



Universidade Federal de Campina Grande - UFCG  
Centro de Engenharia Elétrica e Informática - CEEI  
Unidade Acadêmica de Engenharia Elétrica – DEE



## Trabalho de Conclusão de Curso

Desenvolvimento da plataforma eletrônica para determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel utilizando o método de oxidação acelerada com ozônio.

Fagner Luiz Avelino de Jesus Silva

Orientador: Prof. Dr. Marcos Ricardo Alcântara Morais

Campina Grande – PB

Setembro de 2010



Universidade Federal de Campina Grande - UFCG  
Centro de Engenharia Elétrica e Informática - CEEI  
Unidade Acadêmica de Engenharia Elétrica – DEE



Relatório do Trabalho de conclusão de curso (TCC) realizado no LINCS –  
Laboratório para Integração de Circuitos e Sistemas, sob orientação do  
Professor Doutor Marcos Ricardo Alcântara Moraes, como pré-requisito para  
a obtenção do título de Engenheiro Eletricista com ênfase em Eletrônica pela  
Universidade Federal de Campina Grande

Fagner Luiz Avelino de Jesus Silva

Campina Grande – PB, Setembro DE 2010



Universidade Federal de Campina Grande - UFCG  
Centro de Engenharia Elétrica e Informática - CEEI  
Unidade Acadêmica de Engenharia Elétrica – DEE



Desenvolvimento da plataforma eletrônica para determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel utilizando o método de oxidação acelerada com ozônio

Relatório do trabalho de conclusão de curso aceito em \_\_/\_\_/2010

Banca examinadora composta pelos professores:

---

Prof. Dr. Marcos Ricardo Alcântara Moraes

---

Campina Grande – PB

Setembro de 2010

## Conteúdo

Agradecimentos .....	4
Introdução .....	5
Objetivos.....	5
A invenção .....	5
Introdução Teórica.....	7
Protótipo .....	10
Resultados.....	15
Conclusão .....	19
Bibliografia.....	20

## Agradecimentos

Agradeço especialmente a minha família que foi minha fortaleza, minha motivação e minha força, especialmente minha esposa Vanessa de Mendonça Alves Silva e meus pais Joel Avelino da Silva e Deonice Rosa de Jesus Silva sem eles nada disso seria possível.

Aos meus Sogros Gilberto Gino Alves e Maria do Socorro de Mendonça Alves que me deram muita força e muito apoio.

Aos professores do curso que demonstram grande empenho na formação de todos os alunos, em especial aos professores Elmar Uwe Kurt Melcher e Franz Helmut Neff que contribuíram muito na minha formação e ao professor Marcos Ricardo de Alcântara Moraes que me deu um importante apoio nas etapas finais do curso

Aos meus amigos e companheiros de curso, que lutaram junto comigo essa batalha épica para a conclusão do curso e sem eles tudo ficaria mais difícil. Em especial para Gustavo Paiva Guedes e Miguel Augusto de Sousa Falcão.

E aos outros inventores da patente que também gerou esse trabalho de conclusão de curso, são eles: Wilson Rosas de Vasconcelos Neto, Henrique do Nascimento Cunha e Profº Fraz Helmut Neff, integrantes ora do CETENE – Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, em um de seus laboratórios, o LINCS – Laboratório de Integração de Circuitos e Sistemas, unidade de Campina Grande.

Dedico este trabalho ao meu Filho Pedro Avelino de Mendonça Silva, para quem se destina todo o meu esforço e minha dedicação em tudo que faço.

## **Introdução**

Este trabalho apresenta uma plataforma de determinação da estabilidade oxidativa de óleos e combustíveis (em especial o biodiesel) utilizando o método de oxidação acelerada com ozônio.

O biodiesel é definido quimicamente como sendo mono ou di-álquil ésteres de óleo vegetal ou gordura animal, obtido geralmente pela reação dos triacilglicerídeos, constituintes destas matérias-primas, com metanol ou etanol, na presença de base forte. A reação é conhecida como transesterificação<sup>1</sup>.

## **Objetivos**

O objetivo do trabalho é apresentar uma alternativa de medição da estabilidade oxidativa de óleos, em especial de biocombustíveis.

## **A invenção**

O uso mais comum deste tipo de biocombustível é a substituição de combustíveis fósseis em motores a diesel. Há, entretanto um problema na utilização de óleos de origem biológica neste tipo de motor. O aquecimento e os longos períodos de armazenamento podem levar à formação de compostos poliméricos, podendo causar efeitos de entupimento nas bombas de injeção e válvulas<sup>2</sup>.

Um aspecto importante para a qualidade do biocombustível é a estabilidade do armazenamento. Derivados de óleos vegetais geralmente deterioram, em decorrência de reações hidrolíticas e oxidativas, onde a quantidade de ligações insaturadas influi na vulnerabilidade à polimerização térmica e/ou oxidativa. O resultado é a formação de subprodutos insolúveis que tendem a se depositar no sistema de injeção de combustível e, portanto, degrada seriamente a eficiência do motor. Existem alguns antioxidantes naturais, tais como tocoferols, que reduzem a degradação de biocombustíveis, mas

necessitam de grandes variações de concentração para diferentes meios de armazenamento<sup>3</sup>.

Um parâmetro crítico para a alta qualidade tanto de biodiesel quanto de outros tipos de óleos é, portanto, o armazenamento e a estabilidade oxidativa. Ou seja, o quanto um determinado óleo é resistente à processos que levam à sua oxidação.

