 V. A limitação de 30 KV, imposta pela potência máxima dos resistores, foi baseada em informações obtidas sobre a bobina, cuja operação é limitada próxima a esse valor.

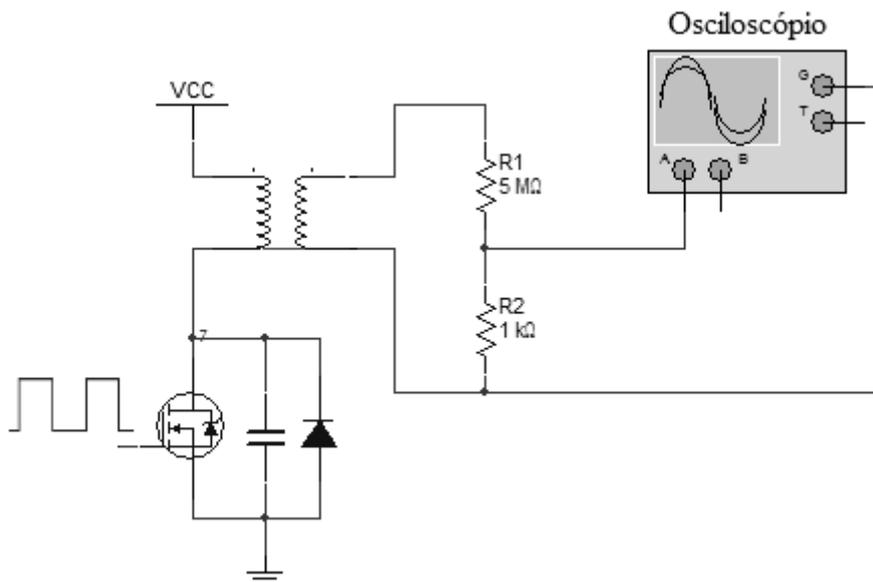


Figura 3-5 - Divisor de tensão resistivo para medição de alta tensão.

Foram realizadas medições de alta tensão em 24 pontos dentro da faixa de operação do oscilador. O resultado de uma das medições é mostrado na Figura 3-6.

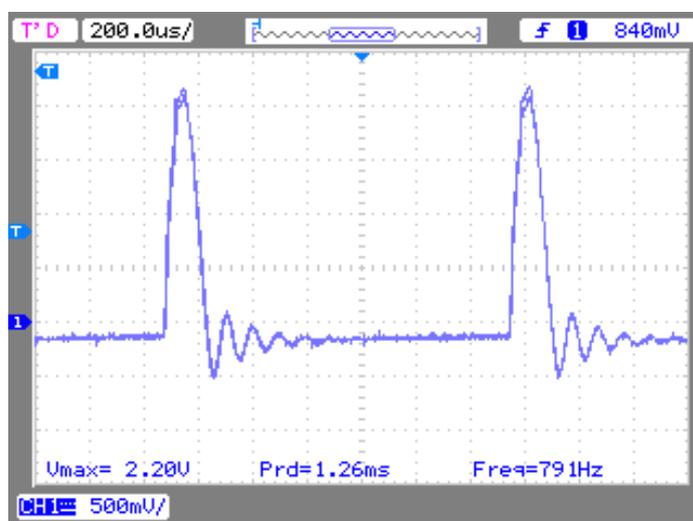


Figura 3-6 - Medição de alta tensão utilizando divisor resistivo. Sinal de entrada com frequência de 791 Hz.

Observou-se que a tensão de saída da bobina é inversamente proporcional a frequência dos pulsos de entrada, mantida a tensão dos pulsos constante. A tensão de saída do conversor elevador, em função da frequência de entrada, é dada pelo gráfico da Figura 3-7. A frequência dos pulsos de alta tensão é igual à frequência dos pulsos de entrada do conversor. O formato dos pulsos de saída é semelhante para toda a faixa de frequência observada. A faixa de tensão na qual opera o circuito gerador de pulsos de alta tensão é entre 9 KV e 21 KV.

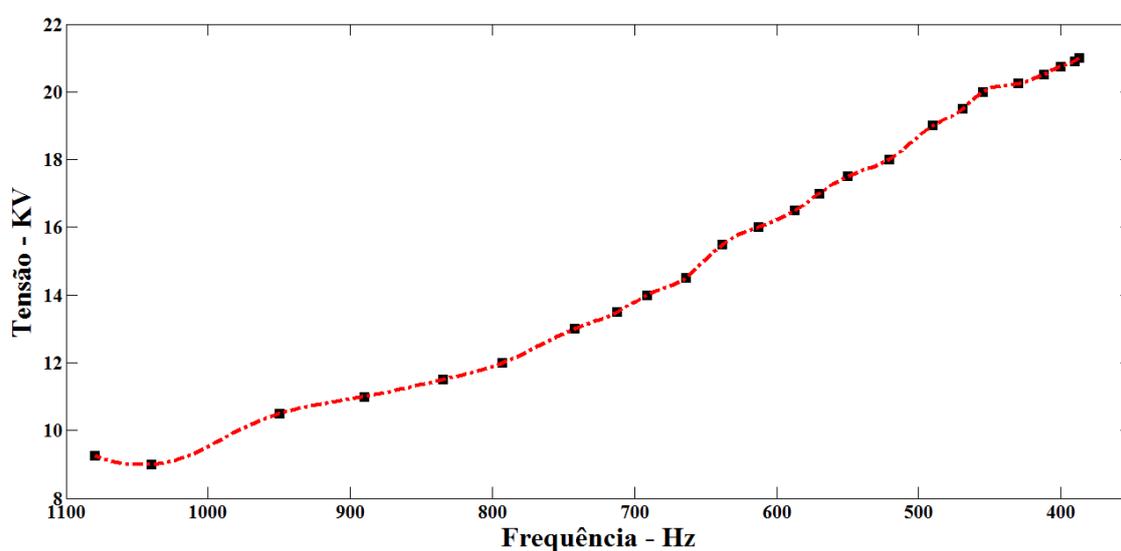


Figura 3-7 - Tensão de saída do conversor de tensão (bobina automotiva) como função da frequência dos pulsos de entrada.

Os requisitos do projeto em relação ao gerador de pulsos de alta tensão são que sua saída seja suficiente para a geração de descargas na câmara ionizadora e não tenha tensão tão alta que possa degradar a câmara ou ocasionar descargas de fuga. O circuito projetado cumpre os requisitos estabelecidos, porém pode ser feitos ensaios completos com a bobina de ignição, a fim de se obter um modelo do transformador.

Uma melhor caracterização da bobina está entre os trabalhos futuros citados no Capítulo 6. O conversor pode ser estimulado utilizando outros valores de tensão e frequência de entrada. Esta caracterização servirá de base para a fabricação de um transformador equivalente a ser utilizando nas versões posteriores do equipamento.

### 3.3 Câmara de Ionização

Para transformação dos pulsos de alta tensão em plasma de descargas elétricas, foi projetada uma câmara de ionização, também chamada de câmara ozonizadora, onde é, de fato, realizada a transformação de  $O_2$  em  $O_3$ . O projeto foi baseado nas câmaras encontradas na literatura sobre geração de ozônio a partir de descargas de barreira dielétrica e descargas corona [26–28]. Na Figura 3-8 é mostrado o desenho básico da câmara de ionização. A câmara possui dois eletrodos de metal paralelos entre si, uma camada de dielétrico (vidro) abaixo de um dos eletrodos e um espaço vazio entre o dielétrico e o eletrodo inferior, chamado de *gap*. Este é o espaço onde ocorrerá a formação de plasma e, por consequência a transformação de ar seco/oxigênio em uma mistura de  $O_2+O_3$ . Nos eletrodos são ligados os terminais de saída do gerador de pulsos de alta tensão. Quando a tensão é suficiente para quebrar a barreira dielétrica do vidro e do ar, ocorre a formação de descargas no *gap*.

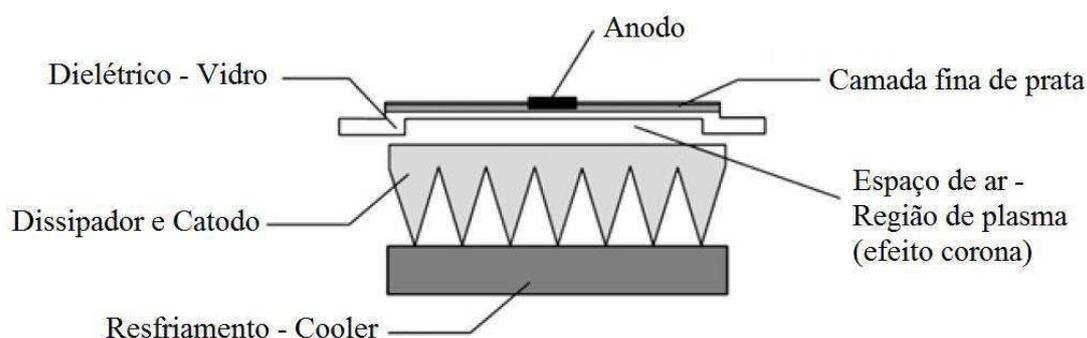


Figura 3-8 - Desenho básico da câmara de ionização.

Para resfriamento da câmara utiliza-se uma célula de efeito *peltier*, um dissipador de alumínio que também exerce a função de cátodo da alta tensão e uma ventoinha (cooler).

Foram fabricadas algumas versões da câmara ionizadora. As primeiras apresentaram degradação da isolação, que foi feita com uma cola especial de vidro, devido às descargas elétricas e à presença do ozônio. Foi projetada uma versão estável da câmara, utilizada na versão atual do protótipo. O

funcionamento básico da nova câmara não foi alterado, porém a isolação e a estrutura da câmara foram modificadas.

A concentração de ozônio na saída câmara foi medida e atinge níveis de até 300 ppm, quando utilizado o circuito de alta tensão descrito na subseção 3.2. Os ensaios de medição e os respectivos resultados são discutidos na subseção 3.4. O nível de ozônio obtido é suficiente para a rápida oxidação do biodiesel, como pode ser visto nos resultados do Capítulo 5, atingindo portanto o requisito de projeto da câmara.

### **3.3.1 Estrutura e Materiais**

No novo formato da câmara de ionização, a isolação não é feita utilizando cola. É realizada a partir da montagem das peças da câmara, que por pressão, enclausuram as descargas elétricas e o gás gerado no interior da câmara. Na Figura 3-9, são mostrados a vista superior e o corte transversal da câmara.

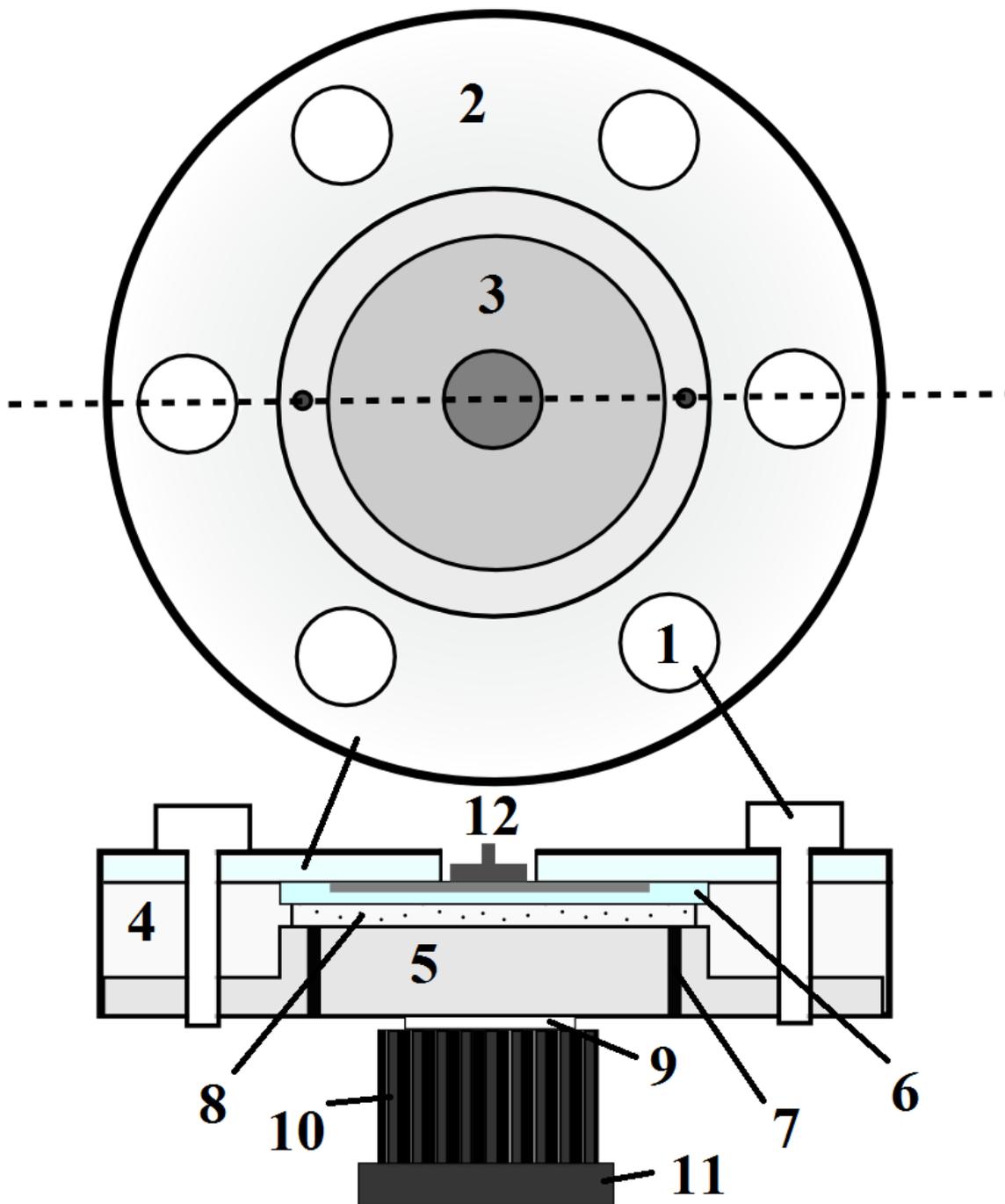


Figura 3-9 - Câmara ionizadora para geração de ozônio.

