

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES INTERDIGITADOS PARA MEDIDAS ELÉTRICAS DE COMBUSTÍVEIS AUTOMOTIVOS

Gilberto Balby Araujo Filho ¹
Inocência Sanches dos Santos Neto ²
Francisco Sávio Mendes Sinfrônio ³

RESUMO

No presente trabalho foi simulado um sensor capacitivo para determinar aditivos em misturas de gasolina/etanol mediante a avaliação de parâmetros elétricos. Para tanto, utilizou-se o software COMSOL multiphysics para simular dois sensores capacitivos compostos por dois eletrodos coplanares, paralelos com repetição periódica, cujo principal parâmetro avaliado foi o espaçamento entre os pentes. A estrutura dos sensores capacitivos consiste em um arranjo planar com 40 dígitos com espaçamento de 10 μm e 20 μm entre os pentes. Utilizou-se o módulo de *electric currents* e o estudo foi realizado no domínio da frequência. Os resultados obtidos demonstram que as medidas elétricas, como impedância e capacitância, traçam um perfil elétrico destas misturas pseudo-binárias combustíveis e são sensíveis a variações de aditivos por modificar conjuntamente a condutividade e permissividade elétrica dos analitos. A técnica em espectroscopia de impedância em baixas frequências foi aplicada para confirmar a caracterização destas misturas à averiguação da conformidade dos mesmos, nas quais as medidas elétricas variam diretamente com a arquitetura estudada e a frequência selecionada entre 1 Hz a 3 kHz.

Palavras-chave: Gasolina/etanol, Eletrodos interdigitados, Medidas elétricas, Domínio da frequência.

INTRODUÇÃO

Gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e de compostos cíclicos e aromáticos, extraídos do petróleo; enquanto o etanol brasileiro é extraído, por exemplo, da cana-de-açúcar e outros materiais biológicos, não sendo de origem fóssil, denominado assim como um biocombustível. Estes combustíveis são amplamente usados em motores automotivos, que devem passar por um controle de qualidade em diversos pontos: refinaria, distribuidoras ou formuladores de combustíveis.

¹ Graduando do Curso de Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Maranhão - UFMA, gilberto.balby@discente.ufma.br;

² Pós-Doutorando pelo Curso de Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Maranhão - UFMA, netto.ufma@gmail.com;

³ Professor orientador: Doutor em Química, Departamento de Engenharia Elétrica - UFMA, francisco.savio@ufma.br.

O motor a combustão continua sendo um dos tipos de motores amplamente utilizado no mercado automotivo brasileiro e, com isto, a necessidade de se ter a maior eficiência possível na qualidade de combustível é de suma importância. É necessário, para tanto, seguir proporções corretas e parametrizadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), visando não somente quanto eficiência e qualidade, mas também prevenir a poluição do ar e evitar fraudes para consumidores. Por tais motivos, a ANP determina que o teor de etanol anidro combustível adicionado à gasolina deva ser equivalente preconizado na Resolução ANP N° 807/2020. Desta maneira, na gasolina comum tipo C, oriunda a partir do tipo A, pode ser adicionada de 18 a 27% de etanol anidro ao volume total da amostra, já considerando neste percentual o quantitativo de água.

No Brasil, a determinação do teor de EAC (Etanol Anidro Combustível) na gasolina comercial é o método da proveta (NBR 13992). Entretanto, este teste possui algumas limitações, como baixa resolução e erros de paralaxe (ZUCCHINI et al, 2008). Além disso, a detecção da não conformidade da gasolina comum tipo C se torna mais difícil frente a simples execução do método da proveta em casos da adição de outros solventes que não seja o EAC (TAKESHITA, 2006).