O processo padrão para a determinação de estabilidade oxidativa é o processo conhecido como “Rancimat” e é definido pela norma EN 14112 do *European Committee for Standards (CEN)*<sup>4</sup>. O mesmo método pode ser encontrado no padrão ISO 6886. O princípio deste processo pode ser descrito da seguinte forma:

O óleo a ser analisado é elevado a uma temperatura de 110°C. Um fluxo de ar é bombeado através da amostra de biodiesel. Os vapores provenientes da amostra aquecida, juntamente com o ar bombeado são passados para uma ampola, que contém água desmineralizada ou destilada e um eletrodo para medição de condutividade. Este eletrodo é conectado a um instrumento de medida e gravação. Este instrumento indica o período de indução quando a curva da condutividade em função do tempo começa a crescer rapidamente. Este crescimento acelerado é resultado da dissociação de ácidos carboxílicos voláteis produzidos durante a oxidação e absorvidos pela água<sup>3</sup>.

Um dos maiores problemas da abordagem proposta pela norma EN 14112 são os longos períodos de indução. Uma amostra de óleo pode ter períodos de indução de várias horas a alguns dias. Outro problema é o alto custo do método, que exige vários dispositivos de alto valor comercial. Algumas companhias, como a Metrohm® vendem a solução completa do método de estabilidade oxidativa a um alto valor, cerca de R\$ 50.000,00, considerando que o dispositivo é importado.

Foram encontradas outras patentes, propostas para resolver tais problemas. Porém, nenhuma delas utilizando os métodos ora descritos. São elas: US005339254, US006127185, US5239258, US2008022757, US2008090296, PI0405424-5, PI0701340-0.

A abordagem da solução proposta é a utilização de ozônio para oxidar rapidamente o óleo, a fim de que se possa medir a sua estabilidade oxidativa.

## Introdução Teórica

### *Ozônio*

O ozônio ( $O_3$ ), é um gás à temperatura ambiente, instável, altamente reativo e oxidante, diamagnético. O gás liquefaz à temperatura de  $-112^\circ C$ , possui ponto de congelamento a  $-251,4^\circ C$ , é uma variedade alotrópica do elemento oxigênio (O), formada por três átomos deste elemento, unidos por ligações simples e duplas, sendo um híbrido de ressonância com comprimento médio de ligação de  $0,128\text{ nm}$ , possui coloração azul-pálida, atingindo coloração azul-escura quando transita para o estado líquido. Ele está presente em pequenas concentrações naturalmente na estratosfera (parte de atmosfera que abrange aproximadamente dos 15 até 50 quilômetros de altura). Uma notável característica deste gás é sua capacidade de absorver luz Ultravioleta solar na faixa de  $220\text{-}320\text{nm}$  e de causar oxidação, essas características são aqui utilizadas tanto para realizar a oxidação acelerada do Biodiesel tanto para verificar a existência e a concentração desse gás<sup>2</sup>. A característica de oxidação reduz drasticamente os períodos de indução e elimina a necessidade de aquecer o óleo, como nas atuais técnicas utilizadas na indústria. O ozônio é largamente utilizado na indústria química como um oxidante e utilizado mundialmente em centros de tratamento de água como um desinfetante, particularmente para evitar o uso de gás cloro. A geração de ozônio representa o primeiro passo para a realização de um teste acelerado de qualidade de biocombustível. Dentre as alternativas existentes para a geração de ozônio, foi escolhida a que utiliza descarga de barreira dielétrica. Esta solução apresenta maior facilidade de construção, manutenção, instalação e custo reduzido.

### *Descarga de barreira dielétrica*

Descarga por barreira dielétrica pode ser usada para produzir um grande volume de plasma não-térmico à pressão atmosférica. Tais plasmas são fontes de espécies altamente reativas como o ozônio e utilizados na oxidação de compostos orgânicos voláteis. Estas descargas têm demonstrado um grande potencial em aplicações industriais de larga escala, pois realizadas à pressão atmosférica, apresentam baixos custos de operação e manutenção, devido à ausência de sistemas de vácuo. Além disso, a presença

de um dielétrico na abertura da descarga permite operar em altas tensões alternadas, sem a ocorrência de arcos, tal fato é conseqüência do acúmulo de cargas na superfície do dielétrico, originando dessa forma, um campo elétrico contrário ao estabelecimento da descarga em arco. Contrariamente à situação onde ocorre a descarga em arco, onde toda a energia se concentra num volume muito restrito, na configuração utilizada, a energia é transferida na forma de micro-descargas, distribuídas ao longo do volume inteiro do sistema. Este aspecto é extremamente atraente.

O ozônio ao ser gerado é bombeado dentro de um recipiente contendo o óleo a ser analisado. O óleo do recipiente é bombeado, utilizando-se uma bomba peristáltica, através de uma célula microfluídica, que funciona como um sensor de condutividade. Após determinado período, a ação do ozônio leva à formação de compostos ácidos que elevam a condutividade do óleo. Em determinado momento, analogamente ao Rancimat, a curva de condutividade em relação ao tempo aumenta rapidamente. Utilizando-se um aparelho de medição de condutividade, é possível registrar esse período e utilizá-lo como um parâmetro para determinação de estabilidade oxidativa.

### *Multivibrador astável*

Um multivibrador astável é um circuito eletrônico que tem dois estados, mas nenhum dos dois é estável. O circuito, portanto se comporta como um oscilador. O tempo gasto em cada estado é controlado pela carga ou descarga de um capacitor através de um resistor.