As partes da câmara, segundo a numeração da Figura 3-9, são:

1. Parafuso de nylon para fixação da estrutura;
2. Tampa de acrílico transparente com furo central para conector;
3. Camada fina de prata depositada sobre uma peça de vidro (Anodo);

4. Camada intermediária de nylon, que enclausura as descargas pelas laterais;
5. Base de alumínio com furos para entrada e saída de gás;
6. Peça de vidro onde é depositada a camada de prata. Realiza a função de dielétrico, barreira para a geração de descargas;
7. Furo para entrada e saída de ar;
8. Região de plasma. Espaço vazio (*gap*) onde ocorre transformação de  $O_2$  em  $O_3$ ;
9. Módulo *Peltier* para resfriamento da câmara;
10. Dissipador de alumínio;
11. Ventoinha (*cooler*);
12. Conector para o cabo de alta tensão. Colado na camada de prata através de cola (*epoxy*) condutiva à base de prata.

As dimensões da área útil da câmara, ou seja, da área onde há a formação de ozônio, são de 60 mm de diâmetro e 2,2 mm de altura, resultando em um volume de  $6,22 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ , como mostrado na imagem detalhada da Figura 3-10.

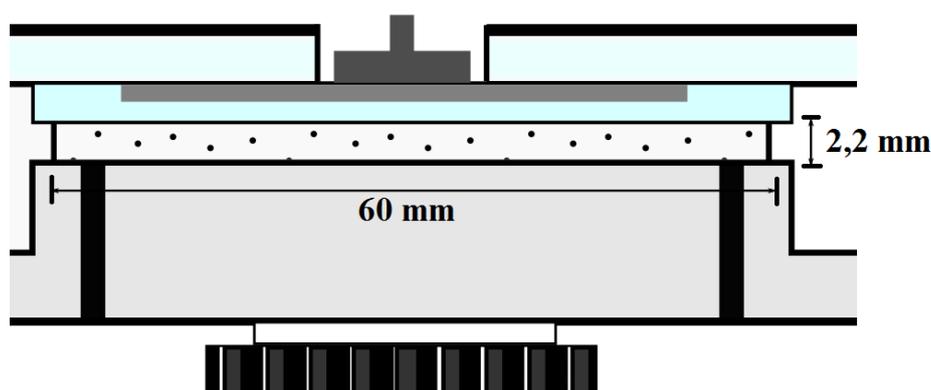


Figura 3-10 - Detalhamento da área útil da câmara de ozônio com as dimensões do *gap*.

A câmara foi construída nos laboratórios da UFCG e projetada por Franz Helmut Neff [11], [37]. As dimensões da câmara pode-se ter a partir da foto da Figura 3-11.



Figura 3-11 - Foto com a vista superior da câmara de ozônio.

### 3.4 Medição da Concentração de Ozônio

Uma das partes mais importantes do sistema proposto neste trabalho é a medição e controle da concentração de ozônio produzida. A importância vem do fato de que a quantidade de  $O_3$  que é misturada ao biodiesel interfere diretamente no período de indução. Um dos principais problemas de engenharia deste projeto é o controle do nível de ozônio. Este controle pode ser realizado diretamente, a partir da medição da concentração e um circuito de compensação em malha fechada, ou indiretamente, com a medição e controle do potencial aplicado à câmara. As duas formas de controle, com seus respectivos diagramas, são mostradas na Subseção 6.1 (página 73).

A medição da concentração de  $O_3$  pode ser realizada utilizando diversos métodos. Para determinação do nível  $O_3$  na alta atmosfera ou no ar são utilizados monitores de ozônio para baixas concentrações (menores que 10 ppm), os mais comuns são os baseados em sensores de gases HMOS, os baseados em soluções de Iodeto de potássio (KI) e os espectrofotômetros. Para medição de ozônio em níveis industriais, ou seja, concentrações de 10 ppm até 10000 ppm, são utilizados equipamentos baseados em fotometria ultravioleta (*UV photometric*) [38–41].

O problema da medição e controle do  $O_3$  foi parcialmente resolvido realizando medições da concentração de ozônio produzida, em determinadas condições de uso, para vários níveis de alta tensão. Para a realização dos experimentos foi utilizada a infraestrutura do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em Natal-RN, no Laboratório de Variáveis Ambientais e Tropicais (LAVAT). Foram utilizados dois métodos para medição do nível de  $O_3$ , sendo obtidos resultados úteis apenas através do segundo.

Na primeira tentativa foi utilizado um experimento baseado na medição do nível de  $O_3$  atmosférico por balões de sondagem. Nestes balões estão presentes células eletroquímicas de concentração (ECC). As ECC medem o nível de ozônio a partir de uma pilha eletroquímica de Iodeto de Potássio. Esta pilha, quando submetida ao  $O_3$ , sofre uma reação de oxi-redução, modificando a corrente de saída da célula. Os balões enviam a informação da quantidade de ozônio através de um transmissor padrão, informação recebida e processada na terra. Para a realização do experimento, mostrado na foto da Figura 3-12, foram utilizados uma célula ECC com transmissor, um receptor, um modem e um computador.

Apesar do complexo ambiente experimental, as medições não foram efetivas, pois a célula é dimensionada para concentrações de  $O_3$  a nível atmosférico (entre 0,001 e 0,1 ppm). A alta concentração do gerador de  $O_3$  saturou a célula ECC instantaneamente.

O segundo método de medição foi implementado com um equipamento para monitoramento de  $O_3$  baseado em fotometria UV, modelo 49C  $O_3$  Analyzer, da Thermo Environmental Instruments, mostrado na Figura 3-13. O princípio de funcionamento, comum a todos os medidores de  $O_3$  a partir de fotometria UV, se baseia na emissão de luz ultravioleta, passagem do gás através de uma célula com luz UV, e detecção da luz UV após contato com o gás.



Figura 3-12 - Ambiente experimental para medição do nível de  $O_3$  utilizando ECC.



Figura 3-13 - Analisador de Ozônio 49C. Painéis frontal e traseiro.

A faixa de operação do gerador de alta tensão foi dividida em 10 níveis. Para cada nível foi medida a concentração de ozônio após tempo de estabilização de 5 minutos. Como observado no gráfico da Figura 3-14, a concentração de ozônio é proporcional ao nível de tensão e inversamente proporcional à frequência. O gerador de  $O_3$  apresentou concentrações de até 260 ppm, utilizando como entrada um fluxo de ar de 1.8 l/min. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente de aproximadamente  $25^{\circ}C$ , e temperatura da câmara de aproximadamente  $20^{\circ}C$ .

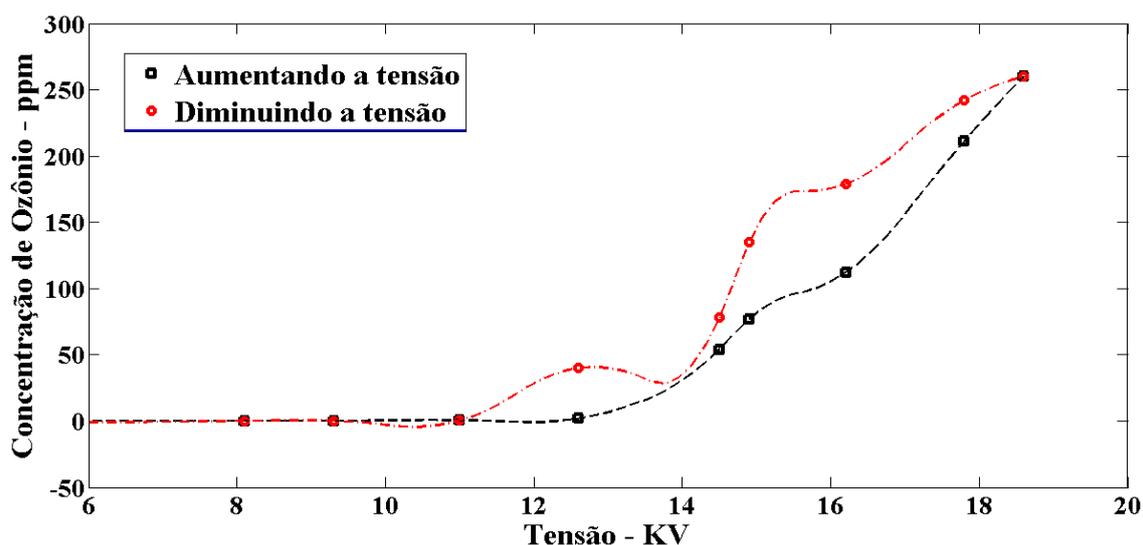


Figura 3-14 - Concentração de ozônio como função da tensão nos terminais da câmara.

Observou-se uma histerese na medição da concentração de  $O_3$ , ou seja, para um mesmo ponto de medição, na elevação da tensão a concentração medida foi diferente da obtida quando do decréscimo da tensão. Essa histerese não é preocupante, pois a configuração da tensão foi realizada utilizando o potenciômetro de ajuste do oscilador, e não foi realizada a medição da alta-tensão a cada mudança.

Boa parte da histerese se deve a imprecisão do ajuste do potenciômetro. Outra parcela provavelmente decorreu do ozônio acumulado na câmara, decorrente das medições anteriores. O tempo entre cada medição provavelmente foi suficiente para estabilizar a concentração quando houve o aumento do nível de  $O_3$ , porém na diminuição de nível a estabilização é mais lenta, pelo fato de que a decomposição do ozônio é um processo mais lento que a formação.

## Capítulo 4 - Preparação da Amostra e Medição por Sensor Resistivo

Como descrito no Capítulo 3, consta no equipamento um subsistema para a geração de ozônio. Esse ozônio precisa ser misturado à amostra de biodiesel que está sendo analisada. Após essa mistura, a resistência do líquido é medida, e sua variação no tempo é registrada e utilizada para posterior análise ou processamento em tempo real. Nesse capítulo serão tratados os detalhes do subsistema que realiza a medição da resistência da amostra. Serão descritos o processo de mistura do ozônio com o combustível, o projeto de uma bomba peristáltica para realização do fluxo do líquido, para medição da resistência na célula microfluídica, que também será descrita.

O gás obtido na saída do gerador de ozônio, apesar de ser uma mistura entre  $O_2$  e  $O_3$ , será tratado no texto apenas como ozônio, por ser o princípio ativo da oxidação. O ozônio gerado na câmara de ionização é inserido na amostra de biodiesel por borbulhamento. Nesse processo um fluxo constante de gás é levado por um tubo e inserido diretamente na amostra, levando a formação de bolhas de gás que, quando quebradas, culminam na mistura do gás ao líquido.

A mistura entre gás e líquido é muito dependente da solubilidade das partes, sendo algumas vezes necessário o acondicionamento da solução em recipientes fechados, para que o gás não escape. No caso do ozônio, a sua solubilidade em água depende da temperatura da água e da concentração de  $O_3$  na forma de gás. A solubilidade do  $O_3$  em água, à  $25^\circ\text{C}$ , é de 109 mg/l. A solubilidade do oxigênio, na mesma condição, é de 8 mg/l, ou seja o ozônio é até 13 vezes mais solúvel em água que o oxigênio [39]. Sendo assim, o processo de mistura do  $O_3$  ao biodiesel não é um fator crítico. O fato de o ozônio ser muito reativo, também facilita na mistura, pois a

associação entre  $O_3$  e os compostos orgânicos do combustível é muito rápida.

Um fator importante no uso do ozônio é a resistência dos materiais utilizados na tubulação de gás ao contato com  $O_3$ . Os tubos utilizados neste projeto, tanto para fluxo de gás, como de líquido, são feitos de Tygon. Numa escala entre 0 e 3, sendo 0 os materiais não recomendados para uso com ozônio, o Tygon está na escala 2 de recomendação. Apesar de não ser perfeito para o uso com  $O_3$ , o Tygon só sofre degradação se submetido a altas concentrações de ozônio por um longo período de tempo, o que não é o caso desta aplicação. Outra vantagem do Tygon é a sua alta resistência mecânica, apesar da alta maleabilidade. O Politetrafluoretileno (PTFE), conhecido como Teflon, está na escala 3 de recomendação, sendo as tubulações mais utilizadas em aplicações utilizando  $O_3$ .

## 4.1 Bomba Peristáltica

Na concepção do sistema, foi feita a escolha de um sensor que não seja imerso no biodiesel. Os motivos para esta escolha foram:

- Um sensor imerso dificultaria o manuseio do equipamento, já que há a necessidade de inserir novas amostras, em outros recipientes;
- A alta complexidade do projeto de um sensor resistivo imerso em uma grande quantidade de líquido. A resistência a ser medida seria muito alta, na escala de  $G\Omega$ ;
- Já havia o *know-how* sobre a tecnologia para fabricação do sensor externo.

Uma desvantagem da utilização de um sensor externo é a necessidade do bombeamento do líquido, passando pelo interior do sensor. Para esta função é utilizada uma bomba peristáltica. As bombas peristálticas são assim chamadas, pois seu princípio de funcionamento é baseado nos movimentos peristálticos do sistema digestivo. O fluido é escoado da entrada para a saída da bomba pela pressão exercida alternadamente, por elementos de

bombeamento, na tubulação interna do dispositivo. O controle da bomba geralmente é eletrônico, podendo ser microprocessado. A rotação é realizada por um motor DC ou motor de passo (*stepper motor*).

A bomba pode ter mais de um canal independente, ou seja, pode-se controlar o fluxo de dois ou mais fluidos ao mesmo tempo. No contexto deste projeto pode-se utilizar um segundo canal da bomba para controle do fluxo de ozônio a ser inserido no biodiesel. Nos experimentos de validação do método proposto foi utilizada uma bomba peristáltica comercial, utilizando o segundo canal para controle do fluxo de  $O_3$ .

#### 4.1.1 Estrutura

Para integração da bomba à estrutura interna do equipamento, foi desenvolvida uma bomba peristáltica, baseada na rotação de um motor de passo e com velocidade controlada eletronicamente. A estrutura de bombeamento, mostrada na Figura 4-1, é constituída de rolamentos plásticos, presos a uma peça de alumínio que está acoplada ao eixo do motor de passo. A peça externa de fixação da estrutura é feita de nylon.

