

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DA ELETRICIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ELETRICIDADE

INOCÊNCIO SANCHES DOS SANTOS NETO

**MODELAGEM E APLICAÇÃO DE SENSORES INTERDIGITADOS PARA
DETERMINAÇÃO DE ADITIVOS EM MISTURAS PSEUDO BINÁRIAS DE
COMBUSTÍVEIS.**

São Luís – MA

Junho de 2020

INOCÊNCIO SANCHES DOS SANTOS NETO

**MODELAGEM E APLICAÇÃO DE SENSORES INTERDIGITADOS PARA
DETERMINAÇÃO DE ADITIVOS EM MISTURAS PSEUDO BINÁRIAS DE
COMBUSTÍVEIS.**

Tese de Doutorado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Eletricidade da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Eletricidade, na área de concentração de Automação e Controle.

ORIENTADOR: Prof.º Dr. Allan Kardec Duailibe
Barros Filho

COORIENTADOR: Prof.º Dr. Francisco Sávio
Mendes Sinfrônio

São Luís – MA

Junho de 2020

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Santos, Inocêncio.

MODELAGEM E APLICAÇÃO DE SENSORES INTERDIGITADOS PARA
DETERMINAÇÃO DE ADITIVOS EM MISTURAS PSEUDO BINÁRIAS DE
COMBUSTÍVEIS / Inocêncio Santos. - 2020.

82 f.

Coorientador(a): Francisco Sinfônio.

Orientador(a): Allan Barros.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em
Engenharia Elétrica/ccet, Universidade Federal do
Maranhão, São Luís, 2020.

1. Diesel/Biodiesel. 2. Eletrodos Interdigitados. 3.
Impedância. I. Barros, Allan. II. Sinfônio, Francisco.
III. Título.

INOCÊNCIO SANCHES DOS SANTOS NETO

**MODELAGEM E APLICAÇÃO DE SENSORES INTERDIGITADOS PARA
DETERMINAÇÃO DE ADITIVOS EM MISTURAS PSEUDO BINÁRIAS DE
COMBUSTÍVEIS**

Tese apresentada em 30 de junho de 2020

BANCA EXAMINADORA

**Prof. Dr. Allan Kardec Duailibe Barros Filho,
(Orientador)**

**Prof. Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio,
(Coorientador)**

**Prof. Dr. Vicente Leonardo Paucar Casas,
(Membro da banca)**

**Prof. Dr. Luciana Magalhães Rebelo Alencar,
(Membro da banca)**

**Prof. Dr. Ewaldo Eder Carvalho Santana,
(Membro da banca)**

**Prof. Dr. Raimundo Carlos Silvério Freire,
(Membro externo)**

**Prof. Dr. Mauro Sergio Silva Pinto,
(Membro externo)**

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Marthin Luther King

Ao meu Pai Santíssimo por estar sempre presente me acompanhando, ajudando e amparando na Sua Graça. A minha esposa Giselle Cutrim, pelo apoio, carinho e amor dedicados a mim e que me concedeu o dom de ser pai do Henrique Cutrim, que é a luz da minha vida.

A meu pai Fernando Garcia, minha mãe Marilene Andrade, minha avó Raimunda Garcia e minha madrinha Tereza Garcia que se doaram inteiros e renunciaram aos seus sonhos, para que muitas vezes, pudessem realizar os meus. A minha irmã Fernanda Santos pelo apoio nos momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ser meu guia e minha fortaleza; pela proteção e por me carregar em Seus braços todos os dias. Aprendemos a identificar as pessoas preciosas na nossa vida, quando a cada conquista alcançada nós pegamos agradecendo às mesmas pessoas. São essas pessoas que realmente fazem diferença na nossa vida, que nos ajudam nas maiores dificuldades e que desfrutam dos momentos verdadeiramente felizes.

Agradeço a toda minha família pela compreensão, admiração, apoio, motivação e fé que depositaram em mim para que eu pudesse estudar e chegar até aqui. Minha mãe Marilene Andrade, meu pai Fernando Garcia, minha irmã Fernanda Santos, minhas avós Raimunda Garcia (in memoriam) e Maria Andrade, minha madrinha Tereza Garcia, meus tios e tias e primos sem exceção, que me ensinaram a me manter firme e determinado em busca dos meus objetivos.

Agradeço a minha esposa Giselle Cutrim e meu filho Henrique Cutrim por todo amor que recebi até hoje, compreensão, carinho, respeito e admiração. E tenho certeza que ela e ele sabem que tudo que faço é por nós e que os amo acima de tudo.

Agradeço ao meu orientador e grande amigo Doutor Francisco Sávio por toda trajetória conquistada até hoje. Sem ele, eu não teria metade do conhecimento que adquirir nessa trajetória e acima de tudo do exemplo de profissional e pessoa que é para mim.

Ao Prof. Dr. Allan Kardec e meu amigo Christian Dinis, por incentivar a pesquisa científica e a continuação da minha formação e principalmente por ter acreditado que eu daria conta de desenvolver esse projeto.

A todos os amigos do PIB e da Central de Energia e Meio Ambiente (CEA) em especial: Renilma, Pedro, Tayane, Cássio, Mikaelle, Gilberto, Ingrid, Regina e Juliana, pelas risadas, troca de ideias, apoio, amizade e companheirismo e principalmente auxílio na parte experimental deste trabalho, a ajuda e o apoio de vocês foi importante para a finalização desse projeto.

À CAPES pelos recursos financeiros.

Ao meu primo Saulo e aos amigos, Davi, Ivaldo, Guedes, Fábio e Leonardo pela amizade, apoio, palavras de incentivo e pelos bons momentos de descontração.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho, divido aqui minha alegria na concretização dessa importante etapa da minha vida.

RESUMO

Misturas de combustíveis não-conforme podem ser prejudiciais ao meio-ambiente e a saúde humana, além disso, podem causar prejuízos a donos de veículos automotivos. Neste sentido, é necessário o desenvolvimento de metodologias capazes de certificar a qualidade do diesel comercializado no Brasil de modo rápido e preciso. Assim, o desenvolvimento de unidades sensoriais do tipo de eletrodos interdigitados surgem como alternativa para tais demandas. Com o intuito de reduzir custos, eletrodos interdigitados foram simulados utilizando o método de elementos finitos. Após as simulações e definição de melhor geometria os eletrodos interdigitados foram produzidos e utilizados na determinação da qualidade de misturas pseudo-binárias de biodiesel/diesel. Para tanto, os eletrodos foram caracterizados quanto estrutura, morfologia e propriedades elétricas. As características estruturais dos eletrodos foram determinadas pela análise dos difratogramas de Raios X no qual, foi observado picos de difrações similares a duas fases distintas na superfície dos eletrodos, sendo: Au^0 (condutor) e SiO_2 (substrato dielétrico). Em relação a morfologia dos eletrodos obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível verificar algumas irregularidades na superfície e nas bordas dos eletrodos, tal defeitos foram atribuídos ao método de fabricação dos eletrodos interdigitados. A rugosidade dos eletrodos foi avaliada pela Microscopia de Força Atômica e a partir dela podemos constatar que os mesmos possuem uma rugosidade uniforme, possibilitando futuras modificações/funcionalizações de superfície. A profundidade da camada condutora obtida foi de $225,71 \text{ nm} \pm 0,0032 \text{ nm}$. Com relação a caracterização elétrica, foi observado maior sensibilidade quando foi utilizado amplitude de 0,2 V e frequência de 10^4 Hz . Mediante a análise de circuito equivalente foi possível observar a dependência linear entre a resistência (R_2) e a concentração de biodiesel no diesel. Logo, foi proposta uma curva analítica para determinar possíveis não conformidades na mistura pseudo-binária de biodiesel/diesel. No entanto, é necessário ainda avaliar o limite de detecção, limite de quantificação e sensibilidade para maior robustez e confiabilidade dos valores obtidos. Desta forma, o presente trabalho teve por objetivo aplicar eletrodos interdigitados capazes de avaliar variações composicionais em misturas de combustíveis líquidos via medidas de espectroscopia de impedância.

Palavras-chave: Eletrodos interdigitados, Diesel/Biodiesel, Impedância.

ABSTRACT

Mixtures of non-compliant fuels can be harmful to the environment and human health, in addition, can cause harm to car owners. In this sense, it is necessary to develop methodologies capable of certifying the quality of diesel sold in Brazil quickly and accurately. Thus, the development of sensory units of the type of interdigitated electrodes appears as an alternative to such demands. In order to reduce costs, interdigitated electrodes were simulated using the finite element method. After simulations and definition of better geometry, interdigitated electrodes were produced and used to determine the quality of pseudo-binary mixtures of biodiesel / diesel. Therefore, the electrodes were characterized as to structure, morphology and electrical properties. The structural characteristics of the electrodes were determined by analyzing the X-ray diffractograms, in which diffraction peaks similar to two distinct phases on the electrode surface were observed, being: Au^0 (conductor) and SiO_2 (dielectric substrate). Regarding the electrode morphology obtained by Scanning Electron Microscopy, it was possible to verify some irregularities in the electrode surface and edges, such defects were attributed to the interdigitated electrode manufacturing method. The roughness of the electrodes was evaluated by Atomic Force Microscopy and from it we can see that they have a uniform texture, allowing for future surface modifications/functionalization. The depth obtained was $225.71 \text{ nm} \pm 0.0032 \text{ nm}$. Regarding electrical characterization, greater sensitivity was observed when amplitude of 0.2 V and frequency of 104 Hz was used. Through the analysis of equivalent circuit, it was possible to observe the linear dependence between the resistance (R_2) and the concentration of biodiesel in diesel. Therefore, an analytical curve was proposed to determine possible non-conformities in the pseudo-binary mixture of biodiesel/diesel. However, it is still necessary to evaluate the detection limit, limit of quantification and sensitivity for greater robustness and reliability of the obtained values. Thus, the present work aimed to apply interdigitated electrodes capable of evaluating compositional variations in liquid fuel mixtures via impedance spectroscopy measurements.

Keyword: Interdigitated electrodes, Biodiesel/diesel, Impedance.

LISTA DE SIGLAS

AEAC - Álcool Etílico Anidro Combustível

AEHC – Álcool etílico hidratado combustível

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM - American Society for Testing and Materials

Au⁰ – Ouro

B10 – Mistura 10% biodiesel/diesel

BX – Nomenclatura da mistura biodiesel/diesel

CA – Corrente Alternada

CC – Corrente contínua

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética

CPE - Elemento de fase constante

DRX - Difractometria de Raios X

EDX - Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X

EIE - Espectroscopia de impedância eletroquímica

EN – European Standards;

FEM - Método dos Elementos Finitos

Fs - Femtossegundo

FT-Raman - Espectroscopia vibracional de Raman com Transformada de Fourier

G – Espaço entre os dígitos

GC - Cromatografia gasosa

HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência

IHP - Plano interior de Helmholtz

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

L – Comprimento dos dígitos

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

AFM - Microscopia de Força Atômica

MIR - Espectroscopia infravermelho médio

NBR - Norma Brasileira

NIR - Espectroscopia infravermelho próximo

OHP - Plano exterior de Helmholtz

PCR - Regressão de componentes principais

PLS - Regressão por mínimos quadrados

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

RMN - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

SiO₂ – Dióxido de silício (Quartzo)