Existem vários tipos de multivibradores astáveis. Alguns são implementados através de portas lógicas NOR enquanto outros são implementados por circuitos de temporização dedicados como o CI 555.

O 555 é um circuito integrado utilizado em uma variedade de aplicações como temporizador ou multivibrador. O CI foi projetado por Hans R. Camenzind em 1970 e comercializado em 1971 pela Signetics. Este componente continua em pleno uso, graças a sua simplicidade de uso, baixo preço e boa estabilidade.

O temporizador 555 é um dos mais populares e versáteis circuitos integrados jamais produzidos. É composto por 23 transistores, 2 diodos e 16 resistores num chip de silício em um encapsulamento duplo em linha (DIP) de 8 pinos.

O 555 tem três modos de operação:

Modo monoestável: nesta configuração, o CI 555 funciona como um disparador. Suas aplicações incluem temporizadores, detector de pulso, chaves imunes a ruído, interruptores de toque, etc.

Modo astável: o CI 555 opera como um oscilador. Os usos incluem pisca-pisca de LED, geradores de pulso, relógios, geradores de tom, alarmes de segurança, etc.

Modo biestável: o CI 555 pode operar como um flip-flop, se o pino DIS não for conectado e se não for utilizado capacitor. As aplicações incluem interruptores imunes a ruído, etc.

Curiosidade: o nome "555" foi adotado em alusão ao fato de que existe uma rede interna (divisor de tensão) de três resistores de  $5k\Omega$  que servem de referência de tensão para os comparadores do circuito integrado.

## Protótipo

A seguir, a plataforma passará a ser descrita com referência aos desenhos apensos, nos quais:

### *Diagrama de Blocos do gerador de ozônio*

A figura 1 ilustra um esquema em blocos de um aparelho gerador de ozônio;

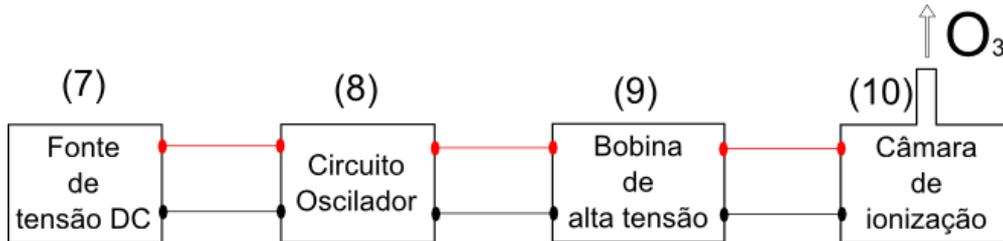


Figura 1: Diagrama de blocos

O protótipo conta com uma fonte de tensão DC (7), que provê a tensão de entrada para o oscilador. O circuito oscilador (8), converte a tensão DC de entrada em um trem de pulso com frequência de aproximada de 900Hz. O transformador de alta tensão (9) fornece pulsos de alta tensão da ordem de 30KV. A câmara ionizante plana (10), projetada de acordo com a figura 2, é localizada no centro, e conectada via um cabo de alta tensão ao transformador de alta tensão.

### *Câmara de ionização*

A figura 2 representa a câmara de ionização onde o plasma é gerado para realizar a quebra da molécula de oxigênio para a conversão em ozônio;

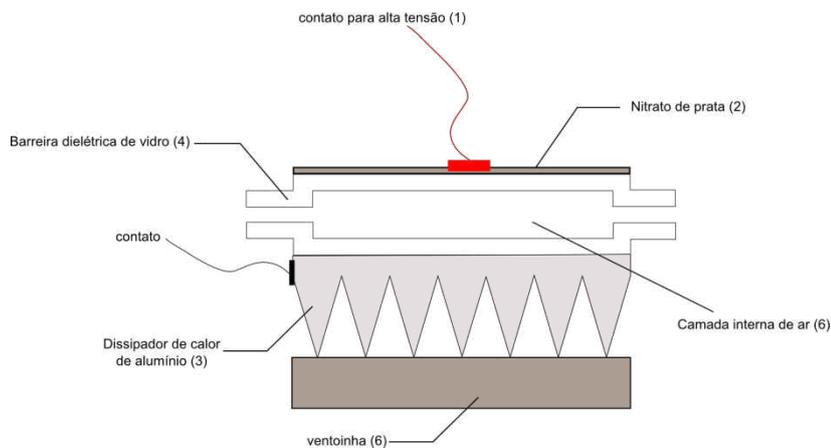


Figura 2: Câmara de Ionização

Na câmara de ionização é onde o plasma é gerado e mantido entre dois eletrodos. A câmara onde é gerado o ozônio pode apresentar formas cilíndricas ou planares. A

forma que foi utilizada é planar. O contato (1) sobre o qual é aplicada a alta tensão é feito de uma fina camada de nitrato de prata (2). Um dissipador de calor feito de alumínio (3) é o outro eletrodo que é aterrado. A barreira dielétrica (4) é feita de vidro contendo uma camada interna vazia (5) com espessura aproximada de 1 mm, onde o gás (oxigênio ou ar ambiente) a ser transformado em ozônio será bombeado. Faz parte, também da câmara de ionização, uma ventoinha (6) de tamanho adequado e alimentada com 12 volts, que é utilizada para resfriar o conjunto.