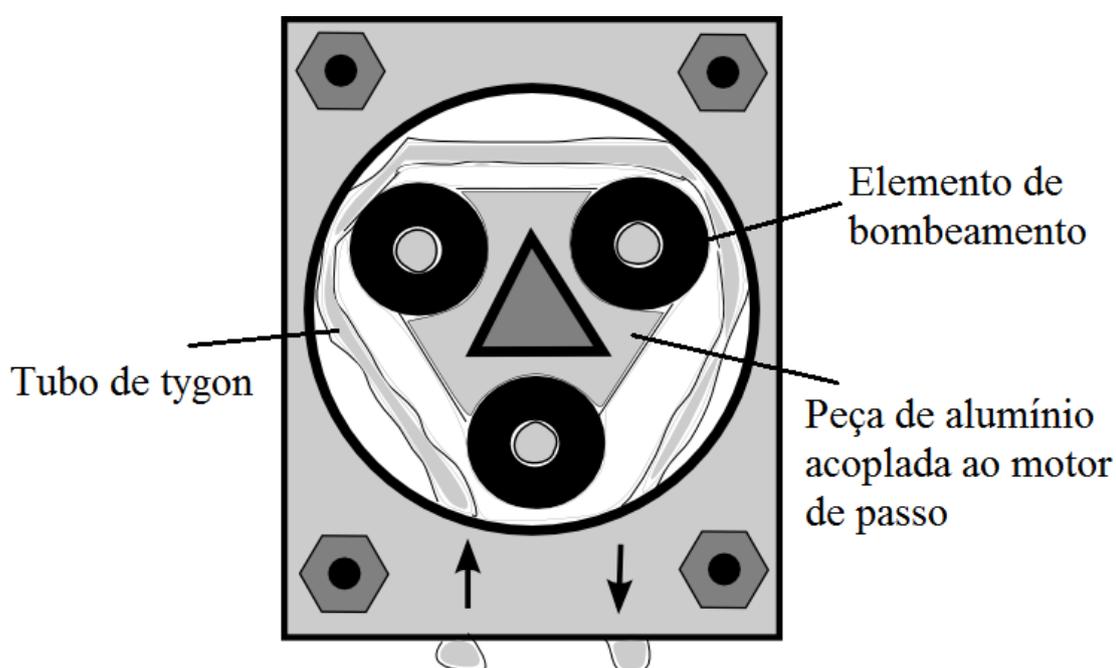


Figura 4-1 - Vista superior da bomba peristáltica.

A bomba desenvolvida apresenta vazão entre 3 e 10 ml/min, suficiente para manter o fluxo contínuo de líquido, sem a formação de bolhas de ar. A velocidade do fluido não pode ser muito alta, para que a alta pressão não danifique a célula de medição, nesse sentido, os baixos níveis de vazão da bomba são ideais.

#### 4.1.2 Circuito de Controle

Para controlar a velocidade da rotação da bomba, e conseqüentemente o fluxo de saída do fluido, é utilizado um microcontrolador PIC16F877A, da Microchip. O PIC é uma série de microcontroladores bastante popular, baseados em arquitetura Harvard e conjunto reduzido de instruções (RISC). O PIC16F877A é da família de controladores de 8 bits, possuindo memória com palavras de 14 bits e velocidade de processamento de até 5 MIPS (relógio de até 20 MHz) [42].

O motor de passo é um motor elétrico acionado por meio de uma sequência de comandos. Cada comando ativa uma bobina diferente do estator, ocasionando um “passo” no rotor. Os motores de passo mais comuns possuem 4 terminais para comandos (4 bobinas) e entre 3 e 72 passos/revolução. O motor utilizado neste trabalho, o PM55L-048, da Minebea [43], necessita de 48 passos para uma rotação, tensão nominal de 24V e corrente de 800 mA por bobina acionada. Como a tensão utilizada foi 12 V, para fornecimento da corrente exigida pelo motor, foi utilizado o *driver* ULN2003, que fornece 500 mA. O circuito de controle ainda possui uma IHM com display LCD 16x2 e botões para controle da velocidade. Na Figura 4-2 é mostrado um diagrama esquemático com os principais componentes do circuito de controle.

O software para controle da velocidade da bomba, tratamento dos botões e controle do display LCD foi escrito em linguagem C. A rotina principal do software executa os comandos para os passos do motor, de acordo com a velocidade escolhida pelo usuário. São utilizadas interrupções para tratamento dos botões e do LCD. Podem ser escolhidas 10 velocidades de rotação diferentes. Há um botão para iniciar a rotação e um de parada.

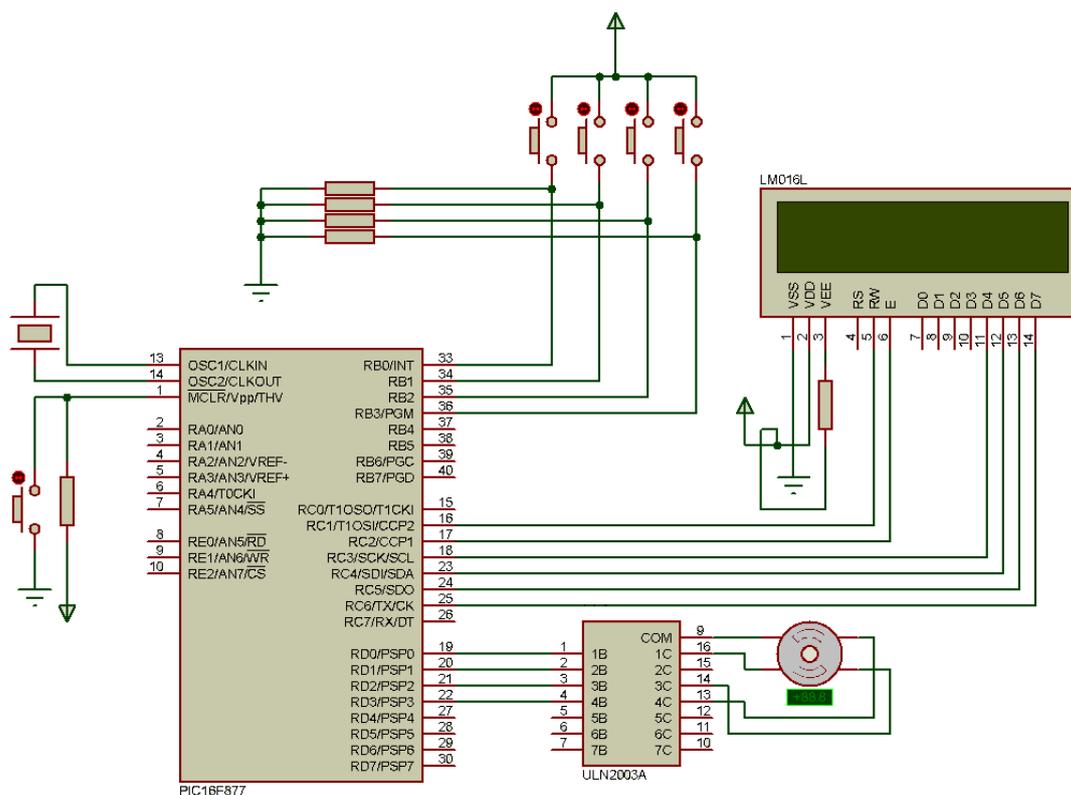


Figura 4-2 - Esquemático do circuito de controle da bomba peristáltica.

## 4.2 Célula Microfluídica e Sensor Resistivo

Com a degradação do biodiesel, quando submetido à mistura com ozônio, o processo de oxidação leva à diminuição da resistência elétrica do combustível, de modo semelhante ao comportamento da curva de oxidação do método Rancimat, por exemplo, onde a condutividade aumenta ao longo do tempo. Como todo o processo de oxidação está relacionado ao comportamento dessa curva, a medição da estabilidade oxidativa depende da medição da resistência/condutividade do combustível. Com a variação temporal da resistência do biodiesel pode-se realizar processamento do sinal a fim de determinar o período de indução.

### 4.2.1 Construção e Estrutura

Para a medição da resistência elétrica da amostra de biodiesel foi projetado um sensor, baseado na deposição de um filme fino de metal (ouro ou platina) com espessura de 50 nm. A deposição de metal é realizada utilizando um equipamento de cobertura (*sputtering*). O método de cobertura se baseia no bombardeamento de átomos ou íons em um alvo (*target*) extraindo material do mesmo. O material extraído é depositado sobre um substrato (no caso a base do sensor) formando uma camada fina de metal.

O fluxo de biodiesel gerado pela bomba peristáltica passa pelo interior de uma célula, com entradas de tubos microfluídicos e entra em contato com a superfície de metal do sensor. O desenho da deposição de metal tem a forma de dois dedos disposto de forma simétrica, com um pequeno espaço separando-os um do outro, como mostrado na Figura 4-3.

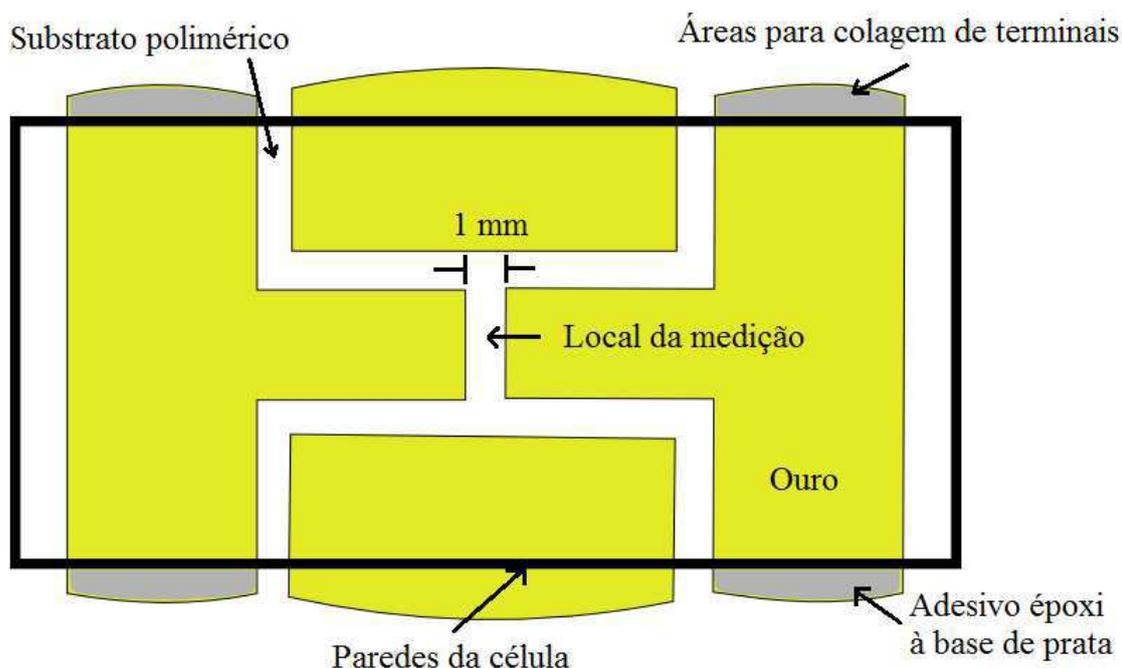


Figura 4-3 - Vista superior do sensor resistivo.

O espaço de 1 mm entre as duas áreas de metal depositadas é o local de medição da resistência. Os terminais do sensor são colados, com adesivo

epóxi condutivo a base de prata, em espaços externos às paredes da célula de medição. Na Figura 4-4 é mostrado o corte transversal da célula microfluídica.

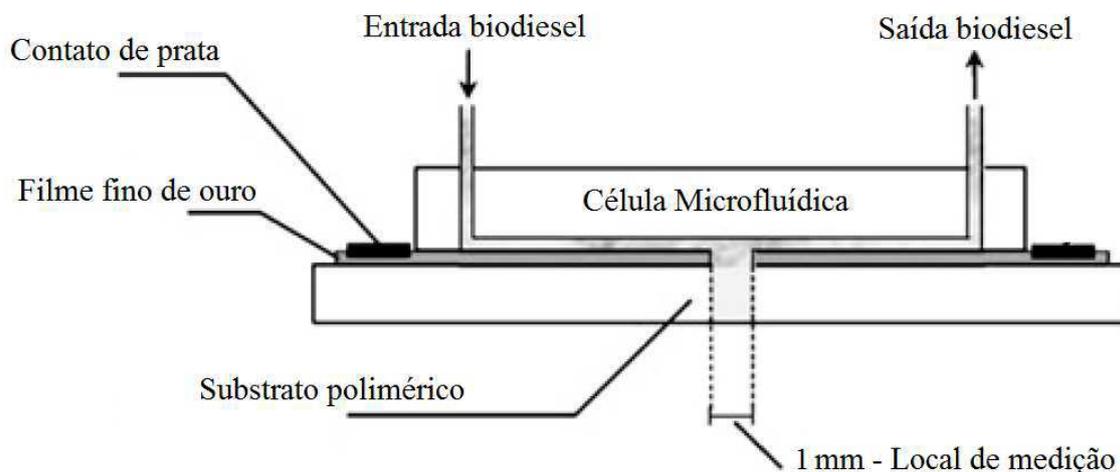


Figura 4-4 - Vista do corte transversal da célula microfluídica.

O sensor apresentou resistências na escala de  $M\Omega$  para todos os líquidos já testados na célula como água, biodiesel, etanol e diesel. Nos experimentos com biodiesel, por exemplo, foram medidas resistências entre 1,5 e 3,5  $M\Omega$ .

#### 4.2.2 Aspectos sobre degradação

Uma das características do processo de oxidação do biodiesel é a formação contínua de produtos químicos orgânicos que alteram as propriedades do combustível. A variação na viscosidade e a formação de produtos insolúveis podem prejudicar a dinâmica dos motores. De forma semelhante estes compostos também tendem a degradar a célula microfluídica. A tendência é o surgimento de incrustações na estrutura interna da célula, que podem alterar a medição da resistência ou até mesmo causar o entupimento dos tubos de microfluidos.

Algumas medidas podem ser tomadas para evitar a formação de incrustações na célula. A limpeza da célula utilizando água destilada após cada uso é importante para retirada dos detritos do interior da célula e para que os produtos de uma medição não afetem as medições subsequentes. Outra

solução para a diminuição da degradação da célula é a utilização da medição indireta através da água destilada, explicada no Capítulo 2.

Um agravamento na questão da degradação da célula é a medição da resistência do sensor. Uma vez que o aparelho de medição polariza a célula com uma corrente contínua a tendência é a polarização dos produtos da oxidação, ou seja, a maior degradação de um dos lados da célula. Esta polarização pode levar a erros de medição. Uma solução para uma possível polarização de detritos é a utilização da medição AC, ou seja, medição de resistência utilizando sinais de polarização alternados. Um estudo mais aprofundado sobre a degradação da célula e os efeitos de medição DC ou AC são trabalhos que podem ser feitos para obtenção de medições mais precisas.

Para a utilização do instrumento pode ser definida uma sequência composta pelos seguintes passos:

- Análise da estabilidade oxidativa do biodiesel;
- Limpeza da célula de medição com líquido adequado;
- Calibração automática da célula, utilizando um líquido com resistência conhecida.

No terceiro passo, o sistema de processamento do instrumento realiza o ajuste da resistência da célula, baseado no valor de um líquido cuja resistência é conhecida e tomada como referência da calibração.

