

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Caracterização de biodiesel através de medidas de impedância acústica

AUTORES:

César Yutaka Ofuchi, Rafael José Daciuk, Geraldo Del Padre Trabaquini
Lúcia Valéria Ramos de Arruda e Flávio Neves-Jr

INSTITUIÇÃO:

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL ATRAVÉS DE MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ACÚSTICA

Abstract

This work studies the properties of mixtures of biodiesel with vegetable oil by means of ultrasound signals. The signal characteristics such as transit time, energy of the reflected signal and speed of sound are used to measure the mass concentration and density of the mixtures. A prototype of equipment is developed for real time acquisition and processing of ultrasound signal. The acquisition speed and storage capacity to data applications are compatible with chemical industry requirements. Some experiments are presented considering different mixtures of pre-processed vegetable oil with biodiesel. The measured ultrasonic parameters (acoustic impedance and time transit) are strongly modified by the composition of mixtures. From the results we can conclude that it is possible to characterize the transesterification reaction that transforms vegetable oil into biodiesel using ultrasonic parameters.

Introdução

Biodiesel é uma mistura de alquil-ésteres de ácidos graxos, produzidos a partir de uma reação de transesterificação catalítica básica de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta (Schuchardt, Serchel e Vargas, 1998). O grande interesse no biodiesel resulta do fato deste composto apresentar características físicas similares ao óleo diesel de petróleo, permitindo sua utilização em motores de compressão sem a necessidade de efetuar modificações nestes. Estudos recentes indicam que o uso de biodiesel pode reduzir consideravelmente a dependência do diesel fóssil, bem como melhorar aspectos ambientais com bom desempenho.

No entanto, as técnicas experimentais usadas na determinação da quantidade de ésteres produzida na reação de transesterificação são demoradas, o que as torna de difícil aplicação industrial no processo de conversão de biodiesel a partir de óleos vegetais (Knothe, 2001) - (Catharino et al., 2007). Além disso, a análise da composição do biodiesel obtido ao final do processo exige equipamentos caros e não portáteis, requerendo um operador especializado para sua utilização. Claramente, o desenvolvimento de uma técnica de caracterização e análise de biodiesel através de um equipamento que não apresente as limitações das técnicas tradicionais e que seja ainda capaz de fornecer resultados em tempo real é um tema de pesquisa relevante.

Neste contexto, técnicas de ultra-som vêm sendo aplicadas há mais de 50 anos, no monitoramento, controle e caracterização on-line de composição, estados de reações e misturas na indústria química. Dependendo das características do processo a ser monitorado, o sinal de ultra-som pode ser analisado tanto no domínio do tempo, quanto no domínio da frequência, ou através apenas da medida da atenuação do sinal transmitido. Com o uso de ultra-som, é possível relacionar alterações de identidades químicas de líquidos puros, de concentração de componentes em misturas, soluções ou dispersões, conversões de reações, e sob certas circunstâncias, a distribuição de partículas em líquidos (Daciuk, 2008).

Este artigo propõe o uso de medidas de impedância acústica para identificar a evolução da reação de conversão de óleo vegetal em biodiesel. Os parâmetros das ondas de ultra-som usados para calcular a impedância acústica são o tempo de trânsito da onda no meio e a energia do pulso refletido na interface da parede do aparato de testes com o líquido em análise. O tempo de trânsito está

relacionado com a velocidade do som na amostra e pode ser usado para obtê-la. A energia refletida está relacionada com o coeficiente de reflexão desta interface e, conseqüentemente, com a impedância acústica da amostra.

Metodologia

A onda ultra-sônica é gerada utilizando-se o efeito piezoelétrico, ou seja, aplica-se um sinal de tensão a um transdutor, formado por cerâmicas piezoelétricas, que sofre deformação mecânica gerando ondas que se propagam no meio adjacente ao transdutor. Estas ondas por sua vez são refletidas ao atingir objetos presentes no meio e retornam ao transdutor, que se deforma novamente e gera um sinal de tensão. Estas ondas podem ainda transitar através do material e atingir outro transdutor diferente do inicial, que pelo mesmo princípio piezoelétrico capta o sinal (Christensen, 1988). A onda ultra-sônica é uma onda mecânica, ou seja, propaga-se devido à vibração mecânica das partículas do meio. A impedância acústica representa a capacidade de um meio de se opor à movimentação de suas partículas devido às vibrações mecânicas provocadas pelas ondas sonoras (Olympus NDT, 2007) e depende das propriedades mecânicas deste, sendo uma característica de cada material.