### Oscilador

A figura 3 ilustra o esquemático do circuito oscilador, necessário para a excitação da câmara de ionização;

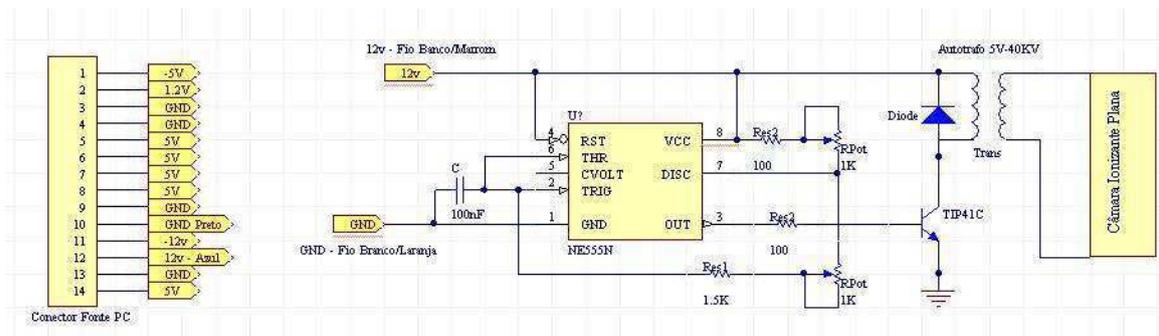


Figura 3: Circuito oscilador

O sistema necessita de uma tensão de 12Vdc proveniente da fonte sobre o qual o aparato é montado. O circuito de oscilação é composto de maneira tal a produzir uma frequência base de 900Hz, para a variação desta utiliza-se potenciômetros que tornam ajustáveis tanto a frequência de saída como a relação cíclica do sinal de saída. O transistor de potência TIP41C recebe este sinal trem de pulsos e chaveia uma corrente maior que será usada na excitação do transformador que gera alta tensão. Este é responsável pela criação do plasma dentro da câmara que gera o ozônio.

## Célula Micro fluídica

As figuras 4 e 5 ilustram a célula micro fluídica, que funciona como um sensor para a medição da condutividade elétrica do fluido que o percorre;

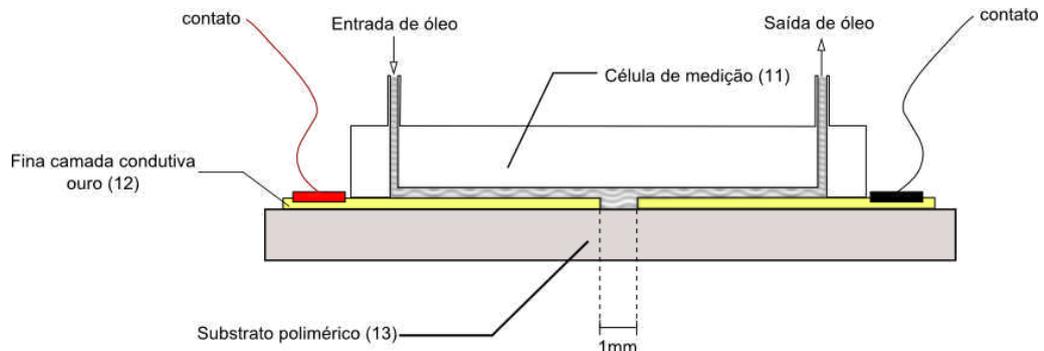


Figura 4: célula micro fluídica (Corte lateral)

A figura 4 representa um corte lateral da célula de medição para visualização do fluxo de óleo na célula.

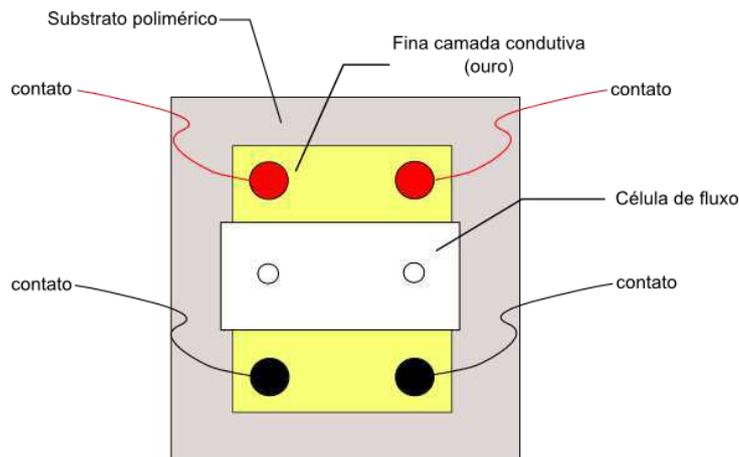


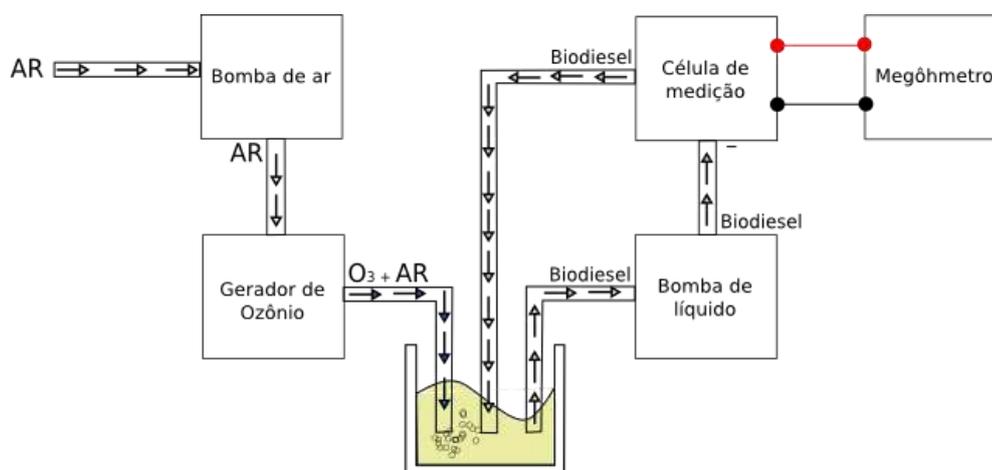
Figura 5: Célula (Visão superior)