TB – Teor de Biodiesel

UV - Espectroscopia na região do ultravioleta

W- Largura dos dígitos

WDXRF - Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda

ϵ_r - Permissividade elétrica relativa

ϵ - Permissividade elétrica

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação da impedância complexa em função da frequência no (a) plano complexo, e em (b) magnitude e fase.	28
Figura 2: Circuito equivalente de Randles: R1 (resistência do eletrólito) C (capacitância de dupla camada) e R2 (Resistência de transferência de carga).....	29
Figura 3: Representação esquemática do diagrama de Nyquist para o circuito de Randles. ...	29
Figura 4: Região de dupla camada eletrolítica com ânions especificamente adsorvidos.	30
Figura 5: Parâmetros geométricos dos eletrodos interdigitados.	34
Figura 6: Esquema de desenvolvimento para criação dos eletrodos interdigitados.	37
Figura 7: Representação das geometrias bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D) dos eletrodos interdigitados.	38
Figura 8: Condições de contorno para o eletrodo interdigitados. (a) substrato de quartzo, (b) região das amostras, (C) terminal 0 V e (d) terminal de excitação.	39
Figura 9: Distribuição de malha, em ambiente tridimensional (3D), para os eletrodos interdigitados.	39
Figura 10: Geometria genérica do sensor na qual L é a largura, S é o Gap e W é a espessura do dígito.....	41
Figura 11. Arranjo de sensores em funcionamento com a ponte LCR.....	44
Figura 12: Diagrama de blocos dos eletrodos em funcionamento com a ponte LCR.	44
Figura 13. Arranjo de sensores em funcionamento com impedanciômetro solartron SI1260.	45
Figura 14: Capacitância total em função do número de dígitos dos eletrodos interdigitados.	47
Figura 15: Capacitância em função da largura dos dígitos dos eletrodos interdigitados.	48
Figura 16: Capacitância total em função da distância entre os dígitos dos sensores interdigitados.	49
Figura 17: Simulações da Magnitude do campo elétrico para quatro eletrodos de diferentes configurações. (a) espaçamento dos dígitos 10 μm . (b) espaçamento dos dígitos 20 μm . (c) espaçamento dos dígitos 30 μm . (d) espaçamento dos dígitos 50 μm	51
Figura 18: Capacitância total em função da espessura entre os dígitos dos eletrodos interdigitados.	52
Figura 19: Linhas de campo de um eletrodo interdigitado com camada condutiva de ouro de (a) 0,00254 mm e (b) 0,04754 mm.	53
Figura 20: Corte realizado no plano yz com a ferramenta <i>cutplane</i> (a) e Perfil do potencial elétrico obtido após a utilização da ferramenta <i>cutplane</i> (b).	54

Figura 21: Mapa de potencial elétrico para o eletrodo interdigitado.....	55
Figura 22: Capacitância em função das geometrias de eletrodos interdigitados para diferentes amostras de combustíveis.	56
Figura 23: Difratoograma de Raios X indexado do sensor Ba1830.....	58
Figura 24. Imagem topográfica por microscopia de força atômica da região interdigital do sensor. (a) Figura esquemática da arquitetura do sensor. A imagem AFM foi obtida na região destacada pelo círculo. (b) imagem em altura AFM mostrando a superfície do eletrodo e um dígito. As setas verdes apontam defeitos na camada depositada. (c) Imagem tridimensional correspondente à imagem (b). Pode-se observar as ranhuras na superfície do eletrodo devido ao processo de deposição.	60
Figura 25. Análise de seção transversal da camada de ouro depositada no substrato de safira. (a) Três regiões foram selecionadas e suas respectivas seções transversais são mostradas na figura (b). Os valores da altura do passo são 225,4 nm (região 1); 236,8 nm (região 2) e 235,2 nm (região 3).	61
Figura 26. Análise de rugosidade obtida por Microscopia de Força Atômica. (a) imagem topográfica AFM apontando regiões nas quais a análise de rugosidade foi realizada. Cada quadrado de medida possui $10\ \mu\text{m}^2$ e para cada região foram adquiridas 12 medições. A região 1 (quadrado verde) corresponde à superfície do sensor entre os dígitos, a região 2 (quadrado amarelo) corresponde ao substrato de safira em que a camada de ouro foi depositada e a região 3 (quadrado vermelho) corresponde à superfície dos dígitos. (b) Gráficos de boxplot comparando os valores de rugosidade e a média para cada região. Os valores médios de rugosidade quadrática para cada região são $6,17 \pm 1,3\ \text{nm}$, $6,54 \pm 1,9\ \text{nm}$ e $4,42 \pm 1,0\ \text{nm}$, respectivamente, para a Região 1, Região 2 e Região 3.....	62
Figura 27. Análise de adesão obtida por AFM. (a) mapa de adesão do AFM sobre o corpo do sensor. (a) O mapa mostra maior adesão sobre a camada de ouro (púrpura) quando comparado com o substrato de safira. (b) Os valores de adesão foram plotados como distribuição e Gauss ajustado. Podem ser observadas duas distribuições, uma correspondente à safira e seu valor em torno de 46,6 nanonewtons de força de adesão e a outra correspondente à camada de ouro, com distribuição de Gauss em torno de 57,7 nN. A frequência cumulativa apontou dois regimes, o primeiro atingindo a saturação em aproximadamente 50,0 nN e o segundo em aproximadamente 65,0 nN.	63
Figura 28: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da região dos dígitos do eletrodo. Os círculos em amarelos mostram pequenas falhas na camada condutora.	64

Figura 29: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do eletrodo mostrando a localização dos elementos químicos encontrado em (a) Au, (b) O e (c) Si.....	65
Figura 30: Espectro de energia dispersiva de Raios X do sensor.....	66
Figura 31: Estudo da variação da amplitude sobre a razão dos módulos de impedância ($ Z _{\text{novo}}/ Z _{50\text{mV}}$). Os valores para o $ Z $ foram calculados nas frequências de 1,0 Hz – $1,0 \times 10^6$ Hz.	68
Figura 32: Resposta de diferentes geometrias de microeletrodos para as amostras de combustíveis em 1000 Hz.....	69
Figura 33: Diagramas de Nyquist das amostras de combustíveis, utilizando os eletrodos: (a) Ba1810, (b) Ba1820, (c) Ba1830 e (d) Ba1850.	71
Figura 34: Diagrama de Bode das amostras de combustíveis, utilizando os eletrodos: a) Ba1810, b) Ba1820, c) Ba1830 e d) Ba1850.	72
Figura 35: Ajuste do circuito equivalente proposto para a mistura pseudo-binária de biodiesel/diesel, utilizando o sensor Ba1810.....	73
Figura 36: Curva analítica da porcentagem de biodiesel na amostra versus a resistência de transferência de carga (R_2).....	75

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Relação de matérias com suas respectivas permissividades relativa.....	38
Tabela 2: Configurações estabelecidas para a geração da malha utilizada na simulação.	40
Tabela 3: Características dos eletrodos interdigitados.	41
Tabela 4: Coordenadas espaciais utilizadas na ferramenta <i>cutline 3D</i>	50
Tabela 5: Topografias selecionadas para simulações com amostras.	55
Tabela 6: Parâmetros físico-químicos do biodiesel de soja comparado com as especificações da ANP.	57
Tabela 7: Parâmetros físico-químicos do diesel comparado com as especificações da ANP. .	58
Tabela 8: Análise elementar dos eletrodos interdigitados obtidos por WDXRF.	67
Tabela 9: Valores obtidos com o circuito elétrico equivalente proposto para o sensor Ba1810.	74
Tabela 10: Variação da resistência de transferência de carga (R2) com a percentagem de biodiesel na amostra, utilizando o sensor Ba1810.....	74

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1. Biodiesel e misturas pseudo-binárias com o diesel.	20
2.2 Métodos utilizados para avaliar a qualidade da mistura biodiesel/diesel.	22
2.3 Sensores para combustíveis.	23
2.4 Espectroscopia Impedância	24
2.4.1 Circuitos elétricos equivalentes	28
3. OBJETIVOS	36
3.1 Objetivo Geral	36
3.2 Objetivos Específicos.....	36
4. METODOLOGIA.....	37
4.1 Arquitetura dos eletrodos interdigitados	37
4.2 Eletrodos interdigitados	40
4.3 Caracterização estrutural e morfológica dos eletrodos	42
4.3.1 Difração de Raios X (DRX)	42
4.3.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)	42
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42
4.3.4 Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda – (WDXRF).	43
4.4 Misturas pseudo-binárias biodiesel/diesel	43
4.5 Comportamento dielétrico das misturas pseudo-binárias combustíveis	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
5.1.1 Influência da quantidade de trilhas nos eletrodos interdigitados	47
5.1.2 Influência da largura dos dígitos.....	48
5.1.3 Influência da distância entre os dígitos	49
5.1.4 Influência da camada condutora.....	52
5.2 Perfil do potencial elétrico	54

5.3 Simulações dos eletrodos interdigitados com amostras de combustíveis	55
5.4 Caracterização físico-química do diesel e do biodiesel.....	57
5.5 Caracterização estrutural e morfológica dos eletrodos.	58
<i>5.5.1 Propriedade Estrutural</i>	<i>58</i>
<i>5.5.2 Caracterização Morfológica</i>	<i>59</i>
5.6 Determinação dos parâmetros experimentais para as medidas elétricas.....	67
5.4 Estudo da sensibilidade de diferentes eletrodos na análise de combustíveis	68
5.7 Estudo do comportamento elétrico de amostras de Diesel S10A, B100, Diesel S10B	70
5.8 Tratamento do sistema com circuito equivalente	73
6. CONCLUSÃO.....	76
REFERÊNCIAS	78

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível líquido composto por uma mistura de ésteres de cadeia longa sendo este, geralmente, obtido pela transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcool de cadeia curta e catalisadores ácidos ou básicos (BORGES *et al.*, 2012).

Devido a semelhança com o diesel mineral, o biodiesel é aplicado como componente com o primeiro, seguindo proporções específicas. Assim, quando puro, o biodiesel é denominado de B100, ao passo que misturas pseudo-binárias com o diesel são genericamente denominadas de BX, onde X é o percentual de biodiesel na mistura.

No caso do biodiesel, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) recomenda que o teor de biodiesel adicionado ao diesel seja equivalente aqueles preconizados pelas normas regulamentadoras EN14078, ASTM D7371 e NBR15568, dentre outras. Sendo tais valores determinados segundo métodos analíticos baseados na espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) (DA COSTA *et al.*, 2015).

Infelizmente, devido ao alto custo operacional e ampla demanda tecnológica de tais metodologias, muitos trabalhos têm sido propostos quanto ao desenvolvimento de novos modelos analíticos fundamentados, inicialmente, na cromatografia e na ressonância magnética nuclear. Entretanto, ainda que tais modelos apresentem uma elevada capacidade metrológica, estes utilizam equipamentos de alto valor comercial, elevado custo de operacional e de manutenção e demandam mão-de-obra extremamente especializada (SCHERER *et al.*, 2011); (FAGUNDES *et al.*, 2007); (FARIA *et al.*, 2007).

Nesse contexto, nos últimos anos, a utilização de técnicas que se baseiam em modelos eletrônicos simplificados tem surgido como uma alternativa aos modelos tradicionais, visto que estes possuem uma boa resolução e além disso, o custo para implementação da técnica é baixo.

Desta forma, muito têm-se proposto quanto a caracterização de um combustível líquido mediante utilização de sensores especiais capazes de monitorar sutis variações das propriedades dielétricas e físico-químicas geradas por mudanças composicionais nos produtos. De acordo com a resolução Nº 30/2016 da ANP, a caracterização dielétrica de combustíveis fósseis líquidos não é exigida por lei; todavia, existe procedimentos analíticos que apresentam grande potencial tecnológico, principalmente quando associada a utilização de sensores embarcados do tipo interdigitados.

Atualmente, os eletrodos interdigitados têm sido utilizadas como dispositivos de ondas acústicas de superfície (ROCHA-GASO *et al.*, 2009), transdutores acústicos (RAMLI; NORDIN, 2011), dispositivos sintonizáveis (KIM *et al.*, 2004), dispositivos para espectroscopia

dielétrica (MAHAMEED; EL-TANANI; REBEIZ, 2010), em estudos de filmes finos dielétricos (RIVADENEYRA et al., 2014), em sensores químicos e de umidade (ULRICH et al., 2007).

Dentre as vantagens operacionais podem ser citadas: facilidade no projeto, processo de fabricação de baixo custo, são fabricados em diversos materiais, 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 em frequência.

Estudos mostram que a capacitância está intimamente relacionada às características composicionais e construtivas (*design*) dos sensores. Sendo assim, é necessário um estudo de como a mudança da morfologia e da arquitetura possam afetar a sensibilidade (RIBEIRO, 2016). Vale lembrar que, comumente, os principais parâmetros geométricos analisados são o comprimento do eletrodo, a distância entre os dígitos, a largura e espessura dos eletrodos, o número de dígitos (pentes), material do substrato e material condutor.

Neste contexto, este trabalho tem por objetivo avaliar como fatores composicionais e topológicos podem modificar o grau de sensibilidade metrológica de sensores capacitivos interdigitados frente às misturas pseudo-binárias biodiesel/diesel. Para tanto, foram simulados modelos teóricos, baseados em equações diferenciais parciais e método de elementos finitos, bem como manufaturado o dispositivo propriamente dito para a viabilização do perfil dielétrico empírico das amostras combustíveis comerciais.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Biodiesel e misturas pseudo-binárias com o diesel.

O biodiesel é um combustível composto por ésteres alquílicos de ácidos graxos derivados de óleos ou gorduras, vegetais ou animais, com propriedades físico-químicas semelhantes ao óleo diesel (CORACH; SORICHETTI; ROMANO, 2017). Esse combustível é obtido a partir da reação de transesterificação, na qual os triglicerídeos presentes nos óleos e gordura reagem com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de um catalisador, gerando dois produtos o éster (biodiesel) e a glicerina (FILHO et al., 2015).