Existem ainda dois outros importantes parâmetros que caracterizam uma onda de ultra-som, a pressão e a intensidade acústica. A pressão acústica é efetivamente a maior pressão exercida sobre uma partícula (em Pa ou N/m²) quando esta é afetada pela onda. A intensidade sonora fornece uma representação da potência que a onda carrega, uma vez que seu valor corresponde à potência que passa por uma unidade de área perpendicular à direção de propagação da onda ultra-sônica (em W/m²) (Christensen, 1988). Esses parâmetros são utilizados a seguir para caracterizar misturas de óleo vegetal/biodiesel a partir de experimentos e da metodologia proposta a seguir.

Método para a medição da impedância acústica

Para a avaliação da impedância acústica da amostra contida em um recipiente de aço, foi utilizada a energia do terceiro eco, que consiste do sinal de ultra-som refletido três vezes na interface parede/líquido. Este sinal foi selecionado por apresentar maior imunidade a ruídos do que os dois primeiros ecos. De acordo com o desenvolvimento matemático proposto em (Daciuk, 2008), a pressão acústica do terceiro eco refletido na interface aço/amostra, p_{f3} é dada por:

$$p_{f3} = R_x p_{o3} e^{-2\alpha d} = R_x^3 R_t^2 p_o e^{-6\alpha d} \quad (1)$$

onde R_x é o coeficiente de reflexão da interface aço/amostra, p_{o3} é a pressão acústica que atinge a interface aço/amostra, R_t é o coeficiente de reflexão da interface aço/transdutor, p_o a pressão acústica do sinal que parte da interface aço/transdutor, α é o coeficiente de atenuação da onda ultra-sônica no meio e d é a espessura da parede de aço. Para experimentos realizados em um mesmo dia e sob mesmas condições, os parâmetros R_t , p_o , d e α são considerados constantes. Com isto, observa-se que a pressão acústica do sinal que representa o terceiro eco proveniente da interface aço/amostra depende apenas do coeficiente de reflexão R_x , o qual é dado pela equação abaixo, considerando-se a incidência normal da onda de ultra-som na interface aço/amostra.

$$R_x = \frac{Z_{am} - Z_{aço}}{Z_{am} + Z_{aço}} \quad (2)$$

onde Z_{am} é a impedância acústica da amostra em análise, $Z_{aço}$ é a impedância acústica do aço que compõe o aparato de testes. Substituindo (2) em (1), a relação da pressão acústica do terceiro eco com a impedância acústica da amostra é dada por:

$$p_{f3} = \left(\frac{Z_{am} - Z_{aço}}{Z_{am} + Z_{aço}} \right)^3 R_t^2 p_o e^{-6\alpha d} \quad (3)$$

A tensão gerada pelo transdutor receptor de ultrassom U_{f3} é proporcional à pressão acústica da onda incidente, levando a

$$U_{f3} = g_{33} l p_{f3} = \left(\frac{Z_{am} - Z_{aço}}{Z_{am} + Z_{aço}} \right)^3 g_{33} l R_t^2 p_o e^{-6\alpha d} \quad (4)$$

onde g_{33} é a constante de pressão piezoelétrica do material que compõe o oscilador do transdutor e l é a espessura do oscilador. Para minimizar a influência do ruído existente na medição da tensão gerada pelo transdutor receptor de ultra-som, optou-se por trabalhar com a energia do sinal recebido (Higuti, 2001). Considerando a resistência da carga constante no tempo (R), neste caso a impedância de entrada do circuito de aquisição, e a tensão U_{f3} dado por (4), a energia do sinal vale:

$$E = \int \left(\frac{U^2(t)}{R(t)} \right) dt = \frac{1}{R} \int (U_{f3})^2 dt = \frac{1}{R} \int \left(\left(\frac{Z_{am} - Z_{aço}}{Z_{am} + Z_{aço}} \right)^3 g_{33} dR_t^2 p_o e^{-6\alpha d} \right)^2 dt \quad (5)$$