Neste contexto, estudos relatam a determinação do teor de etanol na gasolina utilizando eletrodos capazes de monitorar variações nas propriedades dielétricas que são geradas por mudanças composicionais nos produtos (MENDONÇA et al., 2007). No entanto, vale ressaltar que a Resolução N° 807/2020 da ANP, caracteriza apenas a condutividade elétrica dos combustíveis como parâmetro de conformidade, sendo assim, pode-se sustentar de forma mais coesa esta variável elétrica, implementando também a impedância elétrica medidas pelo sensor de eletrodo interdigitado.

Dentre as suas vantagens operacionais podem ser citadas: facilidade no projeto, processo de fabricação de baixo custo, podem ser fabricados em diversos materiais e são compactos (QURESHI et al., 2010). Ademais, esses dispositivos podem detectar múltiplos efeitos físicos em diferentes domínios, tais como: elétrico, magnético e acústico e podem trabalhar em um largo espectro de frequência.

Neste diapasão, foi necessário projetar, em arquitetura CAD, os eletrodos interdigitados capacitivos com foco na variação nos espaçamentos de 10 μm e 20 μm entre os pentes, mantendo demais variáveis como largura e comprimento inalterados. Em seguida, ajustou-se também o submódulo *electric current*, onde se tem controle da implementação da tensão imposta nos eletrodos positivo e negativo do sensor capacitivo. Este submódulo é

regido pelo módulo AC/DC onde também é extraído a medição elétrica das impedâncias dos combustíveis automotivos experimentados, medições estas diretamente ligadas à variação de frequência.

Foi identificado após os processos de construção em CAD e execução de simulações, que as medidas elétricas traçam o perfil dielétrico dos combustíveis automotivos: gasolina tipo C e etanol, adicionalmente a água deionizada para comparações. Estes perfis podem ser definidos tanto por gráfico de Nyquist ou de Bode demonstrados pela impedância, e a capacitância em função da variação na frequência. O sensor de menor espaçamento entre os pentes apresentou uma leve vantagem numérica na caracterização do perfil elétrico dos combustíveis quando comparado ao segundo sensor em teste, devido a menor influência da impedância característica da arquitetura na transferência de cargas dos analitos. A faixa de baixas frequências entre 1 Hz a 3 kHz foi aplicada para ambos os sensores descritos.

METODOLOGIA

Foram conduzidas simulações computadorizadas empregando duas geometrias espaciais, visando a implementação desses dispositivos e um aumento de resposta destes eletrodos ao perfil dielétricos dos três analitos.

As arquiteturas dos eletrodos interdigitados baseados em “*silicon wafer*” e as simulações foram realizadas no software Comsol Multiphysics versão 5.4, utilizando o módulo AC/DC e o submódulo electric currents no domínio da frequência.

A geometria em 2D possui 40 pentes igualmente espaçados e de mesma largura, sendo 20 pentes no barramento positivo e 20 pentes no barramento negativo. O sensor capacitivo tem as seguintes dimensões: 32,4 mm de comprimento por 5 mm de largura. Os materiais selecionados foram: substrato de quartzo (SiO_2); e condutor de ouro (Au^0).

As medidas elétricas do combustível se dão principalmente pela área sensível exposta na Figura 1b, onde majoritariamente acontece as transferências de cargas entre as moléculas dos combustíveis e o sensor interdigitado devido a polarização nos terminais dos eletrodos, ou na camada mais sensível (SHOUTE, 2018). Na ocasião aqui aplicada é a camada de ouro, acima da camada de quartzo do substrato, onde de fato há a sensibilidade na variação da impedância.