Na figura 5, é apresentada uma visão superior da mesma célula. A fim de determinar o grau de degradação do óleo no tempo, é medida a condutividade elétrica durante a oxidação. Para tanto, foi construída uma célula micro fluídica de medição (11) composta de 2 eletrodos feitos de uma fina camada de ouro (12) e depositados sobre um substrato polimérico (13). Entre os eletrodos há um espaço vazio de cerca de 1mm para circulação do líquido a ser analisado. Uma bomba de líquidos é empregada para fazer o

óleo fluir dentro deste espaço. Dois pares de fios são conectados aos eletrodos e ligados a um megômetro onde é realizada a medição da condutividade elétrica.

### *Diagrama de blocos completo*

Na figura 6 é representada uma vista esquematizada em blocos, ilustrando o uso da metodologia de medição de estabilidade oxidativa;



**Figura 6: Diagrama de Blocos**

Outra bomba de ar é utilizada para bombear gás dentro do reservatório do óleo a ser analisado. Em um primeiro momento, é borbulhado ar no óleo. Assim que a curva de condutividade em função do tempo estabiliza, começa-se a borbulhar ozônio produzido pelo gerador. Utilizando uma bomba peristáltica de líquidos, faz-se fluir o óleo pela célula de medição. Neste processo o aparelho de medição está capturando a condutividade do óleo que circula através da célula. Esta condutividade varia na medida em que o ozônio degrada o óleo.

### *Condições para realização do Experimento*

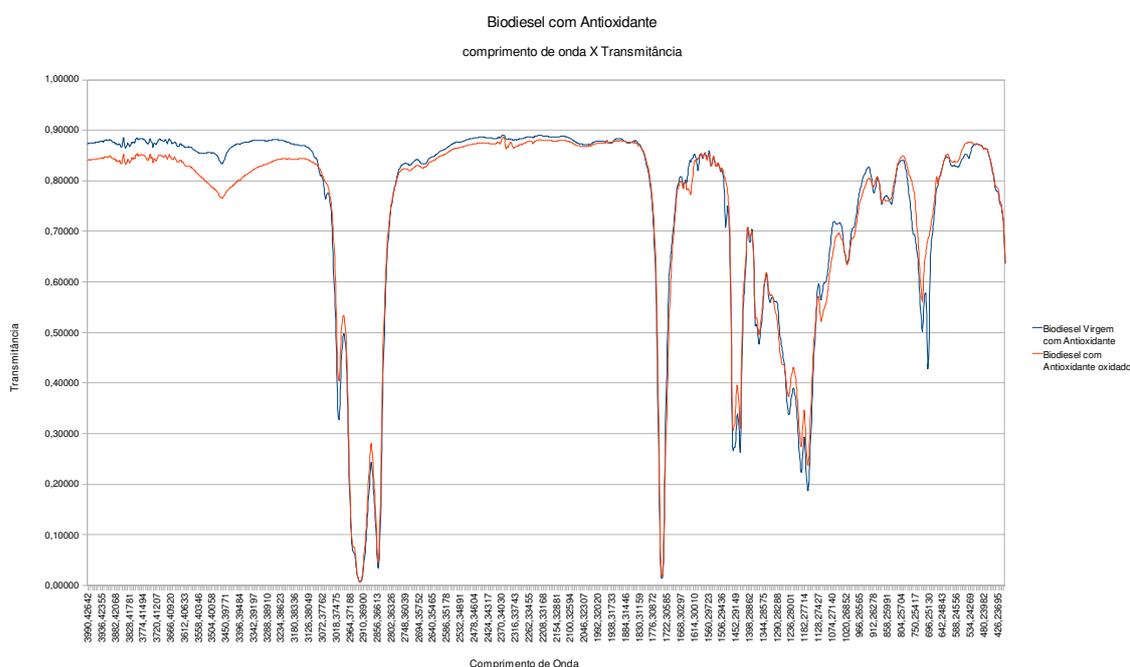
Utilizando-se o aparato apresentado (de acordo com a figura 6), pode-se então realizar o procedimento de determinação de estabilidade oxidativa da seguinte forma:

- A sala onde o aparato está localizado deve ser climatizada e não deve ultrapassar 25°C.

- O operador do aparelho coleta uma amostra de biodiesel de aproximadamente  $3\text{cm}^3$  e a coloca em um recipiente.
- Neste recipiente são colocados os tubos de circulação do biodiesel como mostrado na figura 6.
- Neste momento, o aparato é ligado de forma que as bombas de ar e de líquido começam a funcionar, como também o gerador de ozônio e o aparelho medidor de condutividade.
- Utilizando como gás de entrada o ar ambiente, bombeia-se este gás para o gerador de ozônio.
- O gás de saída do gerador é formado por ozônio e ar ambiente. Este é borbulhado na amostra de biodiesel contida no recipiente.
- Ao mesmo tempo, o biodiesel é bombeado, utilizando-se a bomba de líquido, através da célula micro fluídica de medição.
- O aparelho de medição de condutividade ligado à célula registra a condutividade do biodiesel que circula pela célula. Esta medição é feita a cada 5 segundos para que se possa construir um gráfico da variação da condutividade no tempo.
- Ao observar-se um crescimento abrupto da curva de condutividade no tempo, o procedimento é encerrado e o período de indução é registrado.