$$\int (U_{f3})^2 dt = R_x^6 (g_{33} dR_t^2 e^{-6\alpha d})^2 \int p_o^2 dt$$

Como quase todos os termos da equação acima são constantes durante experimentos realizados em um mesmo dia, incluindo a integral de p_o ao quadrado no tempo, tem-se que a energia do sinal recebido é diretamente proporcional ao coeficiente de reflexão na interface aço/amostra elevado à sexta potência. Este é o único parâmetro da equação (5) que varia de acordo com as características físico-químicas da amostra em estudo, pois depende de sua impedância acústica, conforme equação (2). Agrupando os termos constantes, a equação simplifica-se para

$$\int (U_{f3})^2 dt = K R_x^6 \quad (6)$$

Em resumo, a integral do quadrado do sinal de tensão proveniente do transdutor receptor que representa o pulso de ultra-som pode ser utilizada como parâmetro relacionado à energia do pulso de ultra-som, uma vez que é diretamente proporcional a esta.

Método para a medição do tempo de trânsito

Sbalqueiro (2006) realiza um estudo com quatro métodos para medição de tempo de trânsito de ondas de ultra-som, o do Cruzamento por Zero, o da Correlação, o da Transformada de Hilbert e o da Fase do Sinal Analítico. Neste estudo é avaliada a exatidão de cada método frente a variáveis do mundo real, como taxa de amostragem e resolução do conversor A/D utilizado além do ruído presente no sinal adquirido. Dentre os métodos citados, os que apresentaram melhores resultados são os métodos da Transformada de Hilbert e da Fase do Sinal Analítico. Estes métodos também se mostraram mais independentes da resolução e da taxa de amostragem do conversor A/D. Em vista destes resultados, optou-se pelo método da Transformada de Hilbert para o levantamento do tempo de trânsito das ondas de ultra-som obtidas com os experimentos do presente trabalho.

Equipamento desenvolvido

Os transdutores de ultra-som, emissor e receptor, utilizados nos testes são fixados nas superfícies opostas dos adaptadores do recipiente de teste mostrado na figura 1. O transdutor emissor gera um pulso de ultra-som dentro da faixa recomendada para sinais transmitidos em líquidos. Para a excitação dos transdutores e aquisição dos sinais de ultra-som provenientes dos receptores foi usado um equipamento formado por hardware e software desenvolvido na Universidade Tecnológica Federal do Paraná com 3 canais de ultra-som no modo transmissão-recepção (Daciuk, 2008). Este equipamento pode ser usado em diversas aplicações de ultra-som. Neste trabalho apenas um canal foi utilizado. O equipamento é capaz de excitar um transdutor de ultra-som a uma frequência de 4,1 kHz. A aquisição dos sinais pode ser realizada a uma taxa de 20, 40 ou 80 MSPS (milhões de amostras por segundo) e os sinais adquiridos são guardados em memória com capacidade de 64 Mbytes para posteriormente serem transferidos a um computador via interface USB 2.0. No computador, os dados são armazenados em arquivos e são utilizados para calcular a impedância acústica das amostras e o tempo de trânsito do sinal conforme as equações apresentadas acima.

Resultados e Discussão

Para analisar a viabilidade de se monitorar as características do óleo vegetal durante a reação de transesterificação para produção de biodiesel utilizando o ultrassom, foi elaborado um experimento para simular a evolução da reação. O experimento consiste em se realizar testes de ultrassom com diferentes misturas de óleo vegetal pré-processado com biodiesel pronto. As amostras foram cedidas pelo Centro de Referência em Biocombustíveis (CERBIO) do Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR). Estas amostras consistem de óleo de girassol pré-processado, ou seja, o óleo que já passou pelas etapas de preparação para a reação de transesterificação, e do óleo logo após processamento, ou seja, o biodiesel pronto. Para realizar uma simulação simplificada do andamento da reação, foram criadas 11 amostras intermediárias, com misturas de óleo pré-processado com biodiesel em diferentes concentrações. A geração das amostras foi realizada utilizando-se recipientes com graduação de volume, sendo despejada uma quantia de biodiesel no recipiente e então se completava a amostra com óleo vegetal até que se obtivesse uma amostra com volume de 1 litro. Foram geradas amostras nas seguintes proporções em volume de biodiesel em óleo: 0 %, 10 %, 20 %, ..., 90 % e 100 %. Cada amostra foi então despejada em um aparato de aço inoxidável cilíndrico especialmente projetado para realização de experimentos com ultra-som na análise de líquidos (figura 1).