# Capítulo 5 - Resultados e Determinação do Período de Indução

A investigação da eficácia do método proposto foi realizada por meio de experimentos, onde a interação entre o ozônio e o biodiesel foi caracterizada, tanto quimicamente, quando qualitativamente, por meio do gráfico da oxidação do combustível e do cálculo do período de indução. A análise química será detalhada no Apêndice A (pág. 75), assim como os resultados obtidos. O novo protótipo está sendo aprimorado, principalmente em relação à construção de uma célula de medição mais robusta, o que dificultou na obtenção de resultados utilizando o protótipo mais recente. Os experimentos referentes ao cálculo da estabilidade oxidativa foram realizados utilizando um protótipo anterior ao atual, porém os resultados obtidos demonstram a capacidade do sistema de obter o período de indução de forma rápida e eficiente.

Foram realizados experimentos para medição do período de indução, utilizando  $O_3$  como acelerador do processo de oxidação do biodiesel. Foram utilizadas amostras de biodiesel fabricado a partir de óleo de sementes de algodão (*Cotton Seed Oil - Fatty Acid Methyl Esteres CSO-FAME*). O biodiesel foi produzido na Usina Experimental de Biodiesel do CETENE, em Caetés-PE. Foram utilizadas dois tipos de amostras: sem aditivos antioxidantes e com a adição do antioxidante di-terc-butil metil fenol (*Butylated hydroxytoluene BHT*). Além disso, foi analisada a interação do biodiesel com outros dois combustíveis: diesel de petróleo e etanol. Os resultados gráficos serão expostos e analisados.

Neste capítulo serão analisadas as duas formas de obtenção do período de indução: o método manual (duas tangentes) e o método automático (cálculo da segunda derivada). A análise foi realizada utilizando o resultado gráfico da variação temporal da condutividade da amostra de CSO-FAME sem adição de BHT.

Um algoritmo para determinação automática da estabilidade oxidativa será proposto na Subseção 5.3. Foi realizada uma análise de métodos de obtenção numérica da segunda derivada utilizando técnicas de suavização (*smoothing*), com o objetivo da eliminação do efeito negativo do ruído sobre o cálculo numérico de derivadas. Ao fim da análise, foi proposto um algoritmo ótimo para o objetivo do projeto, que é a determinação do máximo da segunda derivada, ponto que caracteriza o período de indução.

## 5.1 Resultados Experimentais

Utilizando um ambiente de experimentação baseado no diagrama de blocos da Figura 2-4 descrita no Capítulo 2, foram realizados experimentos para certificação da eficácia do O<sub>3</sub> como acelerador do processo de oxidação do biodiesel. Para a medição da resistência do sensor da célula microfluídica foi utilizado o multímetro digital Agilent 34410A, com resolução de 6,5 dígitos. A resistência do sensor, quando submetido ao biodiesel, é da ordem de MΩ. A precisão do multímetro utilizado, nesta escala de medição, é de 0,2%. O instrumento foi conectado a um computador para aquisição dos dados de resistência. A aquisição dos dados foi realizada utilizando um suplemento da Agilent para o Microsoft Excel, chamado Intuilink. Através desse software os dados foram adquiridos, a cada 5 segundos, e armazenados automaticamente no Excel, onde o gráfico temporal foi gerado em tempo real.

Após o término do tempo de análise, os dados de resistência armazenados foram utilizados para geração dos gráficos de condutividade. O valor da condutividade [ $(\Omega\text{-m})^{-1}$ ] foi aproximado pelo valor da condutância ( $\Omega^{-1}$ ). Foram realizados experimentos de oxidação com 4 tipos de combustível:

- CSO-FAME puro;
- CSO-FAME com antioxidante BHT;
- Diesel de petróleo;
- Etanol.

O resultado gráfico da variação temporal da condutividade e a análise dos resultados são mostrados nos tópicos a seguir.

### 5.1.1 Oxidação do CSO-FAME sem adição de BHT.

Na análise da estabilidade oxidativa da amostra de biodiesel de óleo de algodão, sem aditivo de BHT, em condições de oxidação aceleradas pelo ozônio, a admissão de  $O_3$  foi realizada no tempo  $t_0 = 420$  s. Como pode ser visto na Figura 5-1, observou-se aumento lento e gradativo da condutividade até o tempo aproximado de 2160 s, onde houve o início de uma elevação brusca, o que caracteriza a indução da oxidação. O período de indução, intervalo de tempo entre o início da admissão de  $O_3$  e o ponto de aumento brusco, foi de aproximadamente 1740 s, ou 29 min. O ponto de aumento brusco foi obtido por inspeção visual do gráfico e dos valores armazenados.

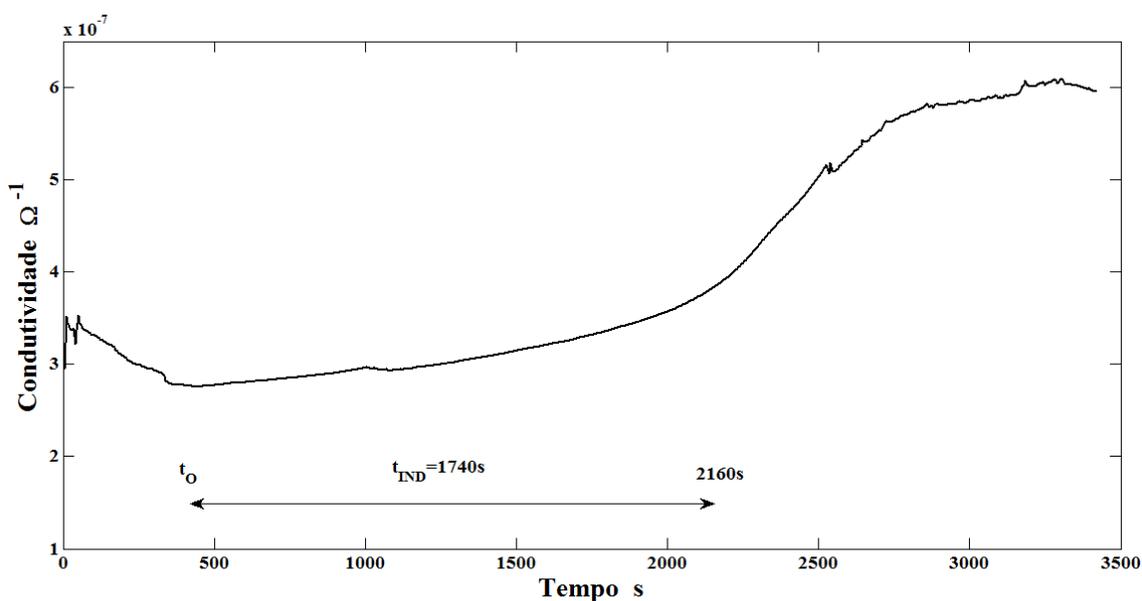


Figura 5-1 - Evolução temporal da condutividade de uma amostra de CSO-FAME puro, com admissão de  $O_3$  em  $t=420$ s.

A condutividade medida variou entre cerca de  $3 \times 10^{-7} \Omega^{-1}$  e  $6 \times 10^{-7} \Omega^{-1}$ . O aumento da condutividade significa que a oxidação, induzida pelo  $O_3$ , leva a uma maior concentração de moléculas polares, ou seja, fracamente iônicas e eletricamente condutoras, na constituição do líquido.

Os dados do gráfico da Figura 5-1 foram utilizados para estudo das técnicas de obtenção do período de indução, apresentadas posteriormente neste capítulo. Como pode ser observado na figura, alguns pontos apresentam ruídos, que dificultam no cálculo automático do PI. A investigação de um método numérico robusto a esses ruídos será apresentada na Subseção 5.3.

A oxidação do biodiesel por influencia do ozônio também foi investigada em seus aspectos químicos. Os resultados serão mostrados no Apêndice A.

### **5.1.2 Oxidação do CSO-FAME com aditivo BHT**

A condutividade elétrica da amostra de CSO-FAME com adição de BHT, mesmo após a mistura com o  $O_3$ , se manteve praticamente constante durante todo o período de avaliação, como mostrado na Figura 5-2. A admissão de  $O_3$  foi iniciada em  $t_0 = 200$  s. A análise durou cerca de 2300 s, ou 38 minutos. Durante todo o tempo a amostra de biodiesel com antioxidante, mesmo após interação com o ozônio manteve uma condutividade próxima a  $6 \times 10^{-7} \Omega^{-1}$ . Se compararmos este resultado com o obtido com a amostra sem antioxidante, pode-se concluir que o biodiesel com adição de BHT apresenta, intrinsecamente, alta concentração de moléculas condutoras na constituição do líquido.

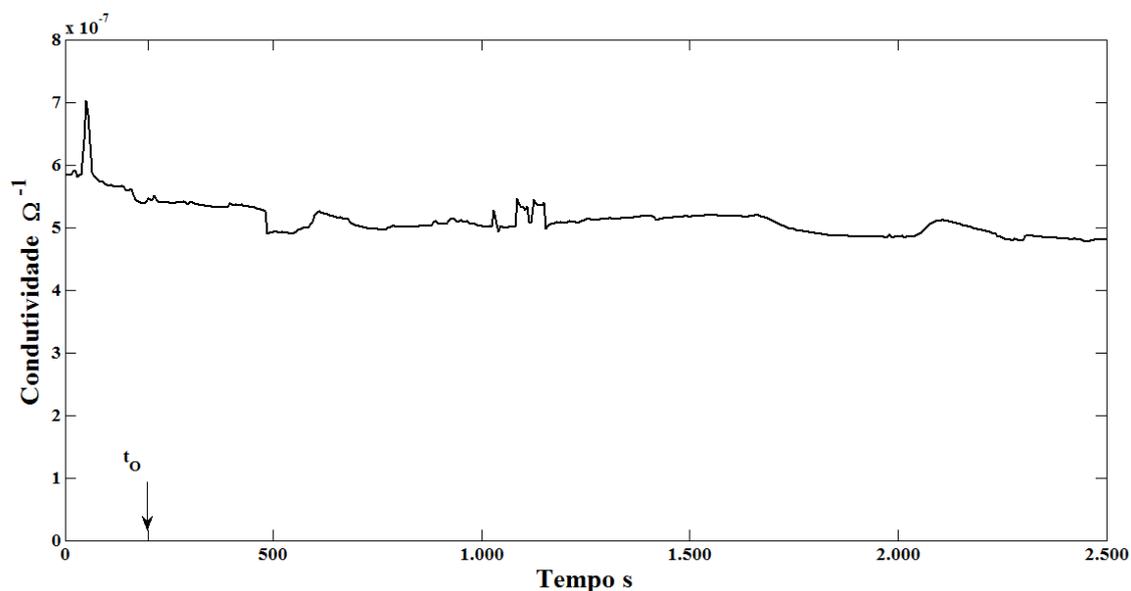


Figura 5-2 - Condutividade de amostra de CSO-FAME com adição de BHT como função do tempo. Admissão de  $O_3$  em  $t=200$  s.

### 5.1.3 Oxidação do Diesel de Petróleo

Como comparação com biodiesel foi realizado o ensaio da oxidação de uma amostra de diesel mineral, à base de petróleo. O ozônio foi inserido na amostra a partir de  $t_0 = 200$  s, e, como esperado apresentou alta estabilidade oxidativa. Como mostrado no gráfico da Figura 5-3, desde o início da admissão de  $O_3$  até o fim da análise em 2000 s, houve um pequeno aumento de 20% na condutividade do combustível, variando de  $2,5 \times 10^{-7} \Omega^{-1}$  a  $2,9 \times 10^{-7} \Omega^{-1}$ . Observou-se uma condutividade inicial semelhante a do biodiesel sem BHT.

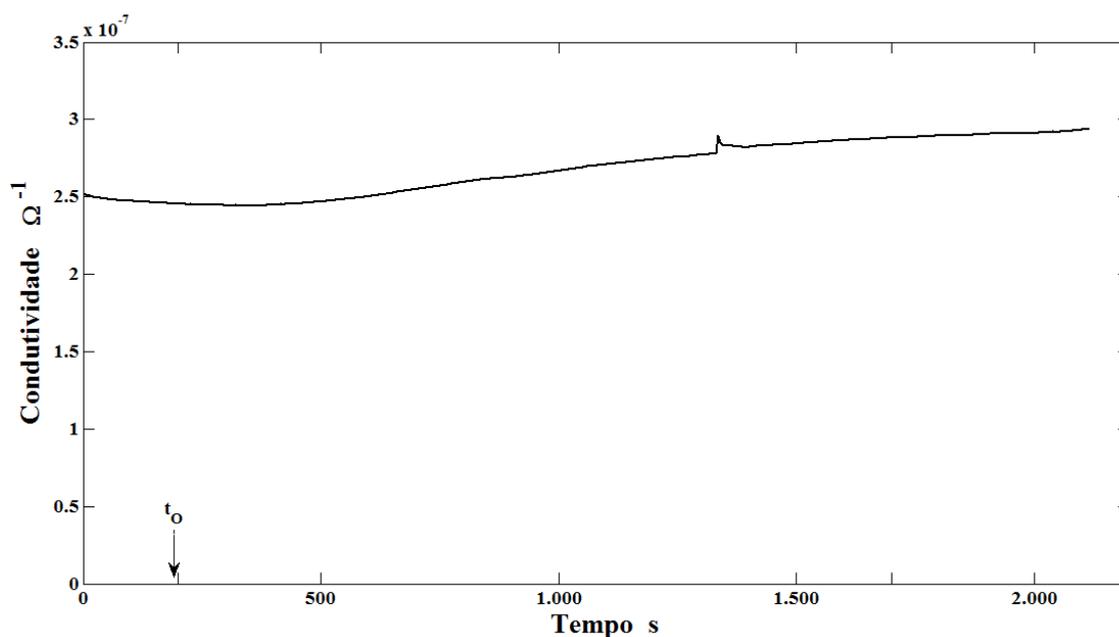


Figura 5-3 - Variação temporal da condutividade de amostra de Diesel mineral oxidado com  $O_3$  a partir de  $t=200$ s.

#### 5.1.4 Oxidação do Etanol

As características da oxidação do Etanol, a partir da mistura com  $O_3$ , podem ser notadas na Figura 5-4, a qual contém o gráfico da variação temporal da condutividade, medida através do sistema proposto neste trabalho. A análise do gráfico revela um aumento constante na condutividade, se desconsiderado o ruído. O aumento se deu desde a admissão de ozônio, em  $t_0 = 60$  s, até o fim da análise, no tempo de 6000 s, ou 1 h e 40 min, não sendo possível estabelecer o período de indução. A condutividade medida é mais de 10x menor que a apresentada nos outros combustíveis.