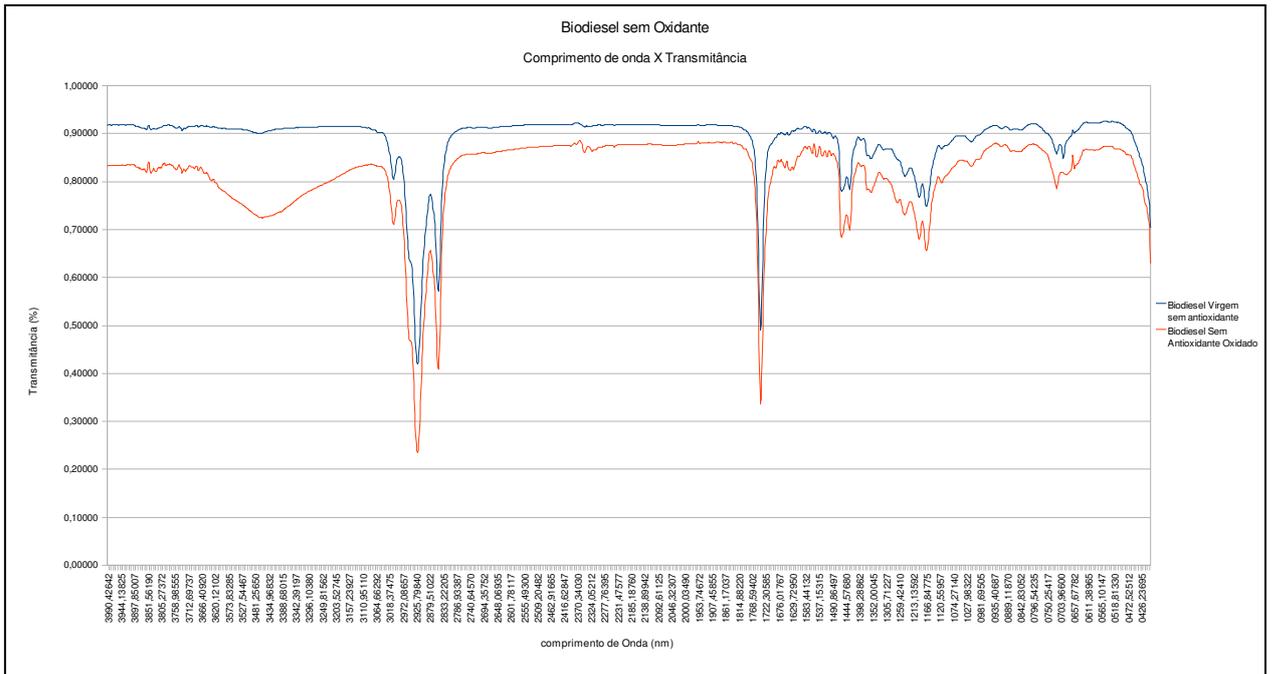
## Resultados

Usando como plataforma de testes o espectrofotômetro e levando em consideração a capacidade de absorção de luz ultravioleta, colocamos em testes algumas amostras oxidadas pelo método apresentado anteriormente e tivemos resultados muito expressivos, como podemos ver nos gráficos seguintes.



**Figura 7: Gráfico do comprimento de onda incidente versus transmitância para o biodiesel com antioxidante**

Podemos notar que a amostra com antioxidante oxidada tem uma transmitância menor em muitos pontos, o que reflete a presença do ozônio diluído na solução.



**Figura 8: Gráfico da transmittância versus comprimento de onda para o biodiesel sem antioxidante**

No teste da amostra sem antioxidante a diferença entre, da amostra, sem oxidação e oxidada é muito maior, o que comprova mais uma vez a retenção de ozônio pela solução.

Agora teremos os resultados da variação de impedância, lida através de um megômetro, segue o procedimento:

Com o gerador de ozônio desligado traçamos um gráfico que mostra o comportamento elétrico do biodiesel na presença de ar. Podemos notar na primeira parte do gráfico o aumento da resistividade do Biodiesel quando é borbulhado dentro de recipiente apenas ar, procedimento que é continuado até que a concentração de moléculas de ar dentro do biodiesel se torne saturada, podemos notar esse ponto com a curva que o gráfico assume tendendo a uma estabilidade. Quando a solução atinge a estabilidade ligamos o gerador de ozônio, percebemos uma queda substancial e bastante acelerada da resistividade da concentração, o que nos mostra que o biodiesel está reagindo a comprovada presença de ozônio, o processo de oxidação da solução continua com o biodiesel perdendo cerca de 17MΩ de resistividade, quando a solução atinge o seu ponto de saturação e novamente se estabiliza, assumindo um valor nominal de

resistividade notadamente menor que o visto no início do ensaio. O ensaio descrito pode ser visto na figura 9 abaixo:

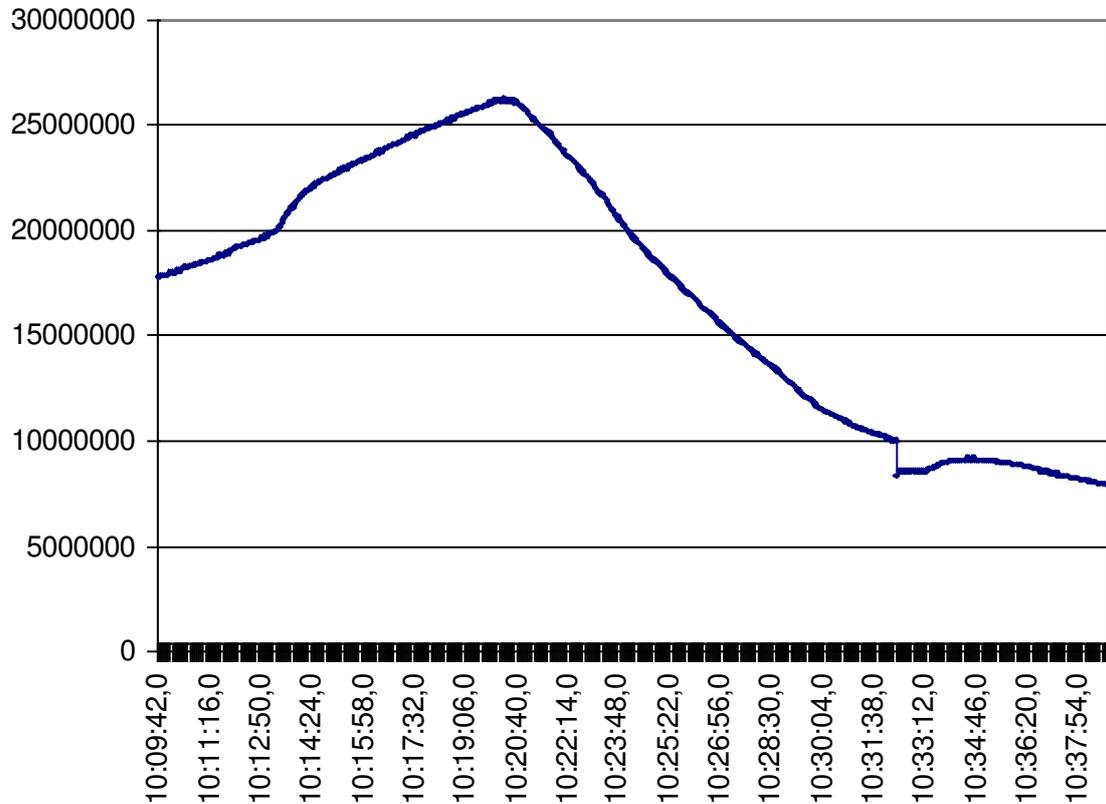


Figura 9: Gráfico da Resistividade da solução versus tempo de reação

Guardadas todas as orientações para a realização do experimento, temos gráficos com as leituras de impedâncias realizadas ao longo do tempo de cerca de 30min com intervalo entre as leituras de 2 segundos totalizando 30000 leituras.

Seguindo o mesmo procedimento já descrito, mas agora utilizando o diesel à base de petróleo, vemos que o gráfico se comporta de maneira muito diferente. Com o mesmo tempo de exposição, tanto ao ar como ao ozônio, a curva de resistividade se mostra muito mais estável, o que nos mostra que o diesel comum não Oxida com a mesma facilidade que o biodiesel.

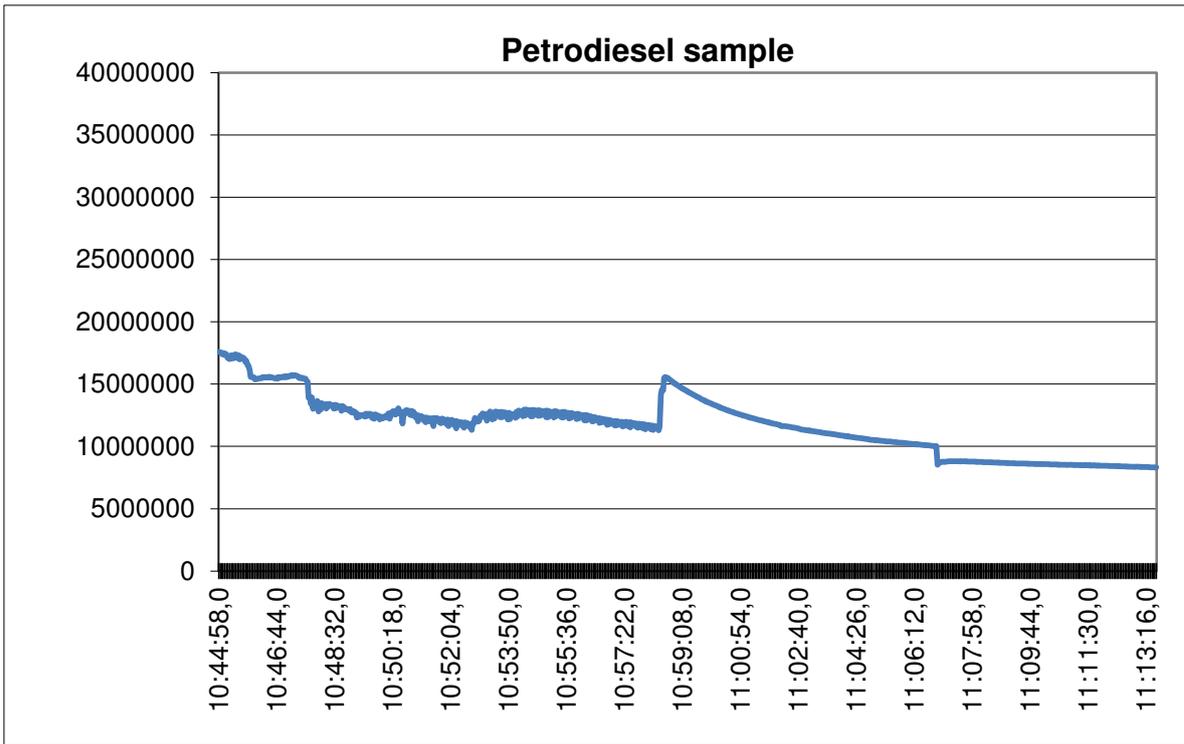


Figura 10: Gráfico da Resistividade do diesel de petróleo versus tempo de exposição

Agora com um gráfico comparativo, podemos perceber mais claramente a diferença nos resultados dos dois combustíveis utilizados nos testes.