O equipamento de aquisição de dados se ligava aos transdutores de ultra-som, que por sua vez se acoplavam ao aparato de testes mostrado na figura 1. O equipamento realiza a excitação dos transdutores e em seguida adquire os sinais de ultra-som resultantes, enviando-os para um computador do tipo PC, onde são calculados os parâmetros desejados. São realizadas duas análises a partir dos sinais obtidos. Um sinal, adquirido no modo pulso-eco, é usado para se obter a energia do pulso de ultra-som que reflete na interface entre o aço-inox e a amostra de óleo/biodiesel, informação que está relacionada à impedância acústica da amostra, como discutido acima. O outro sinal, adquirido em modo transmissão-recepção, é utilizado para se obter o tempo de trânsito do pulso de ultra-som na montagem experimental, via transformada de Hilbert. Este parâmetro está relacionado à velocidade do som na amostra de óleo/biodiesel.

A partir dos valores de densidade do óleo e do biodiesel estimam-se as massas de ambos os componentes das amostras colocadas no aparato. Esta massa será utilizada para se obter o valor da concentração mássica de biodiesel nas soluções analisadas. Foi estimado um valor de densidade para o óleo de girassol de 0,91 g/mL (MAPA, 2006) e para o biodiesel de óleo de girassol de 0,88 g/mL (Tavares et al., 2006).

A tabela 1 abaixo apresenta os resultados obtidos nos experimentos, relacionando a concentração em volume de biodiesel total presente na amostra, a concentração mássica de biodiesel

na amostra, a média das energias do pulso refletido e a velocidade do som medida. Na tabela também estão presentes o valor correspondente a duas vezes o desvio padrão dividido pela média tanto para a energia quanto para a velocidade do som.

TABELA 1 – Dados obtidos no experimento

Concentração em Volume (%)	Concentração Mássica (%)	Energia do Pulso Refletido (J.Ω)	Variância da Energia	Velocidade do Som (m/s)	Variância da Velocidade do Som
0	0	1.24995E-08	0.015790645	1451.303	0.00049712
10	9.702315	1.26776E-08	0.016708866	1443.856	0.000520766
20	19.46903	1.28716E-08	0.015341904	1438.216	0.00048498
30	29.30078	1.30101E-08	0.015386716	1430.991	0.000475642
40	39.19822	1.31681E-08	0.014859328	1424.38	0.00046121
50	49.16201	1.32906E-08	0.015238428	1416.574	0.000412586
60	59.19283	1.33663E-08	0.015177595	1410.58	0.000427533
70	69.29134	1.34453E-08	0.015365848	1404.721	0.00041757
80	79.45824	1.35468E-08	0.015647982	1398.02	0.00037646
90	89.69422	1.36853E-08	0.015702399	1393.283	0.000452584
100	100	1.40049E-08	0.016211316	1386.793	0.000413371

A partir dos resultados, observa-se que a energia do pulso refletido possui um intervalo de confiança de aproximadamente 1,5% em torno da média calculada. Esta variância manteve-se equivalente à de outros experimentos realizados (Daciuk, 2008). Aplicando-se o mesmo estudo de agrupamento do conjunto de resultados em médias de 10 valores apresentado por Daciuk (2008) obteve-se resultado equivalente, com a variância dos 20 valores resultantes ficando abaixo de 1% em torno da média destes.

Para uma análise estatística deste experimento também foi usado um diagrama de caixas (*Box Plot*), como mostrado na figura 2. Neste diagrama pode-se observar que alguns intervalos apresentam diferentes medianas de Energia para diferentes concentrações, esta diferença também é visível através da não sobreposição dos *notches* de cada conjunto de dados.