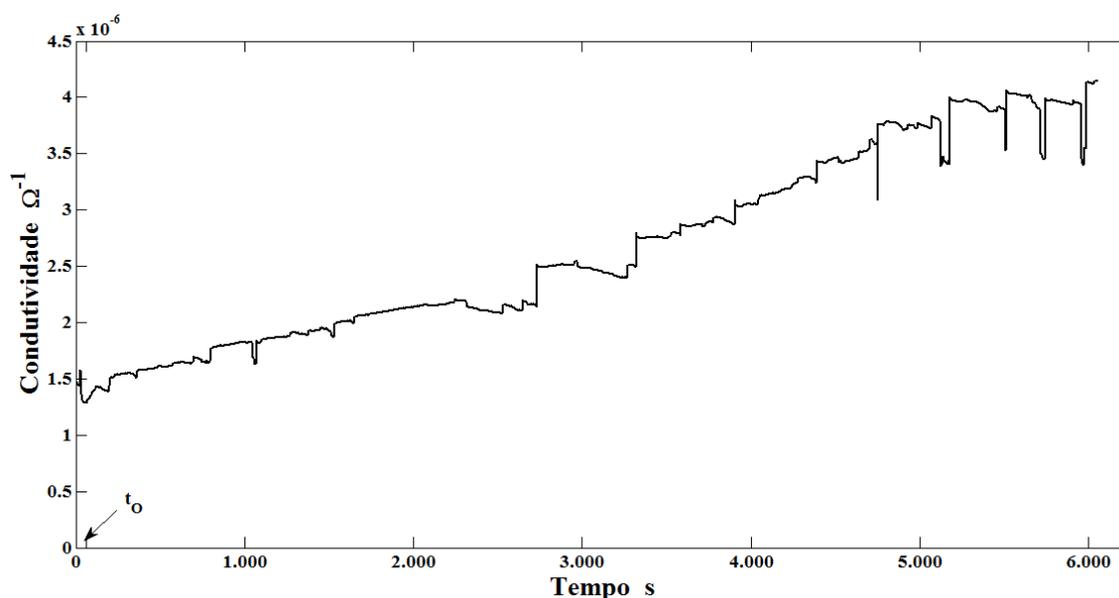


Figura 5-4 - Condutividade de amostra de Etanol como função do tempo. Mistura com O<sub>3</sub> iniciada em t=60s.

Para efeito comparativo, os dois tipos de biodiesel (com e sem BHT) e o diesel de petróleo foram submetidos ao teste Rancimat. Na Tabela 5-1 é feita a comparação dos resultados do período de indução obtidos com o método da oxidação por ozônio e com o teste Rancimat.

Tabela 5-1 - Períodos de Indução obtidos com o Método da oxidação por O<sub>3</sub> e com o teste Rancimat.

Combustível	P.I. (min.) – Oxidação por O <sub>3</sub>	P.I. (min.) - Rancimat
CSO-FAME	29	37.8
CSO-FAME com BHT	Sem variação até 38 min.	225
Diesel Mineral	Sem variação até 33 min.	1500
Etanol	Sem P.I.	Sem dados

Para o CSO-FAME sem antioxidante, obteve-se menor PI pelo método proposto do que pelo Rancimat. Como não foi medida a concentração de O<sub>3</sub> utilizada no experimento e a câmara ionizadora do atual protótipo tem maior capacidade que as anteriores, pode-se concluir que o período de indução obtido através do método proposto pode ser ainda menor, se utilizada maior concentração e taxa de produção de ozônio.

## 5.2 Determinação do Período de Indução

Segundo o padrão EN14112 [13], o processo de oxidação do biodiesel é dividido em duas fases:

- A primeira fase, chamada de período de indução (PI), é caracterizada pela lenta reação com o oxigênio. Nesta fase há a formação de peróxidos;
- A segunda fase, chamada fase do sabor ou odor, é caracterizada pela rápida reação em que não ocorre somente a formação de peróxidos, mas também a dissociação, por influência da alta temperatura. Nesta fase são produzidos aldeídos, cetonas e ácidos graxos, estes produtos da oxidação aumentam o odor do combustível.

Estas fases podem ser visualizadas no gráfico da variação temporal da condutividade do combustível durante o processo de oxidação, como mostrado ao longo deste trabalho.

A obtenção do PI, métrica que define a estabilidade oxidativa, é o objetivo de qualquer sistema de medição desse fator de qualidade. Como o objeto do projeto descrito neste documento é a construção de um equipamento para avaliação automática da estabilidade oxidativa, uma das características do projeto é o cálculo automático do período de indução, a partir dos valores medidos no sensor.

Como já citado anteriormente, o PI pode ser obtido de forma manual, através do método das duas tangentes, ou de forma automática, através do cálculo do ponto máximo da segunda derivada da curva de condutividade [13]. No aparelho Rancimat 743, por exemplo, após os dados serem gravados no computador, o software calcula o PI automaticamente. Nos tópicos a seguir serão descritos os detalhes de cada método.

### 5.2.1 Método manual

O método manual para cálculo do período de indução, descrito em [13], se baseia no traçado de duas tangentes nas áreas do gráfico de condutividade que caracterizam as duas fases da oxidação. O passo a passo, descrito na norma EN14112, é o seguinte:

- Traçar uma reta tangente ideal sobre a primeira parte da curva, a de elevação moderada da condutividade;
- Traçar uma reta tangente ideal sobre a segunda parte da curva, a de rápida elevação;
- Se não for possível desenhar uma tangente ideal, realizar a determinação da curva novamente;
- Determinar a estabilidade oxidativa, lendo o tempo equivalente ao ponto de intersecção entre as duas retas tangentes.

Para usar o resultado em comparação posterior, foi calculado manualmente o período de indução da curva de oxidação mostrada na Figura 5-1, referente à amostra de CSO-FAME sem adição de BHT. O resultado gráfico do traçado das tangentes e do cálculo do PI é mostrado na Figura 5-5. O tempo de indução (cruzamento das tangentes) medido foi de 2020 s, resultando num período de indução de 1600 s. O traçado da primeira tangente (vermelha) foi um pouco difícil, pois havia duas alternativas de tangente ótima, sendo escolhida a que visualmente representava melhor a fase 1.

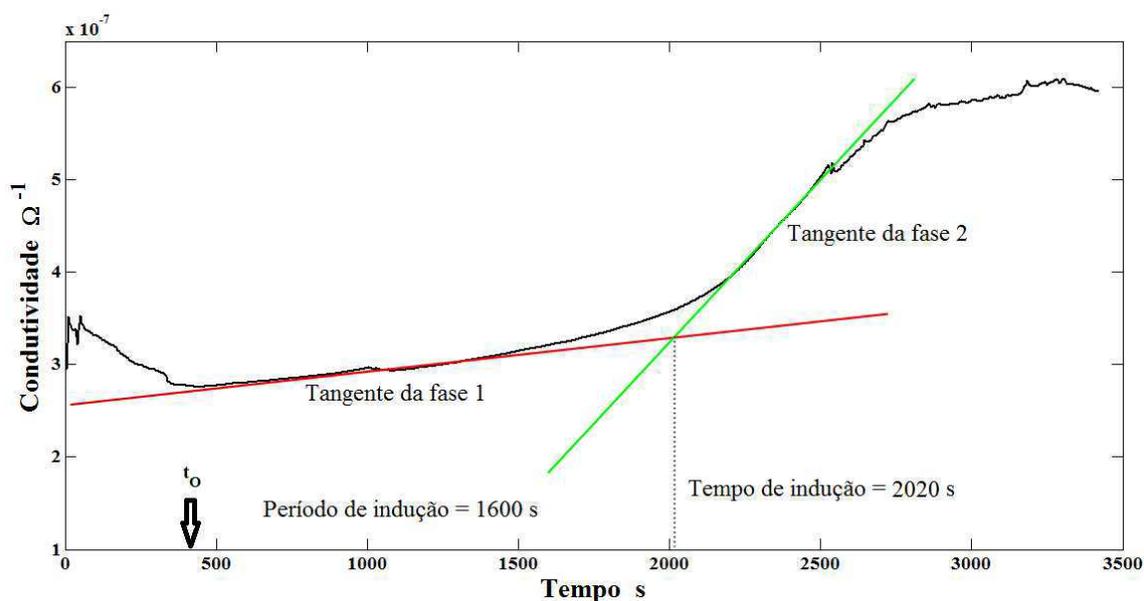


Figura 5-5 - Cálculo manual do período de indução da amostra de CSO-FAME sem BHT.  $O_3$  admitido a partir de 420 s.

### 5.2.2 Método Automático

No padrão EN14112 [13], a descrição do método automático para medição do período de indução é bem sucinta, é referido como sendo o máximo da segunda derivada da curva de condutividade. Pela simplicidade da explicação, não se tem ideia da complexidade que envolve tal medição.

Dada a função de condutividade  $\sigma(t)$ , o início da análise em  $t = 0$  e o fim da análise em  $t = \text{sat.}$ , podemos definir matematicamente o período de indução (PI) como:

$$PI = \max_{0 \leq t \leq \text{sat}} \frac{d^2 \sigma}{dt^2} \quad (5.1)$$

Tendo em vista que não há uma expressão analítica para a função condutividade, a segunda derivada temporal desta função deve ser calculada numericamente. Para um sistema automático, é necessário o cálculo numérico da segunda derivada em tempo real, dado que o fim da análise não pode ser pré-determinado. Uma das formas mais simples de calcular a segunda

derivada numericamente é mostrada na equação (5.2), na qual utilizam-se três pontos da curva  $\sigma(t)$ , sendo que  $h$  é o período entre duas amostras consecutivas [37], [44].

$$\sigma''(t) = \frac{\sigma(t+h) - 2\sigma(t) + \sigma(t-h)}{h^2} \quad (5.2)$$

Devido às imperfeições no processo de medição, decorrentes do sensor, do megômetro e do circuito de aquisição, o sinal  $\sigma(t)$  tende a ser ruidoso, como pode ser observado nos gráficos dos experimentos descritos anteriormente. Esse ruído pode ser ainda maior, devido às imperfeições intrínsecas do processo de oxidação.

O problema de haver ruído no sinal de condutividade é que a derivada numérica é bastante prejudicada. O ruído tende a ser “amplificado” no gráfico da derivada, sendo esse efeito proporcional à ordem da derivada, ou seja, para a segunda derivada o problema é ainda maior [44], [45]. A primeira derivada de um sinal com ruído da frequência  $f$  tem amplitude proporcional a frequência do ruído. A amplitude do sinal da segunda derivada é proporcional a  $f^2$ . Isso quer dizer que quanto maior a frequência do ruído, maior o problema no cálculo da derivada [46].

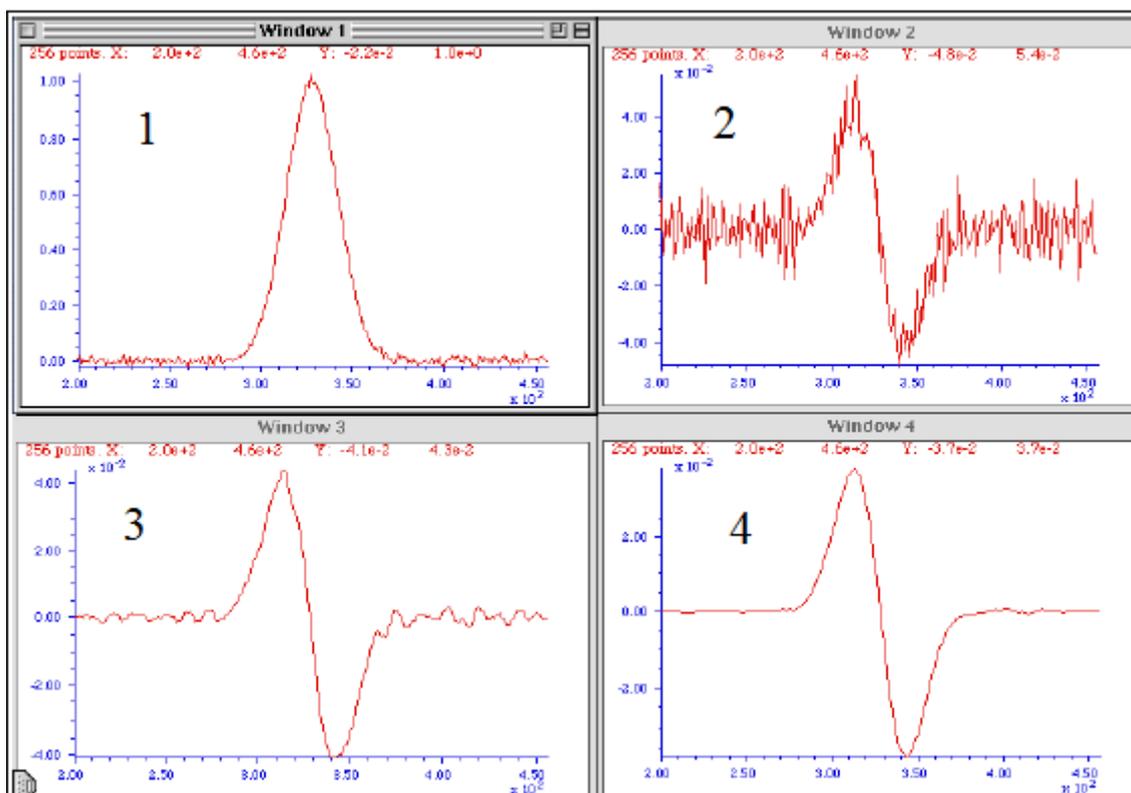


Figura 5-6 - Efeito do ruído na primeira derivada numérica. 1 - Sinal, 2- Derivada numérica, 3 e 4 - Derivada numérica com filtragem.

O primeiro gráfico da Figura 5-6 é aparentemente comportado, com pequenos ruídos, à primeira vista. O gráfico 2 é a derivada numérica do primeiro gráfico. O ruído torna o reconhecimento de pontos específicos da derivada, como o ponto de máximo, tarefa impossível. Os gráficos 3 e 4 foram obtidos utilizando uma técnica de filtragem chamada derivada suave (*smoothing derivative*) [44], [45], [47], [48].

Através dos gráficos da Figura 5-7 é apresentado o problema do ruído na segunda derivada. A segunda derivada do sinal 1, mostrada no gráfico 2, é inútil para qualquer processamento de sinal ou cálculo posterior. O problema do cálculo automático do período de indução é semelhante ao da Figura 5-7.