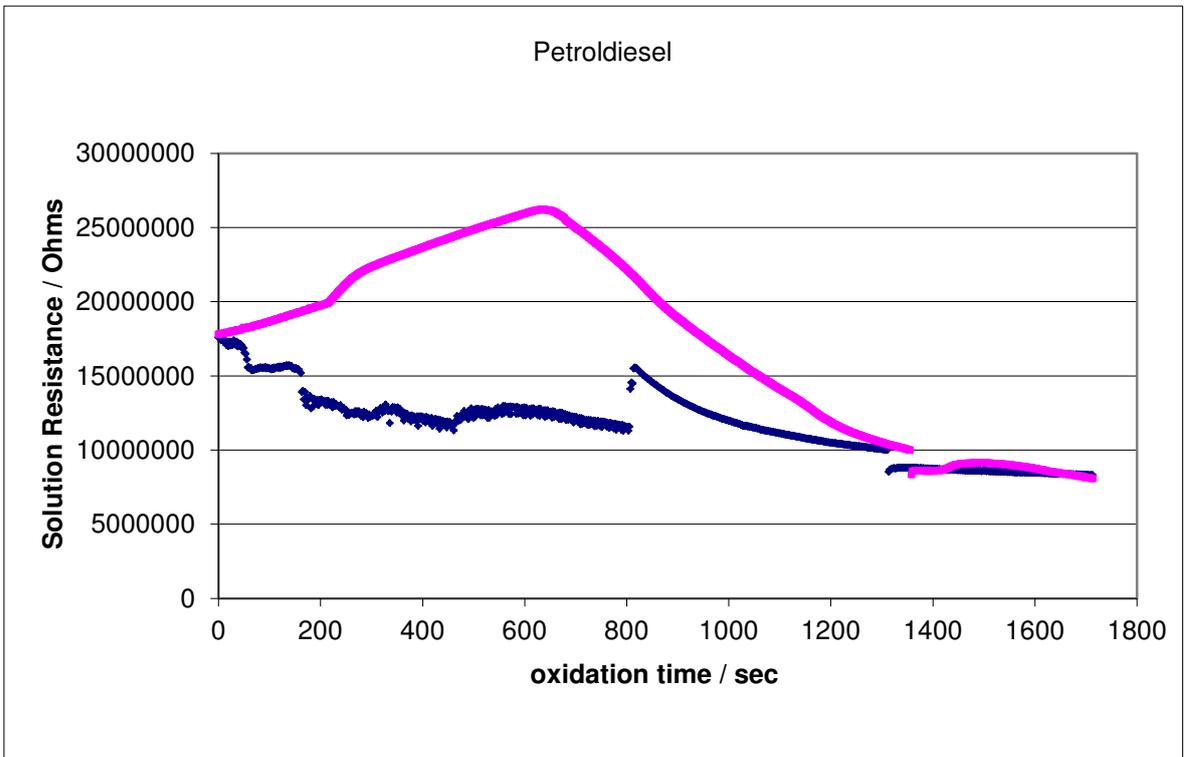


Figura 11: Comparativo da oxidação do diesel de petróleo e Biodiesel

## Conclusão

Neste trabalho foram desenvolvidas habilidades não só da área de Engenharia Elétrica, como também em outras áreas do conhecimento necessárias obtenção dos métodos e dos resultados encontrados, tais como: Química e Física molecular, química orgânica, entre outras. O que me levou a um aprofundamento de aplicação da engenharia como um todo muito interessante.

O “Método de Determinação da Estabilidade Oxidativa de óleos e combustíveis Utilizando Oxidação Acelerada com Ozônio” foi patenteado pelo CETENE, tendo sido depositado no dia 22 de junho de 2010.

## Bibliografia

<sup>1</sup>Gerpen, Jon Van. Biodiesel processing and production. Fuel Process Tech, 86, 1097-1107, 2005.

<sup>2</sup>Garcia, Carolina Castilho; Costa, Bill Jorge; Vechiatto, Wellington Wagner Dias; Zagonel, Giuliano Fernandes; Suchek, Elisa Maria; Antoniosi Filho, Nelson Roberto; Leles, Maria Inês Gonçalves. *Estudo Comparativo da Estabilidade Oxidativa de Diferentes Biodiesel por Termogravimetria (TG) e Teste Rancimat*. Laboratório de Métodos de extração e Separação – LAMES – Instituto de Química – Universidade Federal de Goiás – UFG. Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis – CERBIO – Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR.

<sup>3</sup> Cavalcanti, E. Estabilidade do Biodiesel e Misturas. Revista Biodieselbr, Ano 3, Nº 13, p. 71-73 , 2009.

<sup>4</sup> EN 14112:2000 Fat and Oil Derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), 2000.