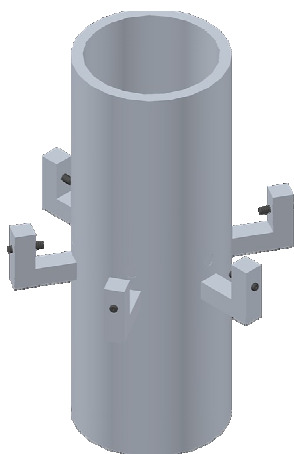


Figura 1: Aparato de testes

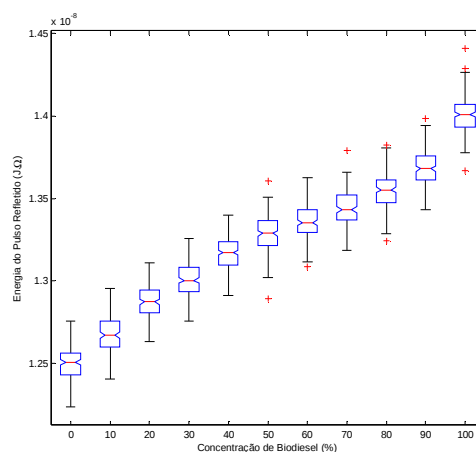


Figura 2: Diagrama de caixas das medidas

Aplicando-se as equações apresentadas anteriormente, obtêm-se as estimativas para a impedância acústica e o coeficiente de reflexão da interface aço/amostra elevado à sexta potência para cada amostra do experimento. Os resultados são apresentados na tabela 2.

TABELA 2 – Cálculo da Impedância Acústica

Volume de Biodiesel (mL)	Densidade (g/cm ³)	Impedância Acústica (Kg/m ² s)	Coefficiente de Reflexão à Sexta
0	0.91	1320686	0.705267
100	0.907	1309578	0.707343
200	0.904	1300147	0.70911
300	0.901	1289323	0.711143
400	0.898	1279093	0.71307
500	0.895	1267834	0.715197
600	0.892	1258238	0.717015
700	0.889	1248797	0.718807
800	0.886	1238646	0.72074
900	0.883	1230269	0.722339
1000	0.88	1220378	0.724231

Na figura 3 é apresentado o gráfico dos valores da energia do pulso refletido plotados em função do coeficiente de reflexão à sexta. De acordo com as equações apresentadas acima, espera-se que este gráfico apresente um comportamento linear. A curva mostrada na figura está de acordo com o esperado, uma vez que à medida que aumenta a concentração de biodiesel na amostra sua impedância acústica diminui, aumentando o coeficiente de reflexão o que faz com que uma maior parcela da onda seja refletida na interface, resultando em maior energia do sinal captado, fato observado nos resultados do experimento.

A figura 4 apresenta a curva da velocidade do som medida em função da concentração mássica de biodiesel na solução. Estes valores de velocidade do som foram utilizados para se estimar a impedância acústica das amostras analisadas e, através deste gráfico e da baixa variância levantada para o parâmetro (menos que 0,05%), pode-se observar a estabilidade das medições realizadas para este parâmetro, fato já comprovado em experimentos anteriores utilizando o mesmo sistema de medição. Convém ressaltar, no entanto, que as curvas são dependentes da temperatura e para um mesma mistura realizadas em condições ambientais diferentes é necessária a calibração do equipamento (Daciuk, 2008).