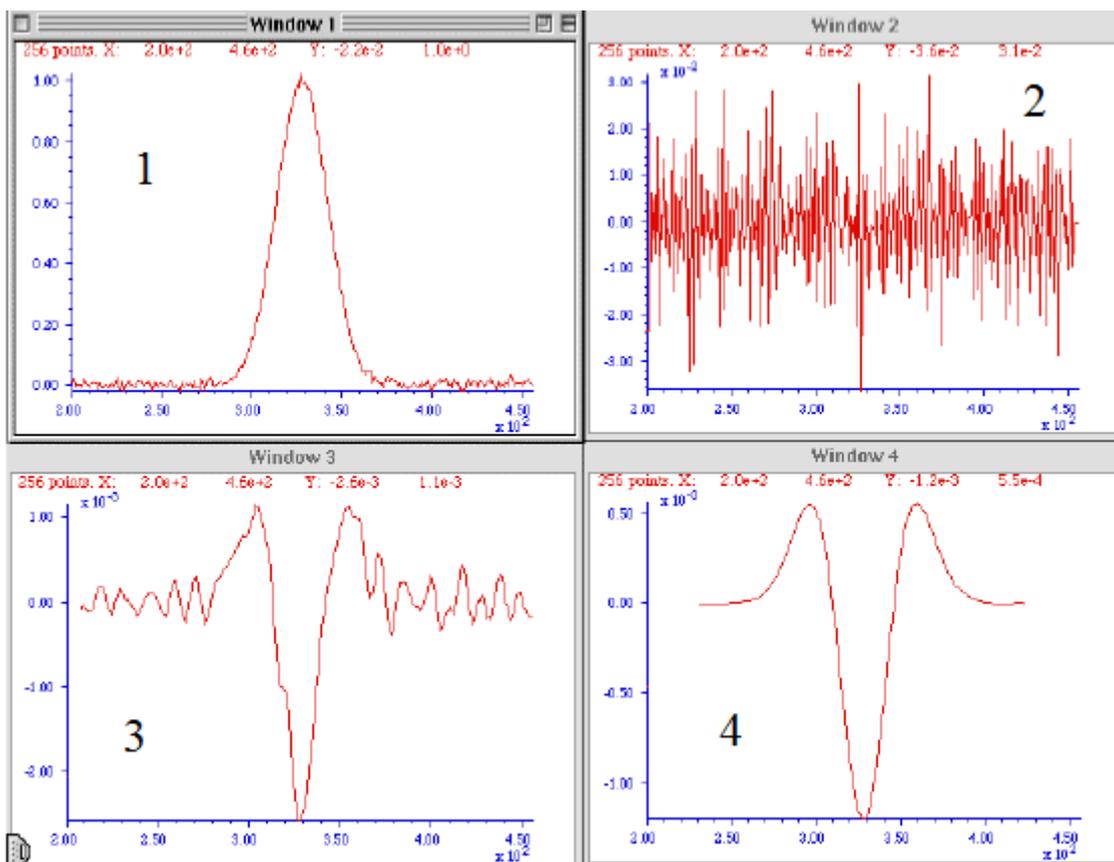


Figura 5-7 - Problema do ruído na segunda derivada numérica.

A investigação de uma solução para o problema da segunda derivada numérica é feita na próxima Subseção, onde também será proposto um algoritmo para cálculo automático do PI.

### 5.3 Algoritmo para determinação automática do Período de Indução.

Com o problema do cálculo numérico da segunda derivada já discutido, neste tópico será proposta uma solução para o problema, culminando na proposta de um algoritmo capaz de calcular o período de indução de forma automática. Primeiramente serão discutidas e analisadas as técnicas de derivação com filtragem (*smoothing derivatives*). Para essa análise foi utilizada uma função desenvolvida para a plataforma MATLAB, chamada *iSignal*. A função lê um

signal de entrada, calcula e produz gráficos, utilizando técnicas de suavização (*smoothing*) e derivadas de até quarta ordem [44], [45], [47], [48].

Como entrada do *iSignal* foi utilizado o sinal temporal de condutividade da análise do CSO-FAME sem antioxidante, mostrado anteriormente na Figura 5-1. A primeira análise realizada foi o cálculo da segunda derivada sem a utilização de filtros, a partir da equação de 3 pontos (5.2). O resultado está mostrado na Figura 5-8. Como os pontos anteriores à admissão de  $O_3$  não influenciam na análise, eles foram desconsiderados, sendo tratados apenas os pontos a partir do tempo  $t=400s$ . Como se vê na figura, a segunda derivada calculada com a equação de 3 pontos é maior na região de maior ruído do sinal. A segunda derivada no ponto onde foi calculado o PI manualmente nem aparece no gráfico.

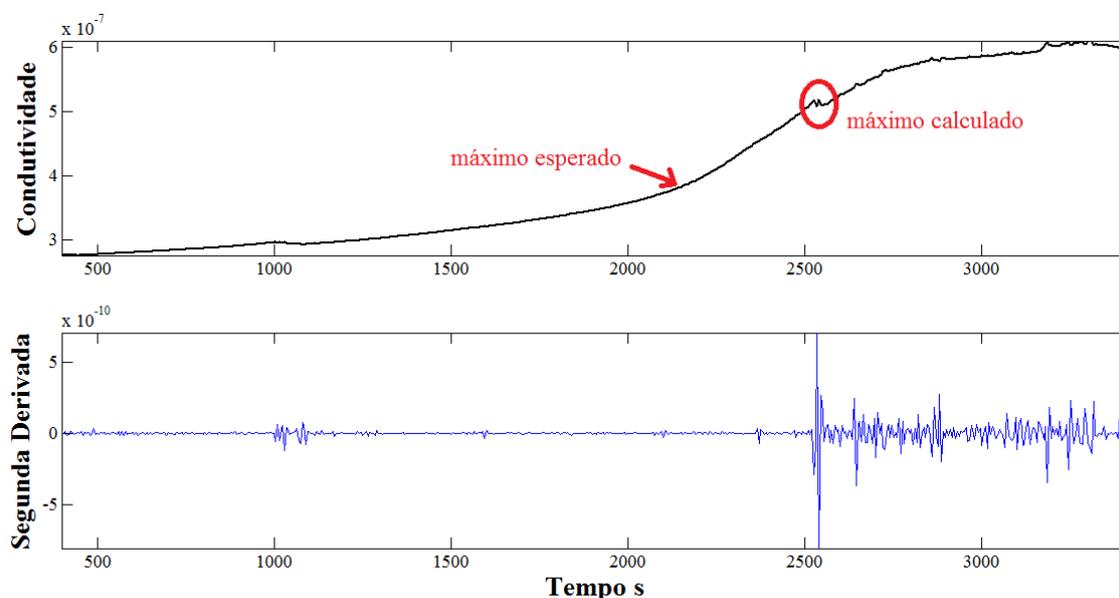


Figura 5-8 - Sinal de condutividade e respectiva segunda derivada.

Foi utilizada a técnica de *smoothing*, testando 4 tipos de filtro diferentes, que possuem o seguinte funcionamento e formulação matemática:

- Retangular: Cada ponto da curva resultante é calculado a partir da média aritmética entre  $N$  pontos vizinhos da curva original. Também chamado de filtro de média móvel (*moving average*). Um filtro *smooth* retangular  $S$  de 5 pontos tem como equação

$$S_j = \frac{\sigma_{j-2} + \sigma_{j-1} + \sigma_j + \sigma_{j+1} + \sigma_{j+2}}{5} \quad (5.3)$$

onde  $j$  é o ponto atual, e varia de 3 a  $n-2$  (sendo  $n$  o número de pontos da curva  $\sigma$ ;

- Triangular: Utiliza uma média ponderada entre  $N$  pontos da vizinhança, onde os pesos tem forma triangular, ou seja, os pontos mais próximos do que está sendo calculado tem peso maior. Um filtro *smooth* triangular  $S$  de 5 pontos tem como equação

$$S_j = \frac{\sigma_{j-2} + 2\sigma_{j-1} + 3\sigma_j + 2\sigma_{j+1} + \sigma_{j+2}}{9} \quad (5.4)$$

onde  $j$  é o ponto atual, e varia de 3 a  $n-2$  (sendo  $n$  o número de pontos da curva  $\sigma$ ;

O filtro triangular é equivalente a duas passagens do filtro retangular.

- Pseudo-gaussiano: Filtro equivalente a 3 passagens do filtro retangular. Possui coeficientes com características semelhantes à distribuição gaussiana;
- Savitzky-Golay: Este filtro utiliza o método dos mínimos quadrados na determinação dos seus coeficientes, sendo recomendado quando se deseja reduzir o ruído sem perder as características dos picos do sinal, filtro desejável em diversas aplicações de análise química [45], [47], [48].

Entre os filtros aplicados, o que apresentou melhores resultados com um menor número de pontos em sua equação foi o filtro triangular. No gráfico da Figura 5-9 é mostrado o resultado da aplicação de um filtro triangular com equação de 5 pontos (5.4). Este resultado está de acordo com o esperado, pois para uma simples eliminação de ruídos o filtro triangular é suficiente. Os filtros mais complexos, como o Savitzky-Golay, são utilizados em aplicações onde a informação dos picos do sinal não pode ser perdida.

Como pode ser visto na Figura 5-9, o *smoothing* triangular com 5 pontos não foi suficiente para eliminar os ruídos presentes após o tempo  $t = 2500$  s. Foram aumentados os pontos da equação, até a obtenção de um filtro ótimo,

capaz de detectar o ponto de máximo global da derivada segunda, ou seja o período de indução.

O filtro mais simples capaz de detectar, para a curva analisada, o período de indução foi um filtro triangular cuja equação tem 21 pontos, ou seja, para cada ponto da curva filtrada, são utilizados 21 pontos da curva original no cálculo. O resultado do filtro ótimo é mostrado no gráfico da Figura 5-10.

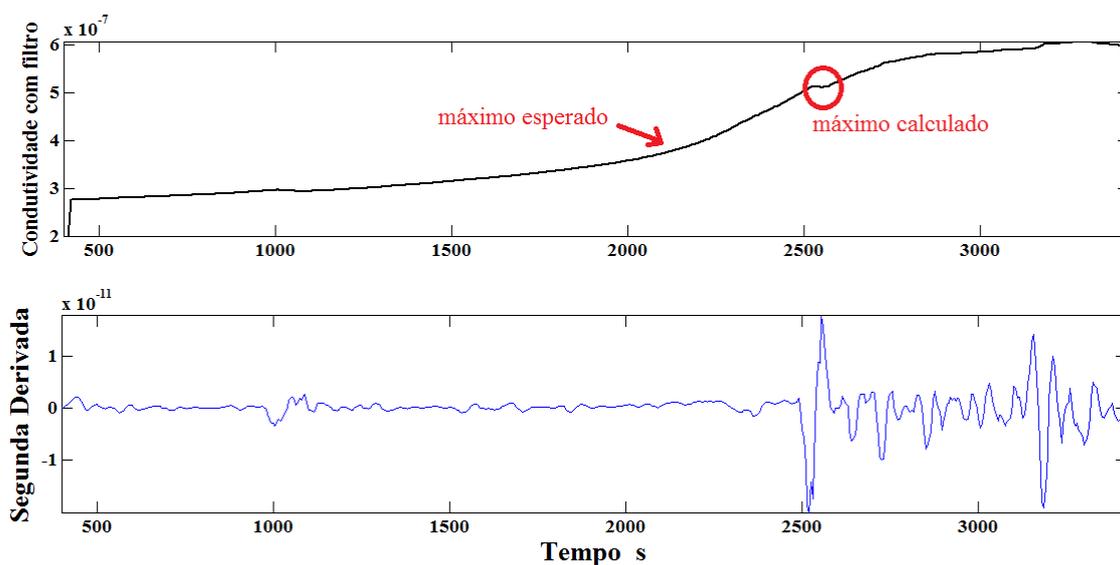


Figura 5-9 - Resultado da aplicação de *smoothing* triangular com 5 pontos. Sinal de condutividade e sua segunda derivada.

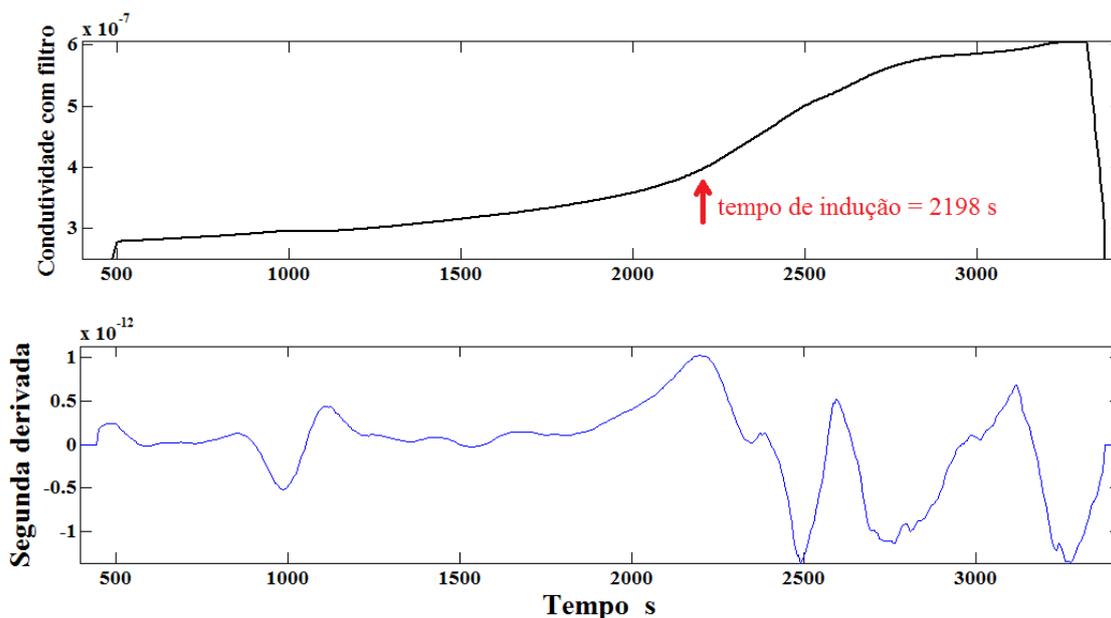


Figura 5-10 - Resultado da aplicação de *smoothing* triangular com 21 pontos. Sinal de condutividade e sua segunda derivada.

Com o tempo de indução obtido em  $t = 2198$  s, o período de indução é de 1778 s, um pouco maior que o obtido por inspeção visual, e 178 s maior que o obtido pelo método manual. É importante lembrar que, como não há necessidade de altas taxas na aquisição do sinal de resistência, o tempo para processamento de cada sinal recebido pode ser muito grande, facilitando na escolha do filtro a ser aplicado.

Um algoritmo capaz de calcular automaticamente o período de indução, tendo como entrada dados de resistência ( $\Omega$ ) do biodiesel, necessita:

- Calcular a condutância  $\Omega^{-1}$ . Nesse ponto a condutividade é aproximada pela condutância, como foi feito nos resultados experimentais;
- Realizar a filtragem com a técnica de *smoothing* ideal pré-estabelecida;
- Calcular a segunda derivada do sinal filtrado;
- Entre os pontos da segunda derivada, calcular e armazenar o maior;
- Decidir o ponto de parada da análise, baseado no tempo desde o último ponto de máximo calculado.