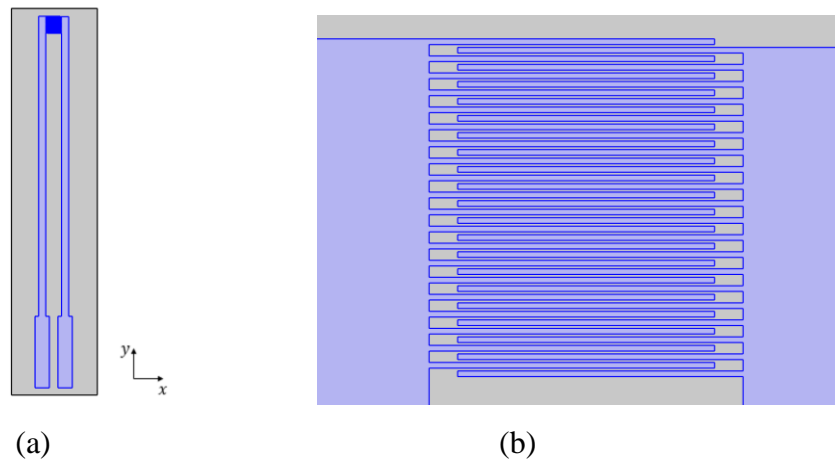


Figura 1 – Sensor de eletrodo interdigitado de 10 µm. (a) Arquitetura CAD do sensor de eletrodo interdigitado. (b) Ampliação da área sensível de medição com 40 pentes: 20 ao eletrodo positivo; 20 ao eletrodo negativo.

O sensor de 20 µm é mantido a mesma configuração da Figura 1a, alterando apenas o distanciamento entre os pentes da Figura 1b. Para o caso do sensor de 10 µm entre os pentes, a área sensível é de 1,25 mm² e para o sensor de 20 µm entre os pentes, é de 1,65 mm².

O software para realizar tais simulações utiliza do Método de Elementos Finitos (MEF). Este método depende diretamente do tamanho e formato dos elementos da malha, que após esta definição efetua diversos processos de cálculos numéricos nativos e embutidos ao software.

Estes cálculos servem para identificar a corrente elétrica induzida no sensor utilizando de Equações de Maxwell no domínio da frequência, principalmente se tratando de densidade de corrente, cuja equação é: $i = \int J \cdot dA$. Já que a tensão é imposta manualmente no software com um valor de pico de 200 mV contínua, estas limitações podem ser apresentadas como uma das divergências da realidade, pois idealmente seria aplicada uma tensão alternada com um mesmo pico e tensão nula para corrente contínua, desta forma alteraria a forma de transferência de carga.

A varredura na frequência é feita inicialmente em 1 Hz com progressão de dez unidades entre um ponto e outro até o limite de 3 kHz, extraindo a medição da impedância do sensor pela divisão vetorial da tensão e corrente a cada ponto do intervalo. A impedância é identificada tanto no seu formato retangular quanto fasorial. Enquanto formato retangular, há a parte resistiva e reativa, na qual a partir da reativa é extraída a capacitância, onde esta é inversamente proporcional à frequência. A parte reativa indutiva consideramos praticamente nula. No formato fasorial ou polar da impedância, identifica-se o módulo e ângulo de

impedância, que é a mesma diferença de fase entre tensão e corrente do sistema: sensor e analito.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para traçar o perfil elétrico dos combustíveis, um bom começo é pela medição da capacitância (MARQUES, 2016; COSTA, 2019). Com base nestas curvas podem ser caracterizados a conformidade dos combustíveis gasolina comum tipo C e EAC na faixa de frequência selecionada.