Do ponto de vista tecnológico/ambiental, o biodiesel apresenta algumas vantagens quando comparado ao diesel, tais como: altamente biodegradável, praticamente isento de enxofre e uma combustão mais eficiente. Ademais, pesquisas recentes também indicaram que o uso desse biocombustível reduz a emissão de gases e materiais particulados associados ao efeito estufa e a chuva ácida (SANTOS, J. R. DE J; SOUZA, A. G. DE; SILVA, 2008). Todavia, mesmo sendo uma opção viável ao diesel mineral, o biodiesel ainda não é utilizado puro pois pode causar alguns problemas no funcionamento dos motores, tais como: bloqueio de tubulações, filtros e bombas devido à formação de goma nos tanguês. (MENDONÇA et al., 2008).

Desta forma, ao lançar o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) regulamentado pela Lei nº 11.097, o Governo Federal incentivou a produção de combustíveis de fontes renováveis. Sendo, a partir de janeiro de 2005, autorizada a comercialização, em todo território nacional, de misturas pseudo-binárias de diesel e biodiesel, em proporções controladas (CUNHA et al., 2017).

No entanto, já em 2004, a mistura pseudo-binária foi comercializada voluntariamente, em caráter experimental, com a adição de 2% de biodiesel ao diesel C. Todavia, só em janeiro de 2008, tal composição (B2) foi legalizada compulsoriamente em todo o território nacional (VASCONCELOS, 2010). Com o amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi sucessivamente ampliado pelo CNPE (Conselho Nacional de Política Energética), até o atual percentual de 10% de biodiesel. Deste modo, o biodiesel vem sendo misturado ao óleo diesel em proporções autorizadas, tornando-se crucial o controle do teor de biodiesel na mistura.

Tendo em vista, o controle de qualidade desse combustível, cabe a ANP estabelecer limites quanto ao seu método de produção, desempenho nos motores, a segurança do seu transporte, ao processo de estocagem e as possíveis não-conformidades. Para tanto, é necessário

haver uma investigação rígida acerca do teor de biodiesel empregado de forma a assegurar a qualidade das misturas pseudo-binárias comercializada (RAMOS et al., 2017).

Logo, antes do recebimento destes produtos nas bases e terminais de distribuição (postos de combustíveis e/ou unidades distribuidoras, por exemplo), os resultados das análises realizadas na origem (refinarias) são verificados, para observar se estão de acordo com as especificações da ANP. Desta forma, nas etapas de produção, distribuição e revenda do biodiesel, diesel e da mistura pseudo-binária são feitas amostragens conforme a regulamentação. Tais ensaios são necessários para a emissão de documentos de qualidade, sendo o certificado de qualidade para o biodiesel e para mistura BX, informado no boletim de conformidade (NBR 15512: 2014).

Vale observar que a adição de biodiesel ao óleo diesel pode ser realizada pelas distribuidoras de combustíveis ou pelas refinarias, sendo esta posteriormente entregue às distribuidoras. Para tanto, existem três formas possíveis:

- *Mistura em tanque específico em um terminal (ou instalação de distribuidor) de combustível:* nas instalações de armazenamento de um distribuidor de combustíveis ou de um terminal, a mistura biodiesel/diesel (BX), em proporções preestabelecidas, pode ser executado em um tanque previamente selecionado, a partir de transferência de óleo diesel e biodiesel de forma alternada ou simultânea, com a utilização de misturadores (NBR 15512: 2014);
- *Mistura no caminhão tanque:* caso a operação consista no carregamento dos produtos separadamente em um mesmo compartimento do caminhão-tanque, e recomenda iniciar com diesel, em proporções preestabelecidas. A homogeneização da mistura ocorre durante o percurso, desde a instalação até a entrega ao consumidor final (NBR 15512: 2014);
- *Mistura em linha no carregamento do caminhão tanque:* normalmente pequenas quantidades de biodiesel são introduzidas na linha com utilização de bombas dosadoras, misturado ao óleo diesel pelo movimento turbulento do produto ao longo da homogeneização (NBR 15512: 2014).

2.2 Métodos utilizados para avaliar a qualidade da mistura biodiesel/diesel.

No Brasil, a ANP é o órgão responsável por regulamentar e fiscalizar os diversos tipos de combustíveis fósseis e bioderivados, incluindo neste grupo o biodiesel, diesel e as misturas derivadas. No caso do diesel, a ANP preconiza que o teor de biodiesel adicionado ao diesel seja equivalente aqueles previstos pelas normas regulamentadoras e esse teor de biodiesel na mistura deve ser determinados pelas metodologias EN 14078, ASTM D7371 ou NBR 15568, sendo tais métodos baseados na espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) com auxílio da análise multivariada (DA COSTA et al., 2015).

Entretanto, é necessário ressaltar que estas metodologias ainda apresentam algumas limitações quanto a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel devido à utilização de diferentes oleaginosas para a produção de biodiesel; fato que pode interferir na intensidade de absorção na região do infravermelho, gerando erros maiores que 0,5 % (valores superiores aos limites comerciais permitidos pela ANP). Outro problema está associado ao processo de estocagem da mistura biodiesel e óleo diesel, uma vez que este promove a alteração do perfil de absorbância dos modos vibracionais associados aos estiramentos carbonílicos ($\nu_{C=O}$) de compostos oxigenados (OLIVEIRA et al., 2006). Tais produtos podem fazer com que teores de biodiesel sejam alterados na mistura durante a quantificação do mesmo.

Desta forma nos últimos anos, vários são os trabalhos que propõem metodologias alternativas para a determinação da qualidade destas misturas combustíveis, com destaque para aquelas baseadas em cromatografia gasosa (GC), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), espectroscopia infravermelho próximo (NIR) ou infravermelho médio (MIR), espectroscopia de Raman, espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), e a espectroscopia na região do ultravioleta (UV) (KAMIŃSKI et al., 2006). Ainda que, apresentam uma boa avaliação da qualidade e da composição dos combustíveis, estas têm alto custo de operação, requer mão de obra especializada, utilização de equipamentos, manutenção de equipamentos e além disso a metodologia empregada é bastante onerosa (SILVA et al., 2012)

Ademais, a quantificação do teor de biodiesel em óleo diesel, por métodos cromatográficos são menos apropriados, porque o diesel é formado de uma mistura de hidrocarbonetos, o que acarreta mais dificuldades nas interpretações dos cromatogramas, devido ao grande número de sinais obtidos (KNOTHE, 2006). Para esta quantificação, são mais apropriados os métodos espectroscópicos, uma vez que a interpretação é mais simples.

Outro método usado para medidas de mistura pseudo-binárias de diesel é a RMN na qual, são estudados o perfil de sinais devido a prótons e clusters com áreas nas regiões de 3,6 - 3,7 ppm e 0,8 – 3,0 ppm, respectivamente. O valor obtido depende da composição dos ácidos graxos do biodiesel em consideração aos sinais dos prótons das oleaginosas necessitando do conhecimento antecipado.

A espectroscopia vibracional Raman, combinados a métodos quimiométricos como PCR (regressão de componentes principais), PLS (regressão por mínimos quadrados) ou RNA (redes neurais artificiais), também vem sendo utilizada para determinar teores de biodiesel/diesel e adulterações com óleos vegetais com exatidão superior a 0,05% v/v. Em OLIVEIRA et al., 2007, foi empregado a espectroscopia vibracional de Raman com Transformada de Fourier (FT-Raman) para 120 amostras com finalidade de determinar a qualidade e o teor de biodiesel/diesel. Com este método foi possível identificar a presença de óleos vegetais em amostras de B2 e B5.

2.3 Sensores para combustíveis.

O mercado mundial de produtos petroquímicos está cada vez mais atento as variações de qualidade dos produtos combustíveis quanto a adição de biocombustíveis, a exemplo do AEAC (Álcool Etílico Anidro Combustível) em conjunto com a gasolina e o biodiesel sendo associado ao diesel.

Nesse contexto, as técnicas e dispositivos para detecção de concentrações de misturas de combustíveis também estão ganhando importância (MENDONÇA et al., 2011). Para tanto, estas devem ser capazes de determinar a concentração de misturas de combustíveis, de forma rápida, precisa, compacta e com baixo custo. Diversos trabalhos vêm sendo publicados com relação a sensores para detectar não conformidade em combustíveis, podemos destacar.

ROY, 1999, que propôs um sensor eletrônico para determinar a adulteração de gasolina ou diesel por querosene. O sensor utiliza fibra ótica que mergulhada no combustível, tem o índice de refração alterado em presença de contaminante.

Já SANTOS, 2003, desenvolveu um sensor para determinar a concentração de etanol na gasolina tipo C através da medição de propriedades dielétricas. Por outro lado, TOMITA et al., 2004 desenvolveram uma técnica para medir a concentração de hidrocarbonetos do combustível dentro do cilindro do motor. Neste caso o sensor é colocado na vela de ignição e usa método de absorção de laser infravermelho.

Sob outro ponto de vista, ROCHA; SIMÕES-MOREIRA, 2005 desenvolveram um sensor do tipo coaxial que utiliza um par de eletrodos de aço inoxidável. Esse sensor utiliza impedância para determinar o teor de misturas de gasolina-etanol. Sob outra perspectiva, MENDONÇA et al., 2008 utilizou um sensor capacitivo do tipo eletrodos interdigitados para avaliar as possíveis adulterações de adição de água ao álcool etílico anidro combustível (AEAC) e/ou adição de solventes orgânicos à gasolina.

WIZIACK, 2010, propôs um sistema sensorial de uma “língua” e um “nariz eletrônico” para avaliação da qualidade de gasolina comercial. Já QUEIROZ, 2009, utilizou eletrodos interdigitados sobre substratos de vidro recobertos com filmes de óxidos de titânio e óxido de titânio dopado com prata e quitosana/PS-119, para estudar medidas de capacitância elétrica em função da frequência. Neste, o conjunto formado pelos três sensores e um sensor sem filme foi usado para compor uma “língua eletrônica” para avaliação de etanol e água. Tal “língua eletrônica” foi capaz de distinguir vários tipos de amostras desde que fossem saturadas com cloreto de sódio.

De modo semelhante, TONZAR; OZAKI, 2010 utilizou microeletrodos interdigitados cuja sua superfície foi modificada com polímeros condutores para determinar adulteração em amostras de gasolina. Os sensores foram caracterizados por espectroscopia de impedância e os dados foram analisados por redes neurais artificiais do tipo *multilayer perceptron*. Obtendo bons resultados na detecção de adulteração da gasolina.

Já POSSETTI, 2013 aplicou sensores de fibra ótica baseado em redes de período longo como ferramenta para avaliar combustíveis líquidos. Com esse sistema foi possível a identificação de teores de biodiesel em misturas biodiesel/diesel com resolução de até 0,05% v/v.

Por fim, (DINIZ CARVALHO et al., 2016) demonstraram que é possível utilizar a constante dielétrica para determinar a porcentagem de biodiesel nas misturas binárias de biodiesel/diesel com sensor capacitivo.

2.4 Espectroscopia Impedância

O perfil dielétrico de sistemas elétricos resulta de uma série de mecanismos interconectados (interface sólido|líquido, sólido|sólido, etc.), ainda que muitos destes apresentem tempos de resposta distintos frente a estímulos externos induzidos. Nestes casos, a técnica de espectroscopia de impedância é uma das ferramentas eficazes na identificação de tais

processos físicos e químicos, sendo assim empregada na caracterização de eletrocerâmicas, semicondutores, polímeros, ferroelétricos, cristais líquidos (LVOVICH; LIU; SMIECHOWSKI, 2006; VINAYKUMAR; BERA, 2018).

Não obstante, tem sido empregado na avaliação de sistemas eletroquímicos (RANDVIIR; BANKS, 2013) e no estudo de sistemas heterogêneos como coloides, compósitos e materiais biológicos (MACKAY et al., 2015a), devido a capacidade de separar as contribuições de processos distintos e os tempos de relaxação; ou seja, o tempo que o sistema demora para voltar ao equilíbrio.