Um algoritmo simplificado, que realiza as 4 primeiras tarefas acima, é mostrado no fluxograma da Figura 5-11. Para os cálculos do filtro e da segunda

derivada são necessários vários pontos da curva de condutividade, portanto são utilizadas estruturas de decisão para que o cálculo só seja realizado se houverem dados suficientes. A segunda derivada é calculada com os pontos da curva filtrada.

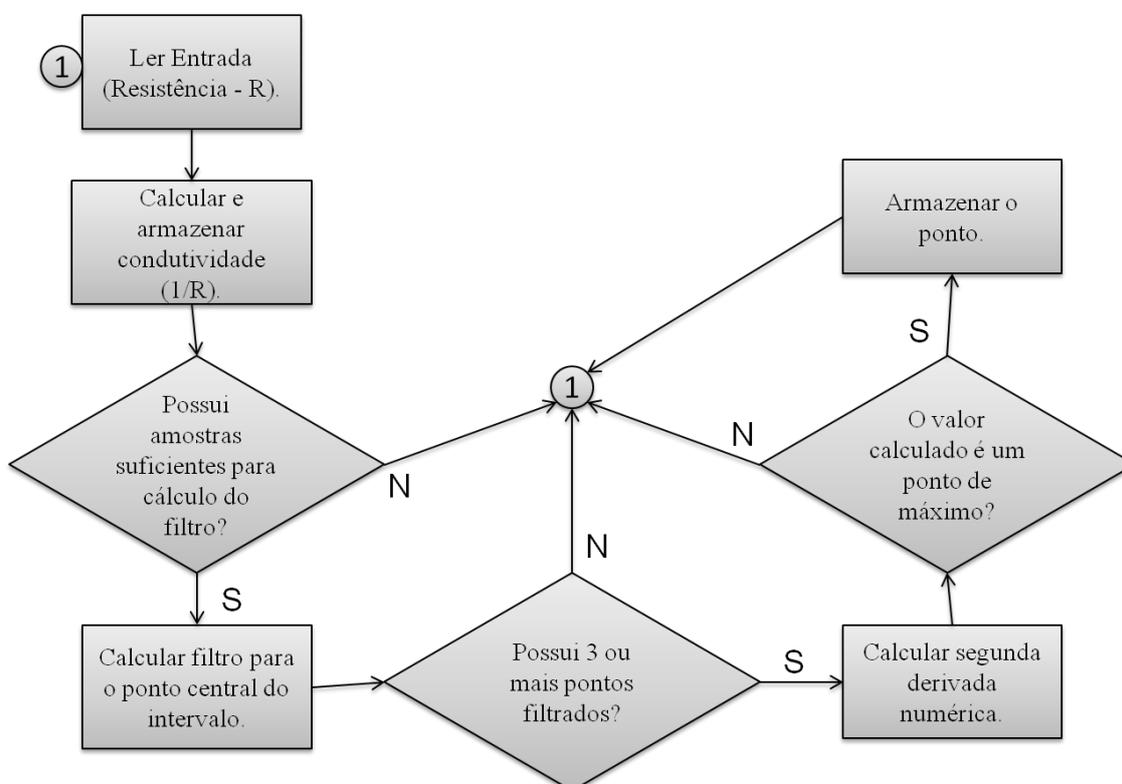


Figura 5-11 - Fluxograma de algoritmo para cálculo automático do período de indução.

Um pseudocódigo que executa o algoritmo apresentado, assumindo o tempo entre cada amostra de 5 s, é mostrado abaixo. Para simplificação da apresentação do algoritmo, foi utilizado como exemplo um filtro triangular com 5 pontos.

Como se pode verificar no algoritmo, o cálculo do filtro, utilizando 5 pontos, provoca um atraso na curva filtrada de 2 amostras em relação a curva de condutividade. A curva da segunda derivada é atrasada em 3 amostras da curva de condutividade. Podemos expandir para um filtro de  $N$  pontos, onde a curva da condutividade com filtro é atrasada de  $(N-1)/2$  amostras em relação a

curva da condutividade. A curva da segunda derivada é sempre atrasada de  $(N+1)/2$  amostras em relação a curva de condutividade.

```

Início
maior = 0;
Para i de 0 até STOP faça
  Ler (entrada);
  k = i;
  j = i;
  ohm[i] = entrada;
  cond[i] = 1 / ohm[i];

  Se (j >= 4) então
    sum[i-2] = cond[i-4]+2* cond[i-3]+3*cond[i-2]+2*cond[i-1]+cond[i];
    filt[i-2] = sum[i-2] / 7;

    Se (k>=6) então
      s_d[i-3] = ( filt[i-2] - 2*filt[i-3] + filt[i-4] ) / 25;

      Se (s_d[i-3] > maior) então
        maior = s_d[i-3];
      Senão
        maior = maior;
      fim_se
    fim_se
  fim_se
fim_para
Fim

```

Para um filtro que utiliza N pontos da curva na sua fórmula, as primeiras  $(N-1)/2$  amostras da curva de condutividade não possuem pontos equivalentes na curva filtrada, pois o cálculo do filtro para esses pontos depende de pontos anteriores não disponíveis.

De forma análoga, as últimas  $(N-1)/2$  amostras da curva de condutividade não possuem pontos equivalentes na curva filtrada, pois o cálculo do filtro para esses pontos dependem de pontos posteriores não disponíveis.

## Capítulo 6 - Conclusões

Neste trabalho foi desenvolvido um sistema alternativo para a determinação da estabilidade oxidativa de biocombustíveis, mais especificamente do biodiesel. Também foi projetado e construído um instrumento protótipo capaz de realizar a determinação deste importante fator de qualidade. O sistema se baseia na utilização de Ozônio como acelerador do processo de oxidação do biodiesel. O instrumento possui três partes principais, detalhadas ao longo deste documento: Gerador de ozônio a partir de descargas elétricas controladas, Sistema para preparação da amostra e medição da resistência do biodiesel e Unidade de processamento para determinação do período de indução.

A construção do protótipo, assim como o projeto dos diversos subsistemas, foi descrito em detalhes ao longo deste documento. Aspectos a serem considerados na fabricação de um equipamento comercial foram discutidos.

Um circuito para geração de pulsos de alta tensão foi projetado. O circuito é composto de um oscilador controlável e um circuito conversor com autotransformador. Os pulsos de alta tensão são aplicados aos terminais de uma câmara de geração de ozônio, cujo projeto e fabricação também fazem parte do escopo do projeto. Esta câmara se baseia no princípio das descargas corona, geradas a partir da quebra de barreira dielétrica. O gerador de ozônio foi calibrado de acordo com a tensão e frequência do sinal aplicado aos seus terminais. Foi proposto um sistema para controle da produção de  $O_3$ .

Foi construída uma bomba peristáltica, cuja estrutura e circuito de controle são descritos neste documento. Esta bomba tem como função o estabelecimento de um fluxo de biodiesel, que passa por dentro de uma célula de medição de resistência. Esta célula abriga um sensor resistivo, fabricado a partir da deposição de um filme-fino de metal. A função da célula é medir a

resistência elétrica da mistura biodiesel+ozônio, cuja variação temporal está associada ao processo de oxidação do biodiesel.

Os resultados preliminares obtidos a partir do protótipo do sistema proposto comprovam a sua eficácia. O método se mostrou eficiente em termos qualitativos, pois a curva de oxidação do biodiesel se mostrou equivalente aos métodos comercialmente difundidos. A análise química da interação entre ozônio e biodiesel também foi objeto de estudo, descrito no Apêndice A.

Como o principal requisito do sistema é a determinação do período de indução, de forma automática, a partir de um equipamento portátil, foram investigadas formas de cálculo automático, em tempo real, da estabilidade oxidativa. Foi estudado o problema do ruído no cálculo numérico da segunda derivada. Analisando as técnicas de derivação suave (*smoothing derivative*), chegou-se ao projeto de um filtro ótimo para o caso da determinação do PI. Ao fim, foi proposto um algoritmo que realiza todo o processamento de sinais e determina o período de indução.

## 6.1 Propostas de Trabalhos Futuros

Apesar da grande quantidade de informação já obtida, e do hardware e software já desenvolvidos, até a finalização de um instrumento com características comerciais, alguns trabalhos ainda precisam ser executados. Como o projeto do equipamento ainda está em andamento, várias lacunas ainda precisam ser preenchidas. Alguns dos subsistemas que ainda devem ser projetados foram descritos no Capítulo 2. Somado ao projeto dos circuitos, alguns experimentos de caracterização serão necessários. Na lista apresentada abaixo constam os pontos principais até a obtenção do equipamento final.

Experimentos:

- Utilizando o atual protótipo, realizar a comparação efetiva com o teste Rancimat, utilizando amostras de vários tipos de biodiesel;

- Caracterizar o gerador de ozônio a partir de outros fatores, como a temperatura e fluxo de gás.

#### Projetos de circuitos e sistemas:

- Fabricação de um transformador equivalente à bobina de ignição atualmente utilizada;
- Elaboração de uma célula microfluídica robusta a degradação e mecanicamente estável;
- Projeto do sistema de controle do nível de O<sub>3</sub>;
- Projeto de circuito de medição e aquisição da resistência do biodiesel.
- Finalização do sistema embarcado.

#### Aspectos de Design de Produtos:

- Manipulação das amostras (inserção e descarte);
- Interface Homem-Máquina. (Uso de *touchscreen*);
- Certificação do produto.

# Apêndice A - Interação Biodiesel-Ozônio

Os aspectos químicos da interação entre o biodiesel e o ozônio foram investigados. Foram obtidas informações sobre o padrão de ligação entre as moléculas do biodiesel em processo de oxidação, utilizando ozônio e oxigênio. As amostras de biodiesel submetidas ao estudo químico são as mesmas utilizadas nos experimentos do método proposto, cujos resultados foram mostrados no Capítulo 5.

As informações da composição química foram obtidas utilizando espectroscopia por infravermelho (*IR Spectroscopy*). O espectrômetro utilizado foi o Bruker IPS 125 Fourier Transform IR, que realiza a espectroscopia IR baseada na Transformada de Fourier.

## A.1 Análise Química

O processo de oxidação do biodiesel a partir de ozônio/oxigênio leva a formação de hidroperóxidos e peróxidos. A peroxidação, ou degradação de lipídios, ocorre por um conjunto de reações: iniciação, propagação e terminação. A iniciação é a dissociação entre a ligação entre hidrogênio e carbono, formando um radical livre a base de carbono. Com a presença do  $O_2$ , a próxima reação, onde há a formação do radical peróxido, é bastante rápida. O radical livre de peróxido é mais estável que o radical livre de carbono, mas é reativo o suficiente para remover outro átomo de hidrogênio de uma ligação com carbono, formando outro radical de carbono e um hidroperóxido (ROOH). O novo radical de carbono então reage com  $O_2$ , propagando o ciclo. A cadeia de reações é finalizada quando dois radicais livres reagem entre si, reação chamada de terminação.

Durante o período inicial da oxidação a concentração de ROOH permanece baixa, porém aumenta gradativamente devido a reação em cadeia,

até antes do início da formação de produtos secundários da oxidação. A esse período inicial de aumento do ROOH é dado o nome de Período de Indução, que determina a estabilidade oxidativa do biodiesel. A alta concentração dos produtos secundários leva ao aumento da condutividade de forma mais rápida.

As espécies de peróxidos, na sequência da oxidação, podem decompor-se e formar vários produtos intermediários através de reações de desidratação, ciclização, rearranjo, substituição radical, clivagem e dimerização. Estes produtos intermediários decompõem-se rapidamente formando ácidos orgânicos, cetonas, alcenos, aldeídos, epóxidos e hidróxidos. Os peróxidos também podem reagir ainda mais para formar dímeros e oligômeros [8].

A oxidação do biodiesel ocasionada por  $O_3$  ou  $O_2$  é determinada pela reação das moléculas oxidantes com os ácidos graxos que compõe o FAME. No caso do biodiesel avaliado, são três os ácidos graxos: ácido oleico (15 a 29%), ácido linoleico (45 a 58%) e ácido linolênico (0 a 1%). Os compostos orgânicos formados pela reação dos ácidos graxos com a molécula diatômica de oxigênio são mostrados na Figura A - 1. Os compostos resultantes da interação entre os ácidos graxos do biodiesel com o ozônio são mostrados na Figura A - 2.

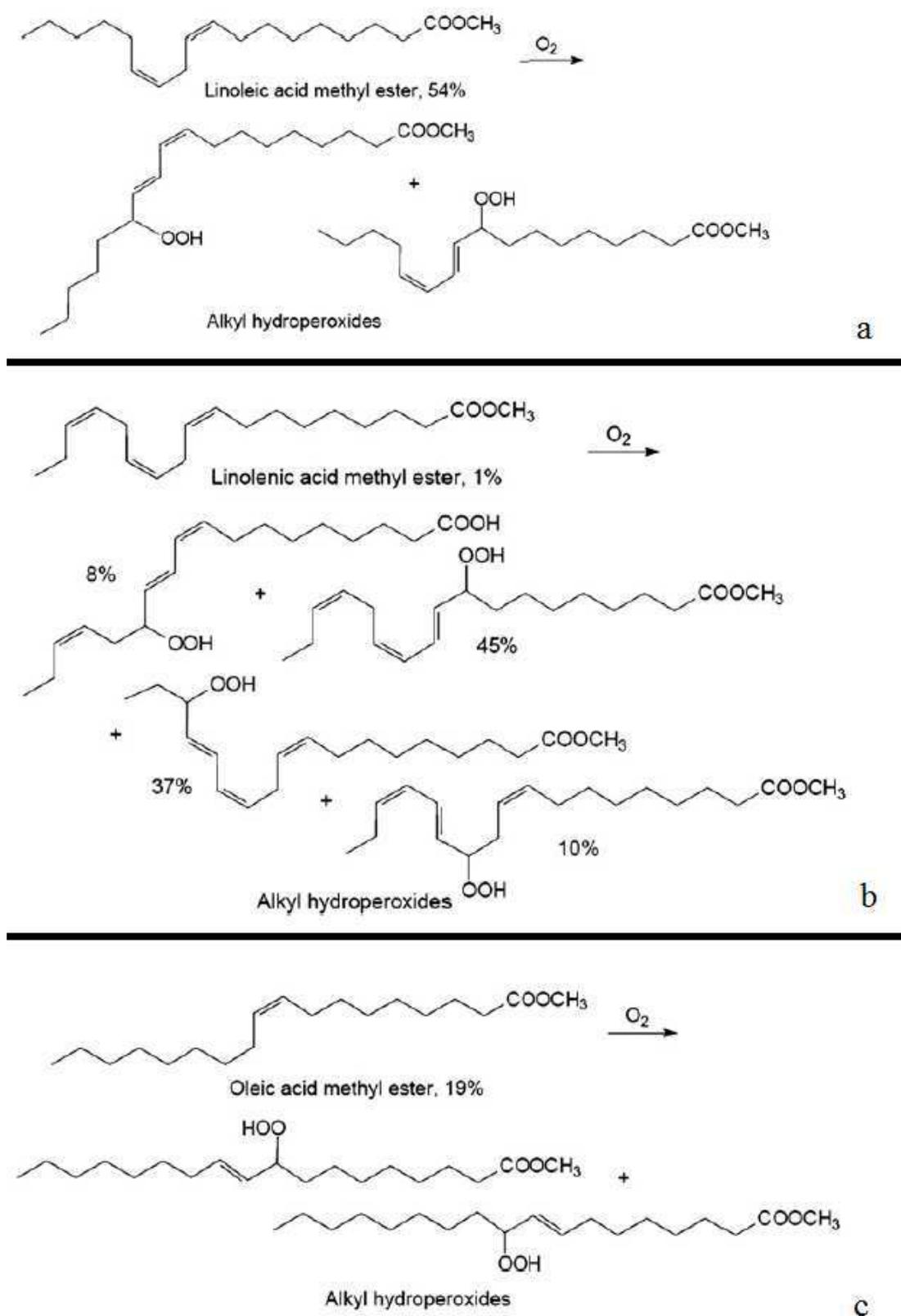


Figura A - 1 - Compostos resultantes da reação do ácido graxos do FAME com  $O_2$ .