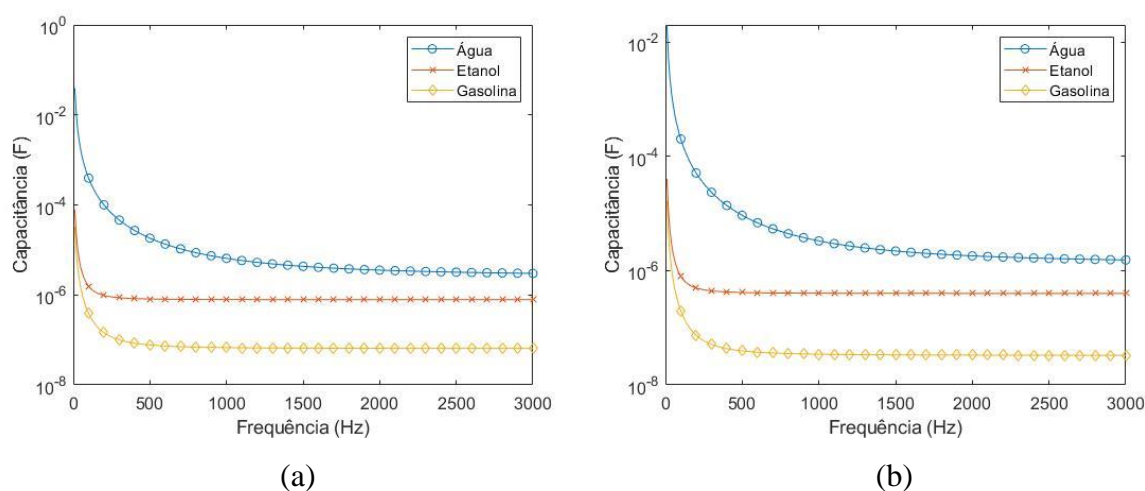


Figura 2 – Capacitâncias para: (a) Sensor de 10 µm. (b) Sensor de 20 µm. Escala semilogarítmica.

As curvas de capacitâncias vistas na Figura 2 seguem proporcionalmente a condutividade elétrica de forma que, quanto maior a condutividade, maior a capacitância destes analitos. Além disto, a extração destas curvas foram a partir da reatância da impedância, isto é, $Z_c = 1/(j\omega C)$, sendo $\omega = 2.\pi.f$, considerando a parte reativa induvida nula. Logo, a capacitância tem o seu valor inversamente proporcional à frequência.

As frequências abaixo de 500 Hz possuem uma caracterização mais detalhada para os analitos devido à menor interferência da impedância da arquitetura, sendo esta faixa a leitura a mais precisa dos combustíveis automotivos tanto para capacitância quanto impedância. Os valores entre 500 Hz e 1 kHz atingem uma mesclagem entre impedância do analito e da arquitetura do sensor. Considera-se, assim, a subfaixa de 1 a 1 kHz o suficiente para uma boa caracterização para a curva de capacitância dos combustíveis.

Já para frequências acima de 1 kHz é obtido uma espécie de platô de medição ou uma linearização na curva, onde o sensor não diverge entre a impedância do combustível e

analito, tendo uma caracterização maior da impedância geométrica da arquitetura do sensor do que a impedância do analito. Nesta faixa, não há observação nítida de transferências de cargas. Esta faixa não apresenta um interesse de medição para capacitância, contudo complementa o gráfico de Nyquist e, conseqüentemente, Bode, devido a formação do arco capacitivo característico para cada combustível.

Nas baixas frequências próximas de 1 Hz, ocorre o efeito de dupla camada eletrônica (TERUYA, 2008) na camada condutora de ouro, onde de fato ocorrem as transferências de cargas e são dominadas pela impedância característica do combustível. À medida que a frequência cresce, esta impedância é dominada pela impedância geométrica da arquitetura, visualizando uma curva linear. Semelhantemente ocorrido para capacitância.

Neste contexto, como é visto a partir da Figura 3, inicia-se a caracterização dos combustíveis comparando os sensores capacitivos através da sua impedância (OZAKI, 2010; SANTOS, 2020).