Do ponto de vista prático, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) envolve a análise de materiais nos quais a condução iônica é predominante (BARSOUKOV & MACDONALD, 2013). O uso é amplamente difundido na caracterização de baterias, células combustíveis, além do estudo de corrosão de materiais, mecanismos de condução e polarização em polímeros, cerâmicas e óleos etc. (OBERMAIER; BANDARENKA; LOHRI-TYMOZHINSKY, 2018). Ademais, pode ser utilizada para o estudo de materiais dielétricos, na qual são estudados materiais sólidos e líquidos que possuem comportamento altamente resistivo (materiais não condutores), cujas características elétricas envolvem a orientação de dipolos (BARSOUKOV & MACDONALD, 2013)

Segundo CHINAGLIA et al., 2008, a espectroscopia de impedância consiste em colocar uma amostra do material sob investigação, entre dois eletrodos e aplicar um potencial elétrico alternado com uma frequência variável e amplitude. A resposta resultante do material a este sinal é uma corrente elétrica, também variável.

Sendo assim, podemos inferir que a espectroscopia de impedância, envolve a medida da corrente (I), voltagem (V), e do ângulo de fase (θ) sobre uma ampla faixa de frequências, de modo que a impedância (Z) seja definido, por:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)}, \quad (1)$$

no qual: $V(\omega) = V\sin(\omega t)$, $I(\omega) = I\sin(\omega t + \theta)$, $\omega = 2\pi f$, e θ é o ângulo de fase entre a corrente e a voltagem.

Assim, mediante a quantização das componentes resistivas (R), indutivas (L) e capacitivas (C), no domínio da frequência, é possível apresentar a relação existente entre os processos que ocorrem na interface eletrodo-eletrólito de um experimento ((JOSE; CHIAPPETTA, 2014).

Nesse contexto, podemos considerar a impedância como uma generalização da Lei de Ohm ($R = V/I$), na qual a tensão sobre um resistor, quando uma corrente senoidal é aplicada, é dada por:

$$V(t) = RI \cos(\omega t + \theta), \quad (2)$$

na qual: R é a resistência em Ohms, I é a corrente em amperes, ω é a frequência angular em radianos por segundo e θ é a fase da corrente em radianos.

A indutância (L) é a grandeza física associada aos indutores medida em Henry (H), é um parâmetro dos circuitos lineares que relaciona a tensão induzida por um campo magnético variável à corrente responsável pelo campo. Em um indutor a tensão se comporta como a derivada da corrente senoidal aplicada, conforme:

$$V(t) = L \frac{di}{dt} = -\omega LI \sin(\omega t + \theta). \quad (3)$$

Reescrevendo a equação 3, é obtido:

$$V(t) = L \frac{di}{dt} = \omega LI \cos(\omega t + \theta + 90^\circ). \quad (4)$$

Já a capacitância (C) é a corrente que se comporta como a derivada da tensão aplicada sobre os terminais:

$$I(t) = C \frac{dv}{dt} = -\omega CV \sin(\omega t + \theta), \quad (5)$$

na qual: C é a capacitância em Faraday, V é a amplitude da tensão em volts e θ é a fase da tensão em radianos. Reescrevendo a equação 5, é obtido:

$$I(t) = C \frac{dv}{dt} = \omega CV \cos(\omega t + \theta + 90^\circ). \quad (6)$$

Segundo JOSE; CHIAPPETTA, 2014, as equações (4) e (6) mostram a defasagem de um quarto de ciclo entre tensão e corrente, no qual em um indutor a tensão está adiantada de 90° com relação a corrente e num capacitor esta relação é oposta – a corrente é que está adiantada de 90° com relação a tensão. Ao mesmo tempo, em (2) mostra que um resistor ideal não introduz nenhuma diferença de fase entre estas duas grandezas.

Para modelar o comportamento no plano complexo em (2), (4) e (6) foram reescritas na forma complexa, desta forma:

$$Z_r(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = R, \quad (7)$$

$$Z_L(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = j\omega L, \quad (8)$$

$$Z_C(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = -\frac{j}{\omega C}, \quad (9)$$

no qual: j é a unidade imaginária com a seguinte propriedade: $j^2 = -1 \Rightarrow j = \sqrt{-1}$. A impedância total complexa, formada por arranjos série/paralelo dos componentes R, L e C, é dada pela seguinte soma:

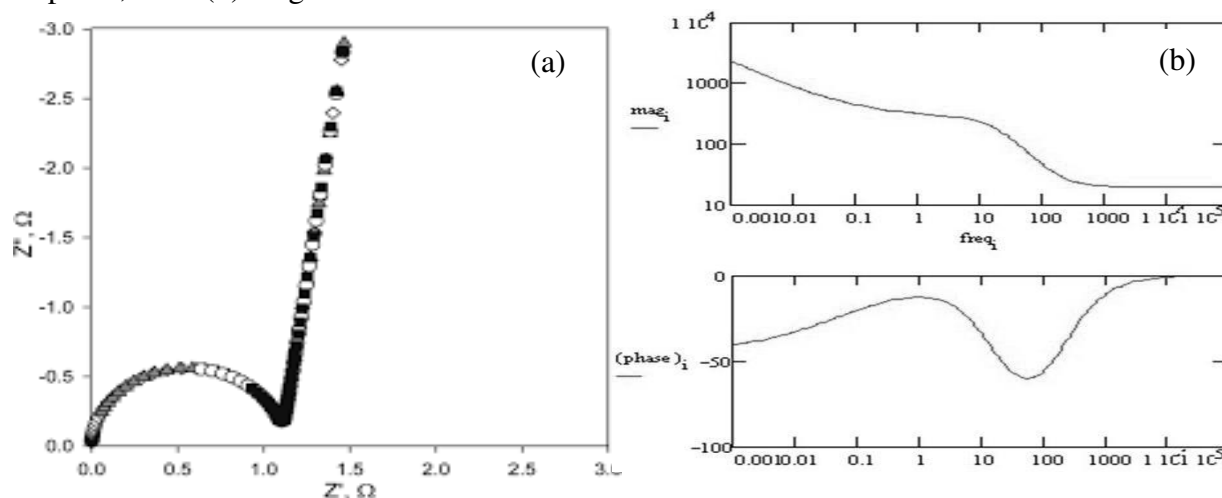
$$Z(\omega) = Z'(\omega) + Z''(\omega), \quad (10)$$

na qual: Z' e Z'' são as partes real e imaginária, respectivamente.

A representação gráfica da impedância complexa em função da frequência, é usualmente realizada utilizando os diagramas de Nyquist e de Bode. Em um diagrama de Nyquist, as medidas de impedância são traçadas em coordenadas polares, tendo a frequência variando de zero a infinito, sendo que esse conjunto de pontos medidos em uma faixa de frequências, forma uma curva no plano complexo (DAMOS; MENDES; KUBOTA, 2004).

Já o diagrama de Bode é uma representação gráfica da impedância complexa, sendo composto por dois gráficos distintos: um representando a dependência do módulo com relação a frequência, ($\log|Z|$ versus $\log \omega$) e o outro representando a dependência da fase com relação a frequência (θ versus $\log \omega$) (GU *et al*, 2005). A Figura 1 mostra as representações de Nyquist e de Bode para um circuito série/paralelo de duas constantes de tempo.

Figura 1: Representação da impedância complexa em função da frequência no (a) plano complexo, e em (b) magnitude e fase.



Fonte: Chiappetta Filho, 2014.

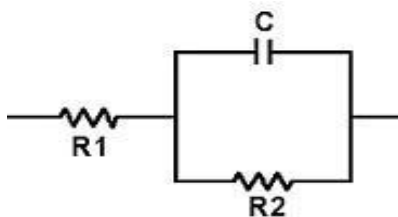
2.4.1 Circuitos elétricos equivalentes

Para auxiliar a interpretação dos resultados de impedância elétrica são usualmente utilizados modelos de circuitos equivalentes capazes de correlacionar tais propriedades com características micro ou macroscópicas da matéria (MEIER; KARG; RIESS, 1997); (GOZZI et al., 2006).

Do ponto de vista formal, um circuito elétrico equivalente é uma combinação de alguns elementos elétricos/eletroquímicos que submetido às condições experimentais do sistema analisado, apresenta o mesmo comportamento (VAN DER MERWE et al., 2013). Nestes, normalmente, o modelamento matemático é gerado a partir da análise das principais características das curvas extraídas. Embora seja um método extremamente simples e suficientemente preciso, com o auxílio de ferramentas de processamento e de métodos de regressão não-lineares é possível automatizar a medida.

É interessante que o circuito equivalente proposto seja simples e que melhor se ajuste às curvas medidas, sendo este normalmente baseado no circuito de Randles (Figura 2) (BARD; FAULKNER, 2001).

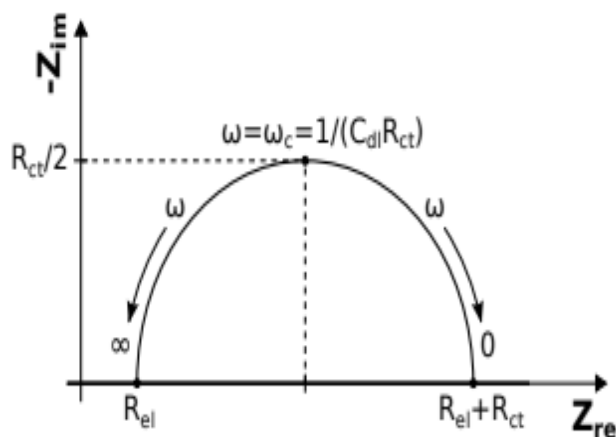
Figura 2: Circuito equivalente de Randles: R1 (resistência do eletrólito) C (capacitância de dupla camada) e R2 (Resistência de transferência de carga).



Fonte: Chiappetta Filho, 2014.

Neste circuito estão inseridos a resistência do eletrólito (R1), a capacitância de dupla camada (C) e a resistência de transferência de carga (R2), sendo estes representados pelo diagrama de Nyquist (Figura 3). Podemos observar que em altas frequências a impedância de C é muito baixa fazendo com que a impedância medida tenda a R1. Por outro lado, em frequências muito baixas a impedância de C se torna muito alta e a medida de impedância tende para o somatório de (R1 + R2).

Figura 3: Representação esquemática do diagrama de Nyquist para o circuito de Randles.



Fonte: Chiappetta Filho, 2014.

Os processos Farádicos estão relacionados com a transferência de cargas (elétrons) através da interface metal-solução. Os eletrodos envolvidos nesses processos são usualmente chamados de eletrodos de transferência de carga. Esta transferência de elétrons causa a oxidação ou a redução dos eletrodos e de acordo com a Lei de Faraday ((JOSE; CHIAPPETTA, 2014).

Os processos Farádicos galvânicos, ocorrem espontaneamente ao serem curto-circuitados os eletrodos e eletrolíticos. Neste caso, a reação oxirredutiva é forçada por uma

fonte externa que aplica um potencial superior ao potencial reversível da célula. Já os processos não Farádicos são caracterizados pela não ocorrência das reações de transferência de cargas devido a um desfavorecimento cinético ou termodinâmico (BARD; FAULKNER, 2001).

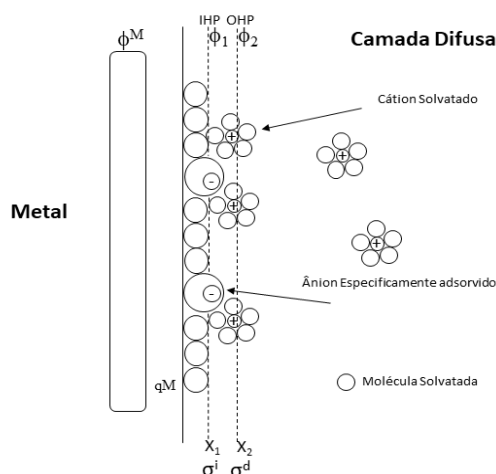
Na região interfacial de dupla camada eletrolítica o potencial eletrostático (φ) difere do potencial eletrostático do interior da solução, resultando num acúmulo ou carência de determinadas espécies com relação ao meio da solução. Este processo é conhecido como adsorção de espécies e pode envolver íons e dipolos (BARD; FAULKNER, 2001).

A Figura 4 detalha a composição da região de interface, onde a camada interna é formada por íons ou moléculas adsorvidas especificamente e dipolos. Nela, a adsorção específica se dá pela adsorção de íons na superfície do eletrodo, depois destes terem perdido parcial ou totalmente sua solvatação; ou seja, perdem suas ligações com os dipolos do solvente e se ligam fortemente à superfície do eletrodo.

Estes íons podem ter a mesma carga ou carga oposta à do eletrodo e a densidade de carga total definida por σ_i (expresso em $\mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$). A localização do centro elétrico dos íons adsorvidos especificamente é denominado de plano interior de Helmholtz (IHP, do anglicanismo *Inner Helmholtz Plane*) e é representado na Figura 5.