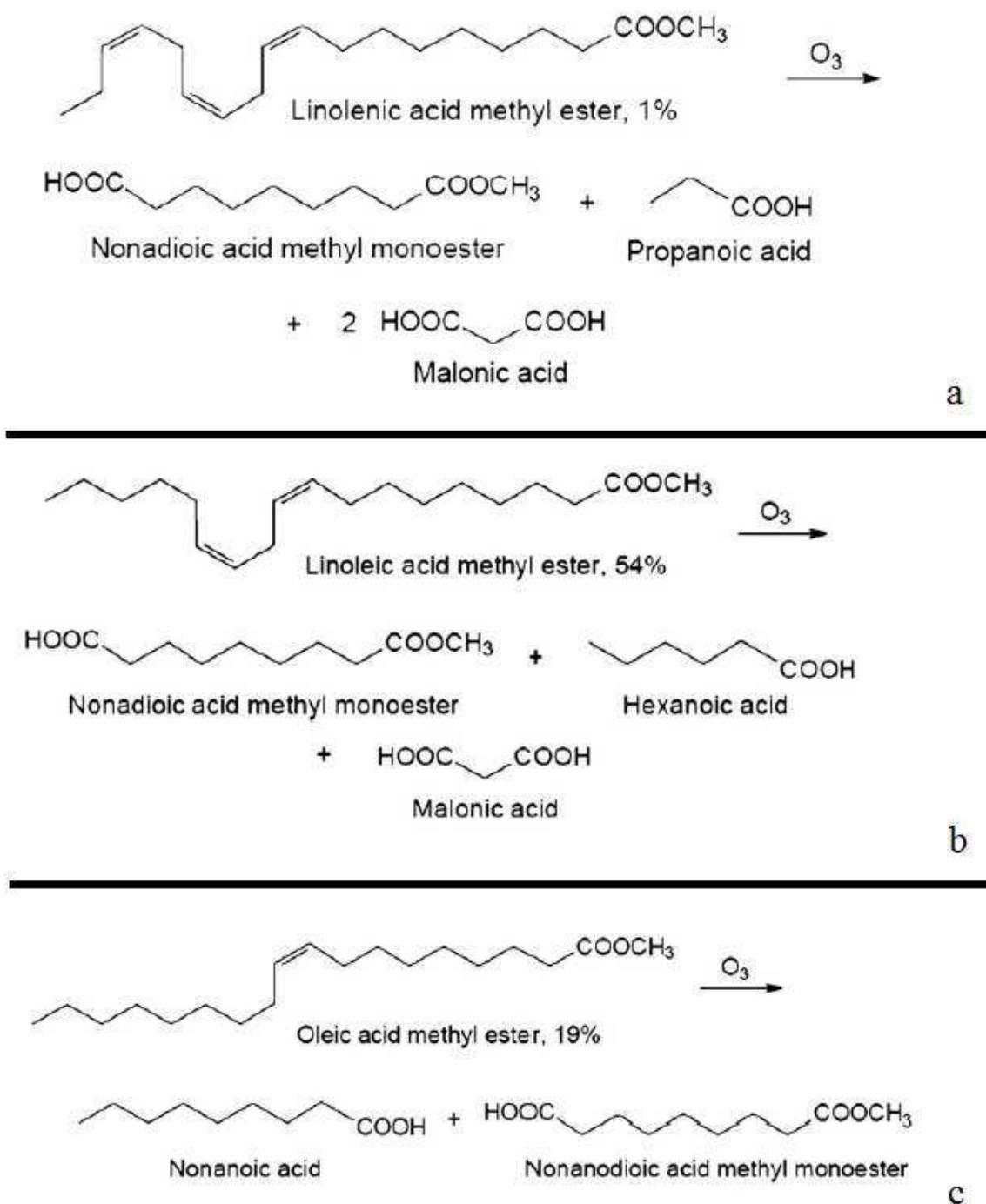


Figura A - 2 - Compostos resultantes da reação entre biodiesel e ozônio.

## Referências

- [1] M. M. Werneck, *Transdutores e Interfaces*, 1st ed. LTC, 1996.
- [2] G. Knothe, J. Krahl, and J. Van Gerpen, *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, 2005.
- [3] M. A. R. Melo, "Monitoramento da Estabilidade Oxidativa no Armazenamento de Biodiesel Metílico de Soja/Mamona e Blendas em Recipientes de Vidro," UFPB, 2009.
- [4] "BiodieselBR," 2012. [Online]. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/>. [Acesso: 25-Jul-2012].
- [5] E. J. de S. Parente, *Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado*, 1 ed. Fortaleza: Editora Tecbio, 2003.
- [6] Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, "Biodiesel: O Novo Combustível do Brasil." Governo Federal, 2004.
- [7] H. D. Lightfoot, "Future world energy constraints and the directions for solutions." 2004.
- [8] C. D. Bannister, C. J. Chuck, M. Bounds, and J. G. Hawley, "Oxidative stability of biodiesel fuel," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part D Journal of Automobile Engineering*, vol. 80, no. 10, pp. 1047-1048, 2011.
- [9] ANP, *Resolução ANP Número 7/2008*. 2008.
- [10] H. Prankl and H. Schindlbauer, "Oxidation Stability of Fatty Acid Methyl Esters," in *10th European Conference on Biomass for Energy and Industry*, 1998.
- [11] H. N. Cunha et al., "The interaction of ozone with bio-fuel, revealed by electrical conduction and infrared spectroscopy," *Fuel Processing Technology*, vol. 92, no. 11, pp. 2160-2168, 2011.
- [12] E. Cavalcanti, C. R. Tomachuk, F. D. V. L. Araújo, O. Ferraz, and L. G. C. Marques, "Controle da Estabilidade Oxidativa de Biodiesel de Soja através de Mistura de Aditivos antioxidantes," in *II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia Biodiesel*, 2007.
- [13] EN14112, "Fat and Oil Derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)." 2003.

- [14] A. Barreto, "Avaliação da Tendência à Biocorrosão e da Estabilidade à Oxidação de Biodiesel Metílico de Soja e Mistura B5 Análises Físico-Químicas," *Congresso de Biodiesel*, pp. 201-206, 2005.
- [15] N. C. O. Cetc and A. Tremblay, "Study of the Rancimat Test Method in Measuring the Oxidation Stability of Biodiesel Ester and Blends," no. November, 2006.
- [16] C. C. Garcia et al., "Estudo comparativo da estabilidade oxidativa de diferentes biodiesel por termogravimetria (TG) e teste rancimat," in *Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*, 2006, pp. 263-267.
- [17] B. R. Moser, "Comparative Oxidative Stability of Fatty Acid Alkyl Esters by Accelerated Methods," *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 86, no. 7, pp. 699-706, 2009.
- [18] C. P. Tan, Y. B. Che Man, J. Selamat, and M. S. A. Yusoff, "Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods," *Food Chemistry*, vol. 76, no. 3, pp. 385-389, 2002.
- [19] J. Velasco, M. L. Andersen, and L. H. Skibsted, "Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry," *Food Chemistry*, vol. 85, no. 4, pp. 623-632, 2004.
- [20] F. Lacoste and L. Lagardere, "Quality parameters evolution during biodiesel oxidation using Rancimat test," *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 105, no. 2001, pp. 149-155, 2003.
- [21] H. do N. Cunha, E. U. K. Melcher, W. R. Vasconcelos Neto, F. L. A. J. Silva, and F. H. Neff, "Determinação da estabilidade oxidativa de óleos e combustíveis utilizando oxidação acelerada com Ozônio (Patente PI1002057 - Número de depósito)," 2011.
- [22] L. Lépine, D. Lessard-Déziel, M. Bélec, C. Guddemi, and D. N. Nguyen, "Using Ozone Measurements to Diagnose Partial Discharge in Generators," *Hydro Review*, vol. 27, no. 7, Canada, 2008.
- [23] P. V. Chiattonne, L. M. Torres, and R. C. Zambiasi, "Aplicação do ozônio na indústria de alimentos," *Alimentos e Nutrição*, vol. 19, no. 3, pp. 341-349, 2008.
- [24] A. Ornelas, "Uso de Ozônio no tratamento de efluentes," PUC-PR.

- [25] E. Almeida, M. R. Assalin, M. A. Rosa, and N. Durán, "Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio," *Química Nova*, vol. 27, no. 5, pp. 818-824, 2004.
- [26] S. Korenev and I. Korenev, "Compact pulsed ozone generator," in *Power Modulator Symposium 2004 and 2004 High Voltage Workshop Conference Record of the TwentySixth International*, 2004, pp. 352-355.
- [27] Jae Seok Park et al., "Development of small and efficient ozone generators using corona discharge," in *The Fifth Russian-Korean International Symposium on Science and Technology, 2001. KORUS '01. Proceedings.*, 2001, pp. 282-284.
- [28] M. Facta, S. Member, S. Member, and Z. B. Buntat, "The development of ozone generation with low power consumption," *Innovative Technologies in Intelligent Systems and Industrial Applications CITISIA 2009*, no. Julho, pp. 440-445, 2009.
- [29] J. P. Bonaldo and J. A. Pomilio, "Control Strategies for High Frequency Voltage Source Converter for Ozone Generation," pp. 754-760, 2010.
- [30] W. J. M. Samaranayake et al., *Ozone production using pulsed dielectric barrier discharge in oxygen*, vol. 7, no. 2. 2000, pp. 849-854.
- [31] T. Namihira, K. Shinozaki, S. Katsuki, R. Hackam, H. Akiyama, and T. Sakugawa, "Characteristics of ozonizer using pulsed power," in *Pulsed Power Plasma Science 2001 PPPS2001 Digest of Technical Papers*, 2001, vol. 2, pp. 1090- 1093 vol.2.
- [32] A. Suksri, K. Karnchanalekha, K. Tonmitra, and P. Apiratikul, "A comparative study on suitable high voltage sources for ozone generation," *2009 6th International Conference on Electrical Engineering Electronics Computer Telecommunications and Information Technology*, vol. 1, pp. 296-299, 2009.
- [33] Yanzhou Sun and Feng Zhang, "Investigation of influencing factors in ozone generation using dielectric barrier discharge," in *IEEE 9th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials. ICPADM 2009*, 2009, pp. 614-617.
- [34] N. S. Nise, *Control Systems Engineering*, vol. 34, no. 8. Wiley, 2004.
- [35] W. J. M. Samaranayake, R. Hackam, and H. Akiyama, "Ozone Synthesis in Oxygen Using a Pulsed Discharge," in *Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing & Coil Winding Conference*, 2001, pp. 449-452.
- [36] W. J. M. Samaranayake, Y. Miyahara, T. Namihira, S. Katsuki, R. Hackam, and H. Akiyama, "Ozone Production by Pulsed Power in Dry

- Air,” in *12th IEEE International Pulsed Power Conference*, 1999, pp. 1326-1329 .
- [37] B. A. F. Vitorino, F. H. Neff, E. U. K. Melcher, and A. M. N. Lima, “Determinação da Estabilidade Oxidativa de Biocombustíveis,” in *XIX Congresso Brasileiro de Automática CBA (No prelo)*, 2012.
- [38] D. E. Williams et al., “Development of Low-Cost Ozone and Nitrogen Dioxide Measurement Instruments Suitable for Use in An Air Quality Monitoring Network,” *35 Years of Chemical Sensors an Honorary Symposium for Professor Jiri Janatas 70th Birthday Celebration*, vol. 19, no. 6, pp. 251-254, 2009.
- [39] “Ozone Solutions.” [Online]. Disponível em: <http://www.ozonesolutions.com>. [Acesso: 01-Maio-2012].
- [40] G. Fine, L. Cavanagh, A. Afonja, and R. Binions, “Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors in Environmental Monitoring,” *Sensors (Peterborough)*, vol. 10, no. 6, pp. 5469-5502, 2010.
- [41] H. S. M. Oliveira, F. R. Silva, and G. S. Marinho, “Comparação de Resultados de Medições de Concentração de Ozônio na Coluna Atmosférica do Rio Grande do Norte.” UFRN, Natal, 2007.
- [42] Microchip, “Datasheet PIC16F877A.” .
- [43] Minebea Company, “Datasheet PM55L-048-NMB Stepper Motor.” .
- [44] T. O’Haver, “An Introduction to Signal Processing in Chemical Analysis,” 2012. [Online]. Disponível em: <http://terpconnect.umd.edu/~toh/spectrum/Differentiation.html>. [Accessed: 20-Abril-2012].
- [45] K. Kitamura and K. Hozumi, “Effect of savitzky—golay smoothing on second-derivative spectra,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 201, pp. 301-304, 1987.
- [46] G. A. Wood, “Data Smoothing and Differentiation Procedures in Biomechanics.,” *Exercise & Sport Sci. Rev.*, vol. 10, pp. 308-362, 1982.
- [47] A. Savitzky and M. J. E. Golay, “Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures,” *Analytical Chemistry*, vol. 36, no. 8, pp. 1627-1639, 1964.
- [48] R. W. Schafer, “What is a Savitzky-Golay Filter?,” *IEEE Signal Processing Magazine*, no. Julho, pp. 111-117, 2011.