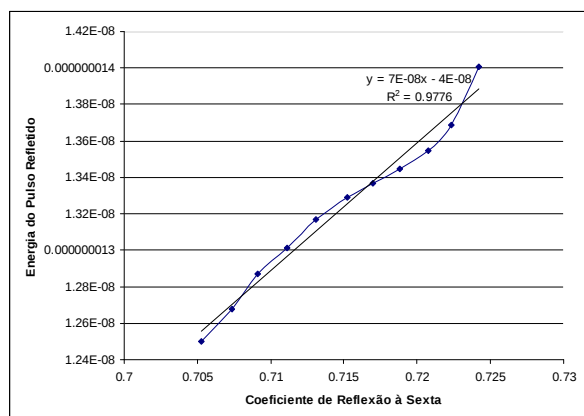


Figura 3: Energia do pulso refletido

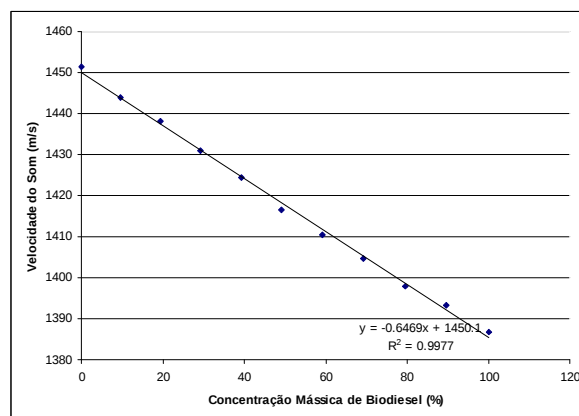


Figura 4: Velocidade do som

A partir dos resultados obtidos, pode-se considerar tecnicamente viável a caracterização do andamento da reação de transesterificação através de parâmetros ultra-sônicos, uma vez que ambos os parâmetros medidos tiveram seus comportamentos visivelmente afetados pela variação da concentração de óleo vegetal e biodiesel nas amostras geradas.

Conclusões

Este trabalho apresentou através de cálculos teóricos e resultados experimentais que mostram que é possível monitorar a reação de transformação de óleo vegetal em biodiesel, utilizando a impedância acústica de misturas obtidas a partir de sinais de ultrassom. Também foi desenvolvido um protótipo de equipamento para realizar tal monitoramento. Outra aplicação de tal equipamento seria na caracterização de “*blends*” de biodiesel obtidos pela mistura de biodiesel de diversas origens (canola, algodão, soja) a fim de atender as especificações normativas brasileiras e/ou de outros mercados consumidores (por exemplo: União Européia).

Agradecimentos

Apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível – ANP e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH – ANP/MCT (PRH10 – UTFPR), Programa IBP de bolsas de mestrado 05/2007 e CNPq (processo nº475984/2006-4). Agradecimento especial ao TECPAR pela cessão das amostras de biodiesel utilizadas neste estudo.

Referências Bibliográficas

- CATHARINO, R.R.; MILAGRE, H.M.S. ; SARAIVA, S.A.; GARCIA, C.M.; SCHUCHARDT, U.; EBERLIN, M. N.. Biodiesel Typification and Quality Control by Direct Infusion Electrospray Ionization Mass Spectrometry Fingerprinting, **Energy Fuels**, 2007, vol. 21, s. 6, p. 3698–3701.
- CHRISTENSEN, D.A. **Ultrasonic Bioinstrumentation**, John Wiley & Sons, New York, 1988.
- DACIUK, R. J. Estudo de Parâmetros Ultra-Sônicos para Caracterização de Líquidos. Dissertação (mestrado), Curitiba, 2008, **Universidade Tecnológica Federal do Paraná**.
- HIGUTI, R. T. Caracterização de Líquidos por Ultra-som. Tese de doutorado. São Paulo, 2001, **Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**.
- KNOTHE, G.. Analytical Methods Used in the Production and Fuel Quality Assessment of Biodiesel, **Transactions of the ASAE**, (2001), vol. 44, s. 2, p. 193–200.
- MAPA: MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Instrução Normativa Nº 49, DE 22 DE DEZEMBRO DE 2006 - ANEXO I - REGULAMENTO TÉCNICO DE IDENTIDADE E QUALIDADE DE ÓLEOS VEGETAIS REFINADOS.
- OLYMPUS. Ultrasonic Transducers Technical Notes, Olympus NDT, Disponível em <http://www.olympusNDT.com>. Acessado em novembro de 2007.
- SBALQUEIRO NETO, O. Caracterização de Líquidos Através de Ondas Ultra-Sônicas. Dissertação (mestrado), Curitiba, 2006, **Universidade Tecnológica Federal do Paraná**.
- SCHUCHARDDT U.; SERCHEL R.; VARGAS, R. M.. Transesterification of Vegetable Oils: a Review, *Journal of Brazilian Chemical Soc.*, 1998, vol. 9, s. 1, p. 199-210.
- TAVARES, M. L. A. ; CONCEIÇÃO, M. M. ; SANTOS, I M G ; SOUZA, A. G. . Cinética do Biodiesel de Girassol e das Misturas B5, B10, B15, B20, B25 e B50. **I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel**, 2006, Brasília. p. 196-200.