Já a distância (x_2) equivale ao centro elétrico dos íons solvatados que mais se aproximam do metal. Este plano é denominado de plano exterior de Helmholtz (OHP, do anglicanismo *Outer Helmholtz Plane*). Estes íons são chamados de não-especificamente adsorvidos e sua interação com o metal polarizado envolve apenas forças eletrostáticas de longa distância; portanto, sua interação não depende das propriedades químicas dos íons (BARD; FAULKNER, 2001).

Figura 4: Região de dupla camada eletrolítica com ânions especificamente adsorvidos.



Fonte: Adaptado de (BARD; FAULKNER, 2001).

A capacitância da dupla camada é dada pela relação entre o potencial aplicado nos eletrodos e a carga total resultante das espécies ordenadas na região interfacial da solução (σS), dada por:

$$\sigma S = \sigma_i + \sigma_d \quad (11)$$

Com o uso de uma fonte externa de tensão, a quantidade de espécies adsorvidas e a concentração iônica desta região pode ser controlada; desta forma, a capacitância da dupla camada eletrolítica mostra uma forte dependência ao potencial aplicado, diferindo do comportamento de um capacitor ideal.

Como mencionado anteriormente, os processos que ocorrem na interface eletrodo-eletrólito podem ser modelados por circuito elétrico equivalente composto por componentes ideais (resistores, capacitores, indutores, etc.) e componentes dependentes da frequência (elemento de fase constante, elemento de Warburg, etc.) (BARSOUKOV & MACDONALD, 2013)

Resistores são utilizados em circuitos elétricos equivalentes para descrever, por exemplo, a resistividade da amostra analisada; ao passo que, capacitores estão associados às propriedades dielétricas. O estudo sobre a distribuição de tempos de relaxação em um sistema é apontado como origem do “elemento de fase constante” (CPE, *Constant Phase Element*) – elemento empírico normalmente observado em medidas de impedância da interface eletrodo/eletrólito ((BARSOUKOV & MACDONALD, 2013)

2.5 Eletroestática e Sensores Capacitivos

O desenvolvimento de sensores capacitivos envolve cargas móveis, superfícies parcialmente condutoras e fontes de potencial de corrente alternada. Para uma análise precisa dos campos e correntes que compõem um sensor capacitivo, devem ser usadas as equações de Maxwell que relacionam o campo elétrico ao magnético e a densidade de carga à densidade de corrente.

Segundo MOTA, (2015), as equações que descrevem o fenômeno físico em um sensor capacitivo podem ser descritos pelas equações de Maxwell.

$$\nabla \times E = - \frac{\partial B}{\partial t} \quad (12)$$

$$\nabla \times H = J + \frac{\partial D}{\partial t} \quad (13)$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (14)$$

$$\nabla \cdot D = \rho, \quad (15)$$

no qual, E representa o campo elétrico, H representa o campo magnético, B representa o fluxo magnético e D representa a densidade de fluxo elétrico.

Na equação (12), é possível observar a Lei de Faraday que demonstra a interação entre um campo elétrico e um campo magnético variável. Na equação (13) expressa a Lei de Ampère que vai explicar que as fontes dos campos magnéticos são correntes elétricas dadas pela densidade de corrente J e pelo deslocamento variável de corrente. A equação (14) refere-se a Lei de Gauss do magnetismo e expressa a inseparabilidade dos polos magnéticos. Por fim, em (15) que representa a Lei de Gauss e expressa que as cargas ρ [C] são o termo fonte para o campo elétrico.

As equações 12 a 15, podem ser estendidas para as equações constitutivas. Os materiais que satisfazem (16) são denominados diamagnéticos ou paramagnéticos. Os diamagnéticos se assemelham aos dielétricos, fazem decrescer o valor do campo, já os paramagnéticos têm o efeito contrário.

$$B = \mu H \quad (16)$$

$$D = \varepsilon E, \quad (17)$$

na qual: μ representa a permeabilidade magnética e ε a permissividade dielétrica.

Nesse contexto, a permeabilidade (μ) é dada pelo produto $\mu = \mu_0 \mu_r$, em que: μ_0 representa a permeabilidade absoluta dada por $4\pi \times 10^{-7} \text{ VsA}^{-1}\text{m}^{-1}$ e μ_r representa a permeabilidade relativa (adimensional). Similarmente, (ε) é dada pelo produto $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$, sendo que ε_0 representa a permissividade absoluta dada por $8,854 \times 10^{-12} \text{ A.sV}^{-1}\text{m}^{-1}$ e ε_r representa a permissividade relativa (BAXTER, 1996). Além disso, a Equação 18 é denominada como Lei de Ohm e descreve a interação entre a densidade de corrente, J, e o campo elétrico, E, em um meio condutivo em que σ representa a condutividade em $\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$.

$$J = \sigma E. \quad (18)$$

Como mencionado anteriormente, alguns dos efeitos que se propagam em um sensor capacitivo pode ser descrita pelas equações de Maxwell; no entanto, algumas simplificações

devem ser feitas para se obter equações diferenciais para eletrostática. Segundo Neumayer *et al.*, (2011), as principais considerações são:

- As cargas estão permanentemente fixas no espaço, ao se moverem, fazem com que o escoamento estacionário em um circuito (de forma que ρ e J são constantes no tempo). Nestas circunstâncias, todos os termos das equações de Maxwell que são derivadas temporais desaparecem e desta forma, não há interconexão entre o campo elétrico e o campo magnético;
- A condutividade do material é pequena;
- Nos problemas eletrostáticos, se as cargas são confinadas nas superfícies dos condutores ou isolantes, não há cargas livres no material, ou seja, $\rho=0$.

De modo geral, quando aplicada essas simplificações nas equações de Maxwell são obtidas equações do campo eletrostático:

$$\nabla \times E = 0 \quad (19)$$

$$\nabla \times D = 0 \quad (20)$$

$$D = \epsilon E. \quad (21)$$

Na equação 22, o rotacional do campo elétrico é zero. Desse modo, o campo elétrico pode ser descrito como o gradiente de um potencial escalar em que ϕ é o potencial escalar elétrico, dado em Volts. Conforme demonstrado na equação 22:

$$E = -\nabla\phi. \quad (22)$$

Sendo assim, a principal função da eletrostática é constatar a distribuição de potencial elétrico ϕ e a intensidade do campo elétrico em cada ponto do campo, dadas as cargas ou potenciais dos corpos carregados.

A equação diferencial eletrostática (23) quando utilizada com a tensão ou a distribuição da intensidade do campo elétrico, quantidades integrais de capacitância, energia ou força podem ser determinadas (MOTA, 2015).

$$\nabla \cdot (\epsilon \nabla \phi) = 0. \quad (23)$$

Segundo Regtien & Dertien, 2018 define-se capacitor como sendo um componente eletrônico que armazena cargas elétricas na forma de um campo eletrostático e essa carga é mantida durante certo período, mesmo que a alimentação seja retirada. Nesse contexto, a

capacitância é determinada como sendo a relação entre a quantidade de carga acumulada por um corpo e a diferença de potencial elétrico que o corpo assume, sendo dado por.

$$C = \frac{Q}{\Delta V}. \quad (24)$$

Dessa forma, a capacitância pode ser calculada a partir do estudo de placas paralelas com área (A) separadas por uma distância (d) e carregadas com cargas iguais e de sinais contrários, logo:

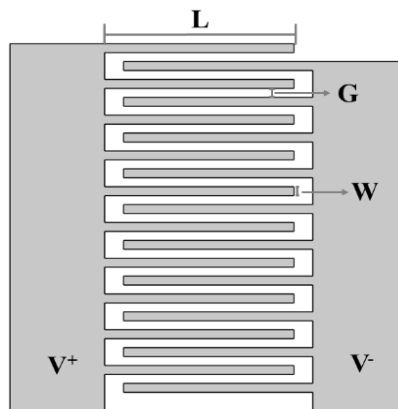
$$C = \varepsilon \frac{A}{d}. \quad (25)$$

Para o caso ideal, a distância entre as placas é muito pequena e o espaço entre elas é preenchido por um material dielétrico homogêneo. Sendo assim, o campo elétrico pode ser considerado uniforme e sem perdas de fluxo nas bordas das placas (REIS, 2011).

Nesse contexto, ao variar a distância (d), a capacitância, entre duas placas paralelas, varia inversamente proporcional, dessa forma, a utilização desta configuração possibilita a aplicação para desenvolvimento de sensores capacitivos. Esse tipo de dispositivo mensura eletronicamente a capacitância entre dois ou mais condutores na presença de um dielétrico, comumente ar ou líquido.

Assim, o sensor desenvolvido neste trabalho utiliza medidas da capacitância de eletrodos interdigitados, tais estruturas capacitivas são formadas por pares de trilhas metálicas ordenadas em forma de pente e encaixadas entre si (Figura 5).

Figura 5: Parâmetros geométricos dos eletrodos interdigitados.



Fonte: Elaborada pelo Autor

Esses dispositivos podem detectar sutis variações na capacitância de misturas pseudo-binária de biodiesel/diesel visto que são dois líquidos com permissividade diferente. No entanto, parâmetros como as dimensões dos eletrodos e a distância entre os dígitos devem ser mantidas constante (RIBEIRO, 2016).

Segundo QURESHI *et al.*, 2010, as metodologias de detecção de fluidos utilizando eletrodos interdigitados é uma técnica promissora, uma vez que o processo de fabricação é baixo custo, a modelagem e o cálculo da sensibilidade são facilmente implementados. Ademais, podem trabalhar em uma grande faixa de frequência e detectar múltiplos efeitos físicos em diferentes domínios, tais como: elétrico, magnético e acústico (BENTO RIBEIRO et al., 2015).

Não obstante, existe diversas técnicas para a fabricação desses dispositivos, além disso, podem ser utilizados uma grande variedade de substratos, como: vidro, alumina, quartzo e até mesmo substratos flexíveis. Desta forma, teremos dispositivos compactos e que possuem boa autonomia e portabilidade (ALTINTAS; KALLEMPUDI; GURBUZ, 2014).

O sensor capacitivo desenvolvido neste trabalho teve como base o método analítico desenvolvido por IGREJA & DIAS, (2004). Tal modelo utiliza equações para a capacitância entre dois eletrodos interdigitados, para tanto, foram utilizadas técnicas de mapeamento conforme a capacitância parcial paralelo. Este modelo foi formulado para sensores que utilizam eletrodos com qualquer largura e espaço entre dígitos e também para um dispositivo com várias camadas de filmes finos com espessuras e permissividade diferentes.

Segundo IGREJA & DIAS (2004), a avaliação da capacitância é obtida mediante os seguintes parâmetros: permissividade elétrica relativa (ou constante dielétrica) dos materiais utilizados (ϵ_r), comprimento dos dígitos (L), largura (W) e espaçamento entre os dígitos (G).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Desenvolver eletrodos interdigitados para determinação composicional de misturas pseudo-binárias de biodiesel/diesel comerciais mediante medida capacitiva.

3.2 Objetivos Específicos

- Propor diferentes arquiteturas de eletrodos interdigitados utilizando modelagem computacional;
- Avaliar a influência dos parâmetros geométricos dos eletrodos sobre características capacitivas;
- Caracterizar estruturalmente os eletrodos produzidos por Difractometria de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica;
- Avaliar o comportamento elétrico de amostras de Diesel S10A (B0) e B100 e misturas pseudo-binária de biodiesel/diesel;
- Analisar e caracterizar o comportamento dos eletrodos interdigitados por circuito equivalente;
- Desenvolver e validar a metodologia de obtenção dos parâmetros avaliados segundo métodos estatísticos adequados;

4. METODOLOGIA

4.1 Arquitetura dos eletrodos interdigitados

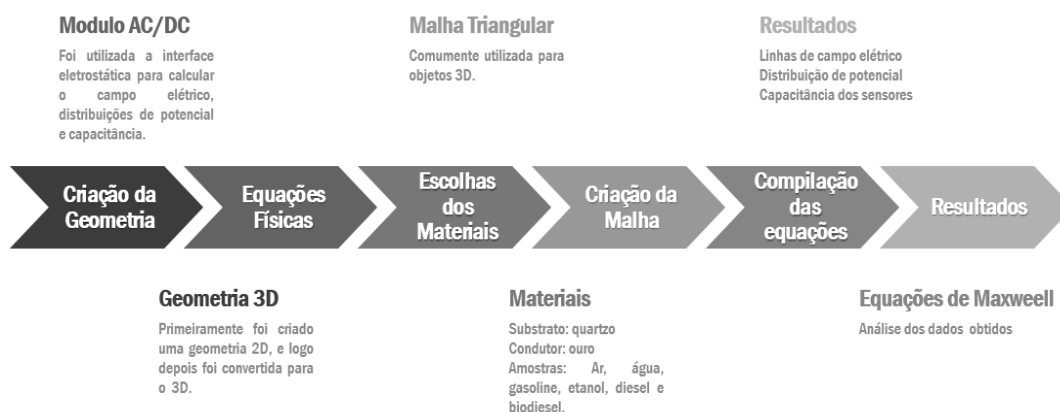
No presente trabalho é proposto um sensor do tipo capacitivo, para analisar misturas pseudo-binárias de biodiesel/diesel. Para tanto, ao ser imerso nessa mistura, o eletrodo interdigitado deverá ter seus dígitos recobertos pelo analito (material dielétrico em teste) sem que haja perdas de sensibilidade metrológica ou desgaste do sensor durante operação e/ou limpeza.