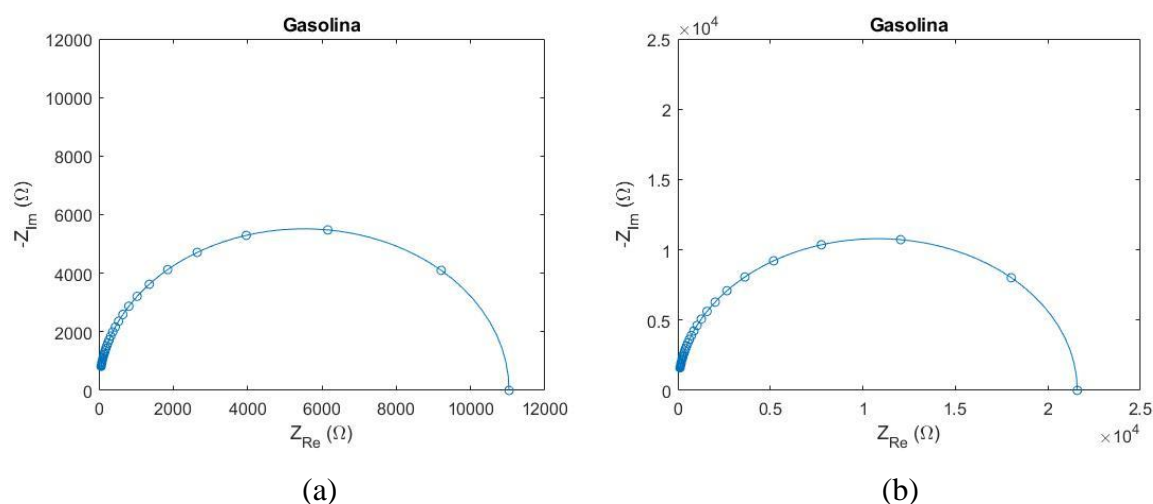


Figura 3 – Impedância elétrica exposta pelo gráfico de Nyquist para gasolina tipo C. (a) Sensor de 10 µm. (b) Sensor de 20 µm.

Da mesma forma acontecerá com o etanol, tendo um arco capacitivo característico e um valor numérico próprio. Ressalvando que a leitura do gráfico de Nyquist é a partir do eixo horizontal da impedância real ou resistiva, no sentido anti-horário ou da direita para esquerda, onde há o aumento da frequência angular, cujo centro do gráfico é a frequência máxima de 3 kHz.

O combustível EAC apresentou uma impedância numericamente menor devido aos seus coeficientes de condutividade elétrica e permissividade serem maiores do que a gasolina comum tipo C.

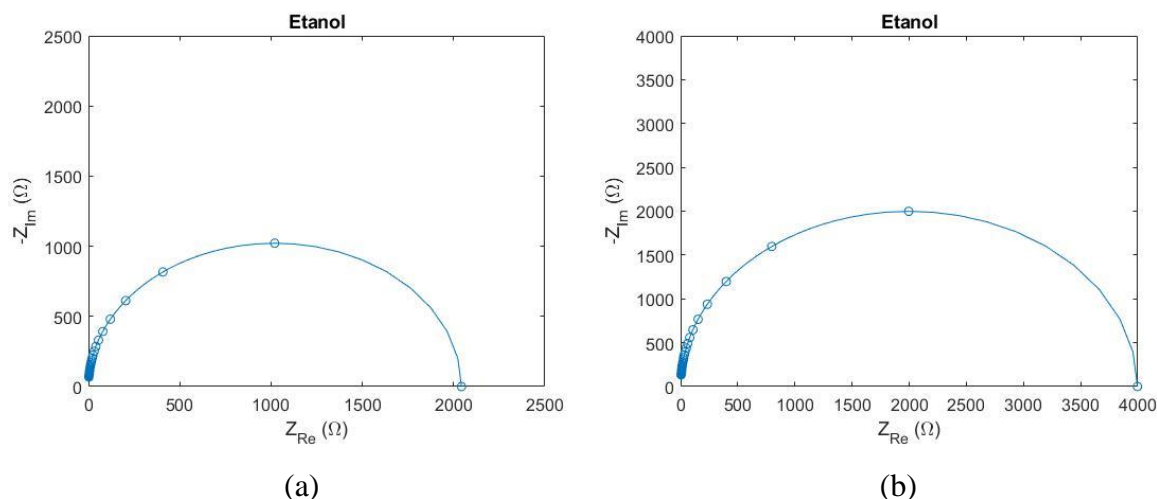


Figura 4 – Impedância elétrica exposta pelo gráfico de Nyquist para EAC. (a) Sensor de 10 μm . (b) Sensor de 20 μm .

Percebe-se, a partir das Figuras 3 e 4, que os valores numéricos comparativos da impedância dos dois sensores para cada combustível passa a ser numericamente igual ao dobro, condizendo com o esperado, já que a largura e comprimento se mantiveram constantes nas arquiteturas estudadas, variando apenas o espaçamento entre os pentes.

Não diferentemente, é identificado uma curva para água deionizada semelhante a curva de etanol (Figura 5). Isso porque estes analitos são de características majoritariamente polar; ao contrário da gasolina, com uma característica mais apolar, conflitando com a polarização do sensor e, por conseguinte, o campo elétrico. Somado ao fator que a gasolina possui uma baixa condutividade elétrica se comparado com o EAC, dificultando ainda mais o campo elétrico emitido pelo sensor.

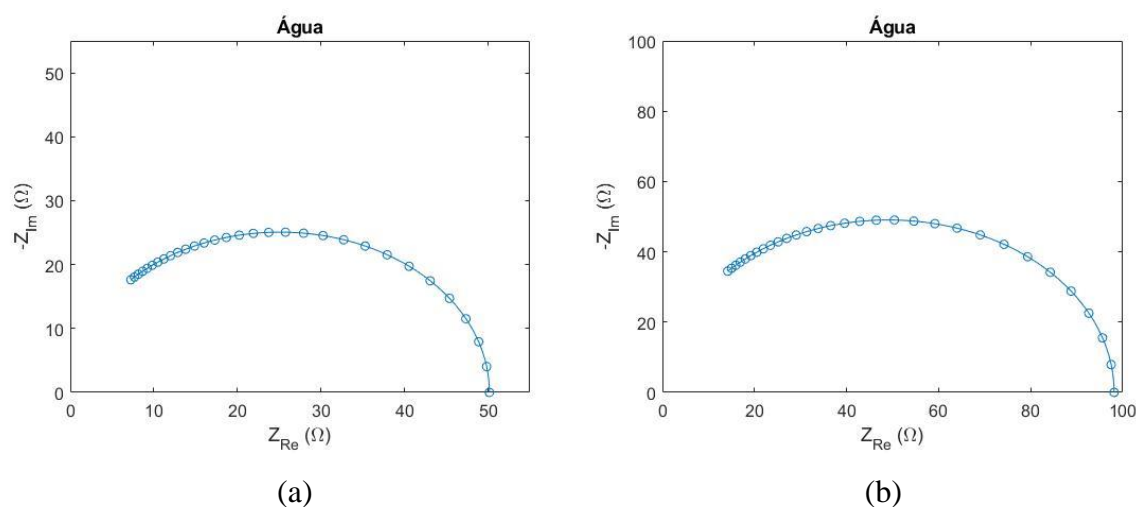


Figura 5 – Impedância elétrica exposta pelo gráfico de Nyquist para água deionizada. (a) Sensor de 10 μm . (b) Sensor de 20 μm .

Os valores da condutividade elétrica dos analitos aqui mostrados foram os máximos permitidos e autorizados pela ANP, Resolução nº 828/2020. Para a gasolina não é necessário por se tratar de uma condutividade muito baixa, contudo aqui faz-se a ressalva que o sensor capacitivo de eletrodos interdigitados mostra uma sensibilidade ideal, a ponto de identificar esta convergência, auxiliando os testes físico-químicos para conformidade do combustível.

As Figuras 3, 4 e 5 podem ser apresentadas igualmente em gráficos de Bode (PASQUAL, 2018). A diferença é a transformação da impedância retangular em polar, assim caracterizando semelhantemente aos arcos capacitivos de Nyquist traduzindo em módulo e fase. Ainda assim é mantida a característica observada de duplicação de valores numéricos para o módulo e com a fase permanece igual, levando ao resultado de que este processo de medição dos três analitos segue o modelo de fase constante com um modelamento matemático linear.