Nesse sentido, antes da confecção propriamente dos dispositivos (eletrodos interdigitados), foram avaliados empregando diferentes geometrias espaciais, visando a implementação desses dispositivos e um aumento de resposta destes eletrodos ao perfil dielétricos das misturas pseudo-binárias de diesel e biodiesel.

Para tanto, foram avaliadas a taxa de metalização do eletrodo, a largura dos dígitos, comprimento dos dígitos e a distância entre os dígitos além, é claro, da composição química dos materiais do substrato e da camada condutora. Desta forma, todos os layouts foram desenvolvidos na plataforma COMSOL Multiphysics®, mediante aplicação do Método dos Elementos Finitos (FEM).

Assim, as simulações foram divididas em três etapas distintas, a citar: pré-processo, solução e pós-processo. A primeira seção abrangeu a criação da geometria o modelo de elementos finitos e a definição dos parâmetros. A segunda etapa abrangeu a criação da malha e resolução de equações diferenciais. E, por fim, a terceira etapa compreendeu a visualização e análise dos resultados obtidos no pós-processamento (Figura 6).

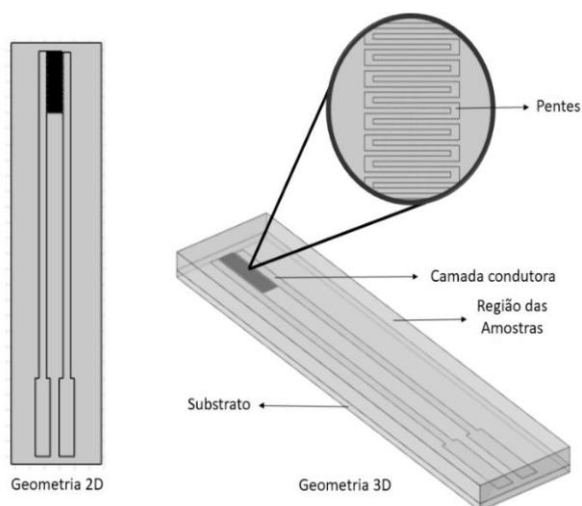
Figura 6: Esquema de desenvolvimento para criação dos eletrodos interdigitados.



Fonte: Elaborada pelo Autor

Nesse contexto, o primeiro passo foi definir a geometria bidimensional (2D) do eletrodo para posterior projeção em espaço tridimensional (3D). Para tanto, foi adotada uma topologia linear cujas linhas condutoras estariam dispostas de modo alternado na forma de “pentes concêntricos” e em layout retangular (Figura 7).

Figura 7: Representação das geometrias bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D) dos eletrodos interdigitados.



Fonte: Elaborada pelo Autor

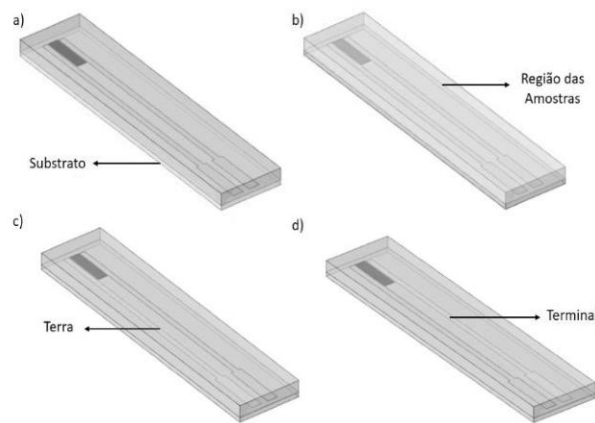
Após a criação da geometria, foi empregado o *módulo de eletrostática* do software comercial COMSOL Multiphysics®, que disponibiliza na sua biblioteca diferentes valores de permissividade relativa de matérias condutores e dielétricos (Tabela 1).

Tabela 1: Relação de matérias com suas respectivas permissividades relativa.

Material	Permissividade Relativa
Quartzo	4,2
Ouro	6,4
Ar	1,0
Água	80,4
Álcool	24,3
Gasolina	2,0
Diesel	2,1
Biodiesel	3,3

Após definirmos a física e o módulo que iremos utilizar, devemos determinar as condições de contorno na geometria. Desta forma, os eletrodos foram projetados em quatro regiões ou domínios distintos (Figura 8).

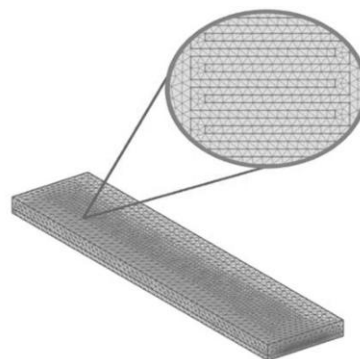
Figura 8: Condições de contorno para o eletrodo interdigitados. (a) substrato de quartzo, (b) região das amostras, (C) terminal 0 V e (d) terminal de excitação.



Fonte: Elaborada pelo Autor

Após definirmos as condições do contorno, construiu-se a malha de elementos finitos no intuito de avaliar os níveis de refinamento da malha, onde percebeu-se que o nível denominado como “finer” demonstrou resultados mais condizentes com os dados da literatura (RIVADENEYRA et al., 2018; PRADHAN; MITRA; DAS, 2010). Vale observar que o modelo proposto gerou uma malha com 231,894 elementos tetraédricos em volume compacto fixo (Figura 9).

Figura 9: Distribuição de malha, em ambiente tridimensional (3D), para os eletrodos interdigitados.



Fonte: Elaborada pelo Autor

As configurações estabelecidas para a geração da malha são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Configurações estabelecidas para a geração da malha utilizada na simulação.

Condições	Estrutura
Número de elementos	231,894
Tamanho máximo dos elementos	0,0545 mm
Tamanho mínimo dos elementos	0,0205 mm
Taxa máxima de crescimento dos elementos	1,35
Resolução da curvatura	0,3
Resolução de regiões estreitas	0,85

Para a realização da última etapa da simulação, foi empregado método estacionário para efetuar o cálculo da capacitância, no qual o primeiro eletrodo foi definido como terminal 0 V (Terra) e o segundo eletrodo recebeu uma tensão igual a 0.2 V (Figura 8).

O cálculo da capacitância é dado pela seguinte matriz:

$$\begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ \vdots \\ Q_N \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1N} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{N1} & C_{N2} & \dots & C_{NN} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ \vdots \\ V_N \end{pmatrix}$$

Onde Q_N é a carga C_{NN} são os coeficientes dessa matriz, são chamados de capacitâncias parciais ou capacitâncias agrupadas e V_N é a tensão aplicada.

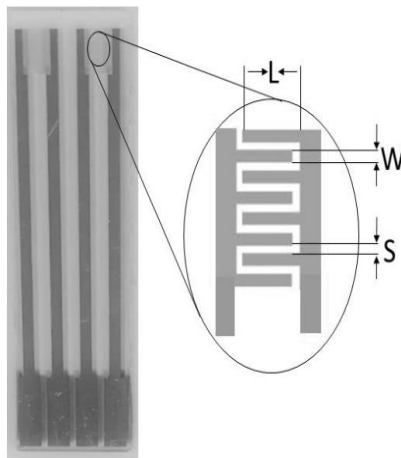
Após a realização de todas as etapas de pré-processamento e criação da malha para a resolução das equações, foi realizada a simulação dos modelos e em seguida o pós-processamento no qual foram tratados os resultados obtidos.

4.2 Eletrodos interdigitados

Após a etapa de modelagem foi possível definir os principais parâmetros geométricos dos eletrodos capacitivos a serem fabricados. Desta forma, os elétrodos interdigitados anteriormente projetados foram fabricados, via processo fotolitografia microeletrônica. Para tanto, foi empregado um substrato de quartzo (SiO_2) cuja superfície foi depositada uma camada de cromo de 5 nm e uma condutora de ouro metálico (Espessura $\text{Au}^0 \approx 225$ nm). A geometria

dos eletrodos interdigitados (Figura 10).

Figura 10: Geometria genérica do sensor na qual L é a largura, S é o Gap e W é a espessura do dígito.



Fonte: Elaborada pelo Autor

Neste trabalho, foram desenvolvidos eletrodos com topologia planar devido a maior fluidez cinemática dos combustíveis sobre a superfície do eletrodo interdigitados. Ademais, tal configuração possibilita a geração de dispositivos de dimensões reduzidas. Neste sentido foram adotadas as seguintes dimensões e número de barramentos paralelos (dígitos) (Tabela 3):

Tabela 3: Características dos eletrodos interdigitados.

Sensor (código)	Gap (μm)	Área total (mm^2)	Número de dígitos	Dimensão (mm)
Ba1810	10	1,25	20	(28,0) x (5,0) x (0,4)
Ba1820	20	1,65	20	(28,0) x (5,0) x (0,4)
Ba1830	30	2,00	20	(28,0) x (5,0) x (0,4)
Ba1850	50	2,80	20	(28,0) x (5,0) x (0,4)

4.3 Caracterização estrutural e morfológica dos eletrodos

4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Os eletrodos tiveram estrutura avaliada pela técnica de Difração de Raios X utilizando um difratômetro da marca Bruker, modelo D8 Advance, com radiação Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) e detector LynxEye, operando em 40 kV e 40 mA. Os dados foram obtidos no intervalo angular entre 20 e 100°, com passo de 0,02°, tempo de contagem de passo de 0,5 s e com comprimento de onda da radiação de CuK α igual a 1,5406.

Os padrões de DRX das amostras foram avaliados inicialmente pela comparação junto ao banco de dados *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), inserido no software Xpert High Score Plus®, para a determinação qualitativa das fases contidas nos eletrodos.

4.3.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Imagens topográficas tridimensionais e análise de rugosidade e adesão dos eletrodos foram realizadas usando um microscópio de força atômica, modelo Multimode 8 (BRUKER) no modo QNM (Peak Force Tapping Quantitative Nanomechanics), utilizando sondas modelo SCANASYST-AIR (BRUKER) de constante de mola nominal de 0,4 N.m⁻¹ e raio nominal da ponta de 2 nm aproximadamente. Para tanto, os eletrodos interdigitados foram fixados no porta-amostras magnético do MFA com o auxílio de fita adesiva dupla face e levados para análise no microscópio.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A topologia do eletrodo fabricado foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em um equipamento ZIESS EVO HD15, com magnificação de 150x e vácuo 10⁻⁷ Pa tensão de aceleração de elétrons de 5 kV.

Nesta, as amostras foram colocadas sobre a superfície do suporte de alumínio sob uma fita de carbono dupla face. Já a análise composicional de tais dispositivos foi mediada via Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X (EDX) foi obtido por um equipamento

Quantax (BRUKER) que dispõe de um sistema de microanálise química por dispersão de energia.

4.3.4 Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda – (WDXRF).

A confirmação da composição elementar dos eletrodos interdigitados e os respectivos substratos foram confirmadas num Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda da Bruker, modelo S8 Tiger, utilizando fonte de radiação de Ródio (Rh), colimador 0,23 graus, cristais PET, LiF200, XS-55, XS-Ge-55, filmes Myler® (3,6 µm), recipientes de teflon e diâmetro da máscara 34 mm.

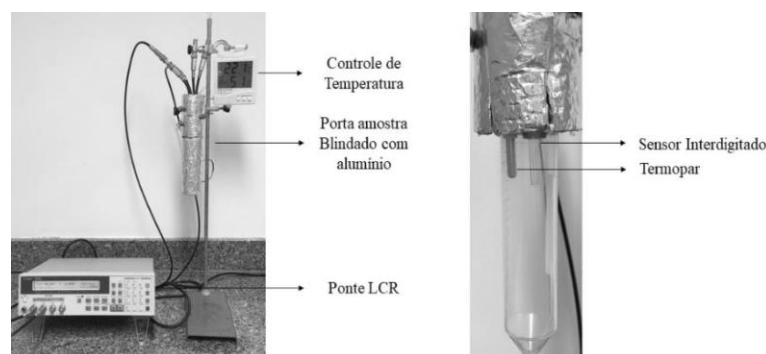
4.4 Misturas pseudo-binárias biodiesel/diesel

Considerando a legislação vigente, a porcentagem de biodiesel adicionado ao diesel é de 10 %, sendo assim, foram preparadas misturas com percentuais de biodiesel no diesel em torno dessa concentração. Portanto, foram preparadas misturas pseudo-binárias de diesel/biodiesel de soja (v/v) nas seguintes concentrações: B0, B3, B5, B7, B10, B12, B14 e B100. Para tanto, foram utilizados amostra de diesel S10 (A) e biodiesel (B100) cedidos gentilmente pela Granel Química Ltda.

4.5 Comportamento dielétrico das misturas pseudo-binárias combustíveis

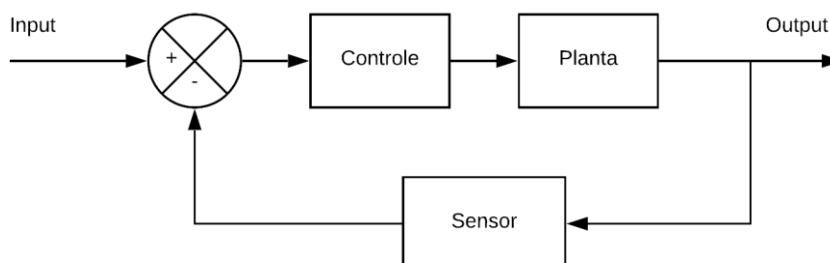
Para minimizar os efeitos de interferência externa que poderiam influenciar nos resultados mensurados, foi utilizado um arranjo condutor baseado no princípio da Gaiola de Faraday. Desta forma, foram realizadas medidas de capacitância nas amostras de combustíveis (AEHC, Diesel S10A, Diesel S10B, B100) com os quatro tipos de microelétrodos interdigitados disponíveis, com o intuito de verificar a respostas dos eletrodos a esses combustíveis. Para tanto, utilizamos uma ponte LCR da AGILENT, modelo 4263-8, sendo o experimento realizado em triplicata (Figura 11).

Figura 11. Arranjo de sensores em funcionamento com a ponte LCR.



As medidas foram realizadas nas seguintes condições: tempo de estabilização do sensor de 5 minutos, esse foi o tempo mínimo observado para que a resposta elétrica dos eletrodos estabilizasse, frequência constante de 1 kHz, amplitude (tensão) de 1 V e a temperatura foi mantida a $21 \pm 0,1$ °C. Vale ressaltar que tanto a temperatura interna e externa, foram monitoradas, durante todo o experimento. Na troca de cada combustível os eletrodos foram lavados com acetona e secos a temperatura ambiente (25 °C) (Figura 12).

Figura 12: Diagrama de blocos dos eletrodos em funcionamento com a ponte LCR.



Fonte: Elaborada pelo Autor

4.4 Seleção de condições experimentais

Foram realizados testes preliminares, com a finalidade de verificar a linearidade do sistema. Para tanto, utilizamos um impedanciômetro Solartron SI 1260 em conjunto com os arranjos de eletrodos (Figura 13).

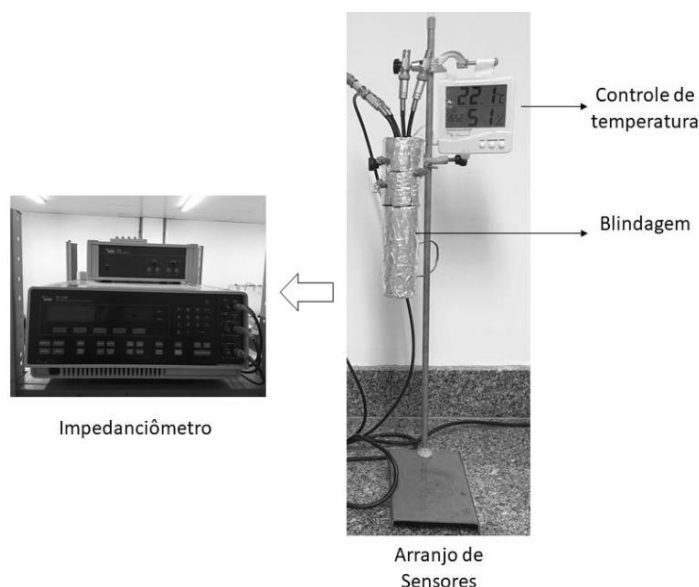
Nesse contexto, adotamos as seguintes amplitudes de potencial CA = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25 e 0,3 V. Ademais, para cada medição de impedância, foram realizadas 40 réplicas, com 20

pontos por década, nas faixas de frequência de: 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz, 1000 Hz, 10000 Hz e 100000 Hz.

Em seguida, em posse dos resultados obtidos, foi calculado a razão $|Z|$ para todos os valores de amplitude testadas pelo valor do $|Z|$ para a menor amplitude estudada, no nosso caso 0,05 V, em (19). Sendo a amplitude mais adequada aquela caracterizada por um valor igual a 1 ou o mais próximo possível.

$$\text{Razão} = \frac{|Z|_{\text{novo}}}{|Z|_{50mV}} \quad (26)$$

Figura 13. Arranjo de sensores em funcionamento com impedanciômetro solartron SI1260.



Fonte: Elaborada pelo Autor

4.5 Avaliação do comportamento elétrico do diesel puro, biodiesel e a mistura B10.

Após a seleção da melhor amplitude para o sistema, foi realizado estudo preliminar e qualitativo do comportamento elétrico do biodiesel (B100), do diesel puro (B0) e da mistura B10 (mistura atualmente proposta para comercialização no Brasil - Resolução ANP N° 30 de 23/06/2016). Para tanto, utilizamos um impedanciômetro Solartron SI 1260, que possui uma ampla faixa de frequências, desde $f=1$ Hz até $f=1$ MHz ($f = \omega/2\pi$).

Para tanto, o arranjo dos eletrodos interdigitados foi conectado ao medidor de impedância por um cabo com blindagem e entrada BNC, ambos com 50 ohm. A tensão utilizada durante o

experimento foi de 0,2 V, com faixa de frequência de 1×10^6 Hz e 5 pontos por décadas. As medidas foram realizadas com a temperatura de $21 \pm 0,1$ °C. Sendo todo o processo controlado por computador.

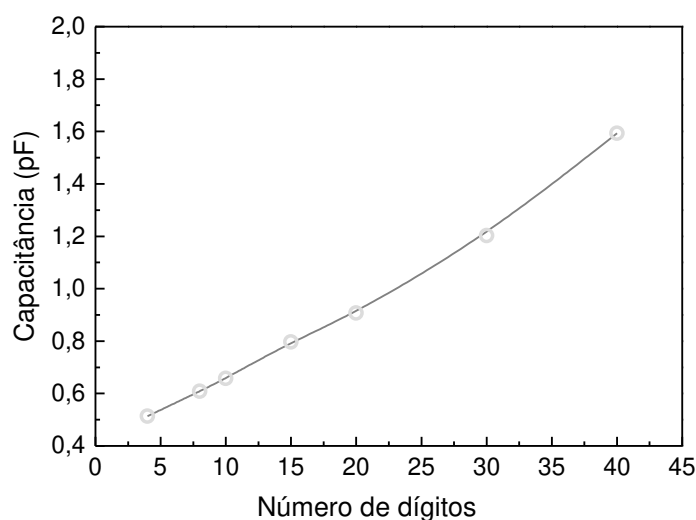
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos da simulação e da aplicação dos eletrodos interdigitados na avaliação de aditivos na mistura pseudo-binária de biodiesel/diesel. Em um primeiro momento, serão discutidos os resultados referentes aos layouts dos dispositivos. Na sequência, serão tratados os resultados do potencial elétrico, distribuição do campo elétrico no sensor e o campo elétrico entre as armaduras condutoras (trilha) dos eletrodos interdigitados. Não obstante, será apresentada uma comparação entre os resultados obtidos na simulação e os resultados experimentais. E por fim, serão abordados os diagramas de Nyquist e de Bode e o circuito equivalente obtido experimentalmente.

5.1.1 Influência da quantidade de trilhas nos eletrodos interdigitados

Diversos estudos têm sido conduzindo com intuito de otimizar a relação entre a sensibilidade capacitiva e a área efetiva dos eletrodos interdigitados, principalmente em sistemas miniaturizados (RIVADENEYRA et al., 2014). Desta forma, neste trabalho, foram definidos como parâmetros fundamentais a quantidade de dígitos, a camada condutora, a largura do dígito e a distância entre os dígitos. Utilizamos nas simulações como material dielétrico o ar ($\epsilon = 1,000$). Nesse contexto, foi avaliado a contribuição de números de trilhas condutoras – usualmente chamadas de dígitos – sobre a capacitância total dos eletrodos propostos.

Figura 14: Capacitância total em função do número de dígitos dos eletrodos interdigitados.



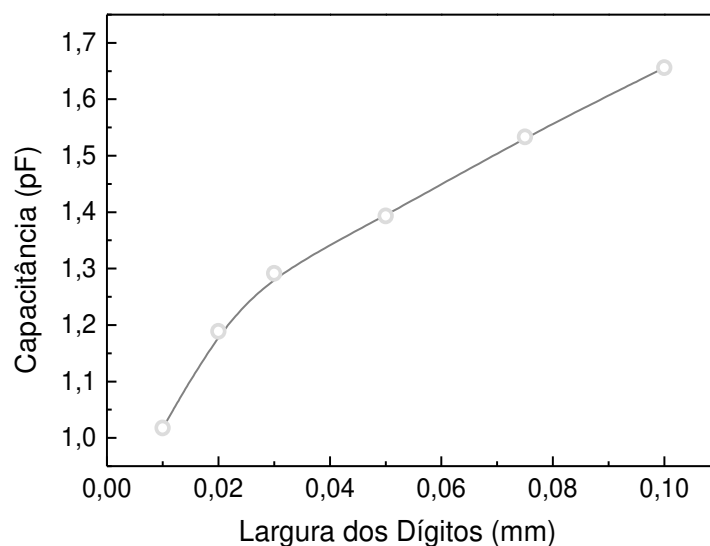
Como esperado, a capacitância total do sistema foi diretamente proporcional ao número de dígitos no eletrodo, uma vez que a capacitância em sistemas de placas paralelas é diretamente proporcional a constante dielétrica do meio e a área efetiva das armaduras condutoras, conforme expresso em (25) (Figura 14).

Vale ressaltar, que o aumento do número de dígitos também pode ser prejudicial, pois aumenta o acúmulo de carga entre os dígitos gerando capacitâncias parasitas, devido ao processo de indução eletrostática. De fato, esse efeito sempre vai ocorrer nesses tipos de eletrodos, pois é uma característica intrínseca da arquitetura do dispositivo, desta forma, podemos apenas atenuar esse efeito ponderando o número de dígitos não tão baixo onde perderíamos sensibilidade e não tão elevado onde aumentaríamos o efeito da capacitância parasita.

5.1.2 Influência da largura dos dígitos

Eletrodos com diferentes larguras dos dígitos (W) foram avaliados empregando-se as seguintes dimensões: 0,01 mm, 0,02 mm, 0,03 mm, 0,05 mm, 0,075 mm e 0,1 mm, sendo mantida os demais parâmetros geométricos constantes. De modo geral, como indicado na Figura 15, a capacitância total nos eletrodos interdigitados cresce de modo não-linear com a largura dos dígitos.

Figura 15: Capacitância em função da largura dos dígitos dos eletrodos interdigitados.