Contempla-se, ainda, por vias de simulação, a aproximação do sensor de melhor sensibilidade numérica por um circuito elétrico equivalente, na ocasião o sensor cujo espaçamento é de 10 µm, aplicado ao EAC. Foi utilizado o software ZView tendo um ajuste de curva por regressão linear para que identificasse o melhor circuito equivalente.

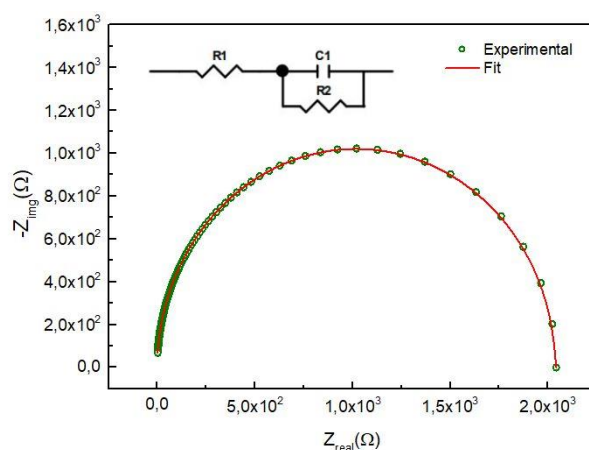


Figura 6 – Ajuste do circuito equivalente proposto para o etanol anidro combustível utilizando o sensor de 10 µm.

A partir da Figura 6 podemos aplicar facilmente a Lei de Ohm e as Leis de Kirchhoff no circuito apresentado, fornecendo a impedância medida pelos terminais do sensor, que é a mesma da amostra. Além disso, observamos que em altas frequências a impedância é determinada pela resistência da solução. No nosso caso utilizamos baixas frequências e a impedância será dada pela impedância de R1 em série com o bloco de impedância capacitor-

resistor, C1 e R2, respectivamente. Esta impedância do circuito é a mesma de interesse para o combustível automotivo.

A resistência de transferência de carga R2 é originada da transferência de elétrons gerada pelos processos redox relacionados à solução. A capacitância C1 é o quanto o sensor conseguirá polarizar para romper a permissividade do combustível, em baixas frequências. A impedância será influenciada pelo valor da capacitância de dupla camada que é dependente da propriedade condutiva da interface metal/líquido (TAYLOR et. al., 1987; CHIAPETTA, 2015). A resistência R1 é a resistência do material oriunda ao sensor interdigitado cujos materiais selecionados foram substrato de quartzo e condutor de ouro.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dois eletrodos interdigitados foram projetados e simulados em arquitetura CAD 2D, sendo diferenciados pelo espaço entre os pentes. Com as simulações, foi possível definir o material do substrato (Quartzo) e o material condutor (Ouro). Além disso utilizamos a biblioteca do software e definimos como analitos os seguintes combustíveis automotivos líquidos: gasolina comum tipo C, etanol, e a água deionizada.

Com relação a capacitância foi possível observar que o sensor de 10 μm apresentou maior valor de capacitância para o etanol e atribui-se esse comportamento aos valores das constantes dielétricas da gasolina ser inferior a constante dielétrica do etanol. Ademais notou-se que o valor da capacitância do sensor depende da geometria dos eletrodos interdigitados.

A caracterização elétrica realizada por espectroscopia de impedância mostrou que é possível separar os perfis elétricos dos líquidos somente na região de baixas frequências. Após a faixa de 3 kHz a curva tende para um valor constante. Para entender os fenômenos que ocorrem nas interfaces do eletrodo avaliamos os gráficos de Nyquist, no qual foi possível observar apenas um arco capacitivo para todas amostras, sendo que o eletrodo de 10 μm (menor espaçamento entre os pentes) apresentou uma melhor separação dos espectros obtidos.

É considerável levantar a hipótese que estas curvas são para combustíveis puros, que consoante adição de solventes como aguarrás ou que mudem a conformidade dos combustíveis, há de se esperar curvas diferentes dos padrões esperadas em simulação. Estas curvas, como indicações de trabalhos futuros, devem ser sobrepostas ou comparadas com algoritmos de reconhecimento de padrões.

Ainda que essas simulações tenham se mostrado uma ferramenta robusta para averiguar o mecanismo e algumas das condições ideais para aplicação dos eletrodos interdigitados como sensor de combustível, existem algumas limitações a serem ultrapassadas. Além disso, os trabalhos futuros com estas simulações deverão focar na otimização computacional, como em simulações 3D, para maximizar os resultados e tornar as simulações mais alinhadas com os dispositivos do mundo real.

AGRADECIMENTOS

Projeto de pesquisa fomentado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Maranhão (FAPEMA).

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP nº 807/2020**, Brasil, 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP nº 827/2020**, Brasil, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **13992 (2015) Gasolina automotiva**: Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC), 2015.

CHIAPPETTA FILHO, E. J. D., **Projeto e fabricação de um sistema sensor de espectroscopia de impedância eletroquímica**. 2015. Dissertação (Dissertação em Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2015.

COSTA, A. P., **Desenvolvimento de um sensor de triclosan em meio complexo**. 2019. Tese de Doutorado em Engenharia Física. Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa, 2019.

MARQUES, I. C. G., **Desenvolvimento de um sensor de triclosan em meio aquoso complexo**. 2016. Tese de Doutorado em Engenharia Física. Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa, 2016.

MENDONÇA, L. G. D.; TORIKAI, D.; IBRAHIM, R. C.; SIMÕES, E. W.; MORIMOTO, N. I., **Interdigitated capacitive sensor to verify the quality of ethanol automotive fuel**. Anais: 19th International Congress of Mechanical Engineering. Brasília: [s.n.], 2007.

OZAKI, S. T. R., **Detecção de adulteração de combustíveis com sensores poliméricos eletrodepositados e redes neurais artificiais**. 2010. 108 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Sistemas Eletrônicos) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

PASQUAL, J. A. R., **Estudos de liberação de fármacos em cimento de fosfato tricálcio por espectroscopia de impedância eletroquímica**. 2018. [s.n.]. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2018.

QURESHI, A. et al. **Label-free capacitive biosensor for sensitive detection of multiple biomarkers using gold interdigitated capacitor arrays**. Biosensors and Bioelectronics, v. 25, n. 10, p. 2318–2323, 2010

SANTOS, I. S. N., **Modelagem e aplicação de sensores interdigitados para determinar aditivo em misturas pseudo binárias de combustíveis**. 2020. [s.n.]. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís-MA, 2020.

SHOUTE, Lian CT et al. **Immuno-impedimetric biosensor for onsite monitoring of ascospores and forecasting of sclerotinia stem rot of canola**. Scientific reports, v. 8, n. 1, p. 1-9, 2018.

TAKESHITA, Elaine Vosniak et al. **Adulteração de gasolina por adição de solventes: análise dos parâmetros físico-químicos**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

TAYLOR, D. M., & MACDONALD, A. G. (1987). **AC admittance of the metal/insulator/electrolyte interface**. Journal of Physics D: Applied Physics, 20(10), 1277.

TERUYA, M. Y. **Espectroscopia de impedância em soluções iônicas e mistura de etanol/água**. 2008. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente-SP, 2008.

ZUCCHINI, Ricardo R. et al. **Study of the precision and trueness of the Brazilian method for ethanol and gasoline determination**. 2008. Conference: Rio Oil & Gas Expo and Conference 2008. Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – IBP. Rio de Janeiro.