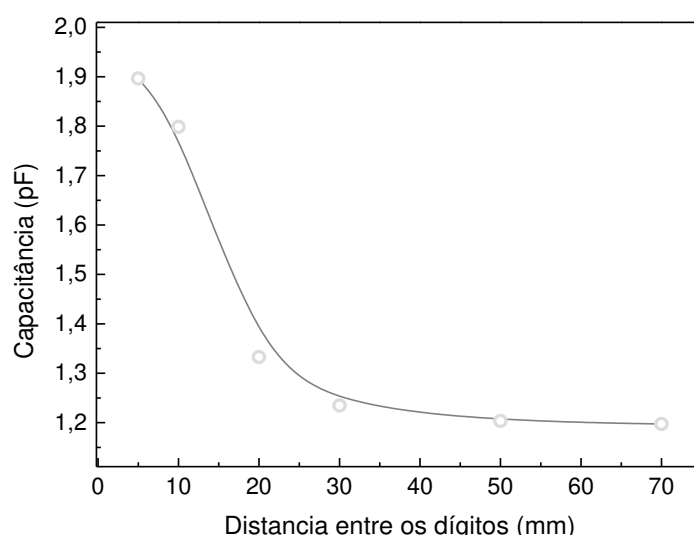


Todavia, os resultados das simulações demonstraram que a capacitância não é significativa, visto que, ocorreu um aumento na capacitância de apenas 10 %, sendo este atribuído ao efeito de campo de borda que ocorre nos dígitos do eletrodo. Vale lembrar, que nos eletrodos interdigitados, o efeito capacitivo está diretamente relacionado às linhas de campo elétrico que se projetam para além do plano de eletrodos, interagindo com o meio e/ou dielétrico presente (MIZUGUCHI, 2014). Isto permite medições não-invasivas, no qual os eletrodos do capacitor estão completamente isolados da substância em análise.

5.1.3 Influência da distância entre os dígitos

A influência do espaçamento entre os condutores dos eletrodos sobre o perfil capacitivo dos mesmos foi avaliada mantendo-se a área total dos eletrodos constante (Figura 16). Uma vez que a distância entre os dígitos diminui, o campo elétrico tende a aumentar. Desta forma, ocorre entre os dois condutores um armazenamento de carga e com isso a capacitância aumenta

Figura 16: Capacitância total em função da distância entre os dígitos dos sensores interdigitados.



De modo geral, a capacitância total decresce exponencialmente com o aumento da distância entre os dígitos, principalmente em arquiteturas com espaçamentos inferiores a 30 μm . Tais resultados estão em consonância com pesquisas anteriormente realizadas por

(IBRAHIM et al., 2013, GEORGE; ISSAC; PHILIP, 2018, GAO; ZHAO; MA, 2018. e VAKILIAN e MAJLIS, 2014). Nesse contexto, para obter maior mudança na capacitância do sistema, o espaçamento entre os dígitos deve ser o menor possível, equação 25.

Tal comportamento é análogo em um capacitor de placa paralela em que a capacitância é inversamente proporcional à distância do eletrodo (isto é, espessura do dielétrico). Segundo WANG et al., 2003, essa tendência é provavelmente um resultado da distribuição não uniforme do campo elétrico nos dielétricos.

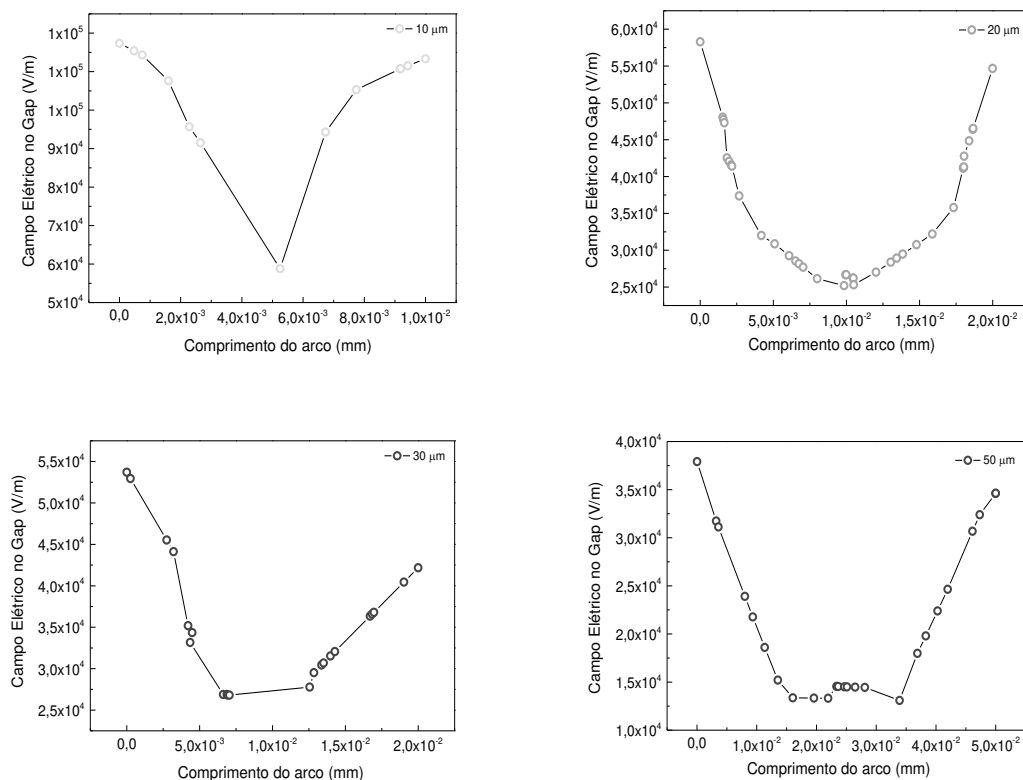
A distribuição das linhas de campo elétrico em função da topologia dos dígitos dos eletrodos foi determinada empregando-se a ferramenta *Cutline 3D*, em dois pontos distintos, para as seguintes coordenadas espaciais (Tabela 4).

Tabela 4: Coordenadas espaciais utilizadas na ferramenta *cutline 3D*.

Eixos	X	Y	Z
Ponto 1	0,650	24,800	0,001
Ponto 2	0,650	24,750	0,001

É possível observar na Figura 17 que à medida que o espaçamento entre os dígitos aumenta, a magnitude do campo elétrico resultante diminui. Segundo MACKAY et al., (2015) o campo elétrico entre dígitos é de particular importância ao considerar o projeto do eletrodo, visto que as interrupções nesse campo elétrico causadas pelo dielétrico é a base para o desenvolvimento de muitos projetos de sensores elétricos e biossensores.

Figura 17: Simulações da Magnitude do campo elétrico para quatro eletrodos de diferentes configurações. (a) espaçamento dos dígitos 10 μm . (b) espaçamento dos dígitos 20 μm . (c) espaçamento dos dígitos 30 μm . (d) espaçamento dos dígitos 50 μm .



Sabendo-se que qualquer modificação na superfície dos eletrodos interdigitados seja um aumento da camada condutiva, adição de filmes finos de polímeros condutores, ou até mesmo DNA e bactérias no caso de biossensores pode atrapalhar a magnitude do campo elétrico e isso acarretará em um aumento da impedância medida no eletrodo (RADKE; ALOCILJA, 2004).

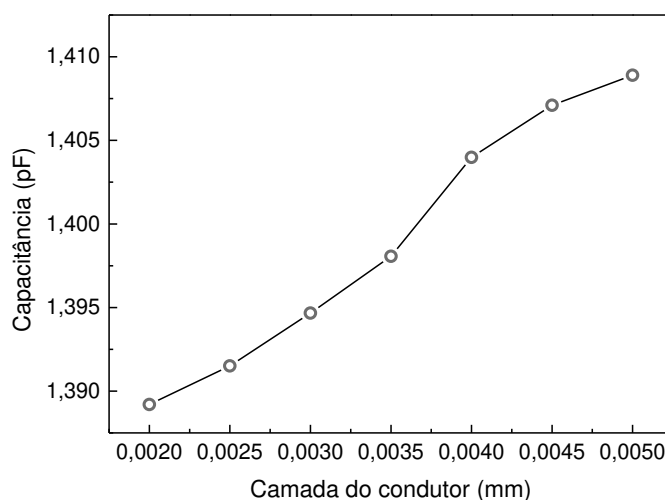
MACKAY et al., (2015), demonstraram que nanopartículas de ouro sob os dígitos dos eletrodos interdigitados alteraram o perfil e diminuem a magnitude do campo elétrico resultante entre os dígitos. Desta forma, demonstraram que nanopartículas de ouro sob os eletrodos interdigitados podem ser usadas para medir a detecção de analitos ligados à superfície dos eletrodos.

5.1.4 Influência da camada condutora

O efeito da espessura da camada metálica condutora sobre a capacitância total dos eletrodos interdigitados foi determinado empregando uma análise paramétrica com espessuras de 0,002 – 0,005 mm e passo de 0,0005 mm. Tal procedimento foi aplicado a um sensor cuja geometria é: $w = 20 \mu\text{m}$, $L = 1\text{mm}$, $G = 50 \mu\text{m}$ e $n = 40$ dígitos.

De acordo com a Figura 18, a capacitância total do dispositivo varia sigmoidalmente com a espessura média das trilhas condutoras. Tal fato pode ser explicado com base na relação entre área condutora dos dígitos (armaduras condutoras) e o efeito parasitário causado nas bordas (contorno das trilhas).

Figura 18: Capacitância total em função da espessura entre os dígitos dos eletrodos interdigitados.



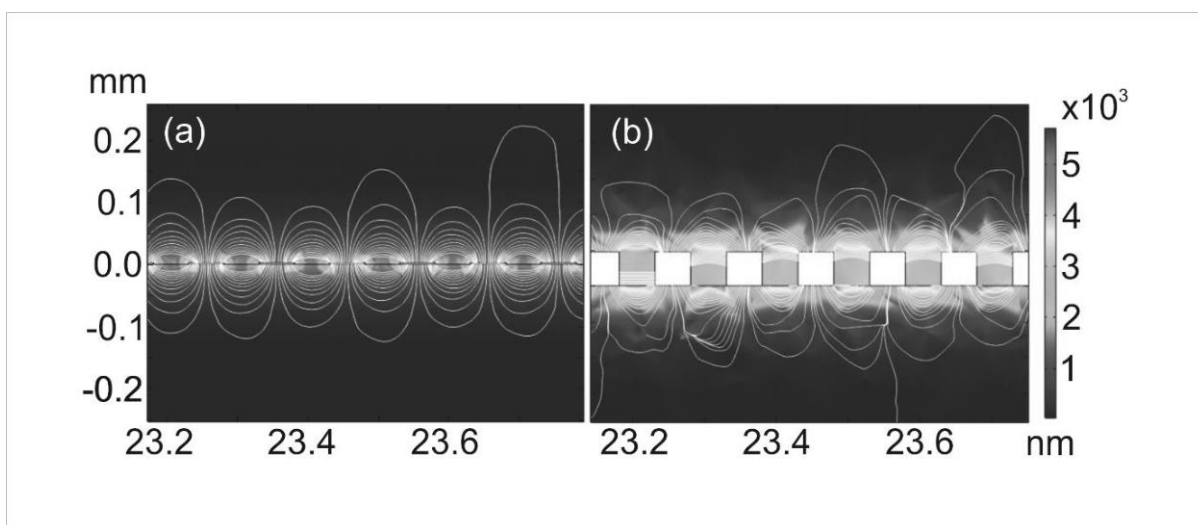
O parâmetro analisado é importante pois influencia diretamente na capacitância dos dispositivos e se torna imprescindível no aumento da sensibilidade dos eletrodos ao analito de interesse. Nesse contexto (OMRAN; SALAMA, 2016) recomendam que a camada do filme fino tenha uma espessura que preencha o espaçamento entre os dígitos, deste modo, ocorre um aumento significativo na sensibilidade, independentemente do espaço entre os dígitos.

Destacamos a menor e maior camada de ouro adicionada aos eletrodos e ao analisarmos as linhas de campo elétrico obtidas mediante a simulação pelo método dos elementos finitos, foi possível observar que os eletrodos interdigitados produzem um campo elétrico com

“franjas” que vão além da superfície na qual foram fabricados possibilitando a detecção de substâncias que estão sobre o substrato, Figura 19(a) e 19(b).

Analisando a Figura 19(b), é possível notar que ao aumentarmos a camada de ouro as linhas de campo sofrem distorções oriundas de processos capacitivos parasitários, visto que a espessura da parede lateral aumenta.

Figura 19: Linhas de campo de um eletrodo interdigitado com camada condutiva de ouro de (a) 0,00254 mm e (b) 0,04754 mm.



A Figura 19(a) e 19(b) ilustra as linhas de campo de um eletrodo interagindo com o substrato de vidro e que tem como dielétrico o ar. Nesse sentido, podemos observar que as linhas de campo elétrico estão concentradas nas bordas dos eletrodos, que segundo JILDEH et al., (2018), surgem devido aos cantos acentuados dos eletrodos. Além disso, vale ressaltar que não há uma distribuição de equidistância, como pode ser observado na Figura 19(a).

Outro fator relevante é a profundidade de penetração do campo, nesse sentido, podemos observar que, apesar do eletrodo com maior camada condutora ter maior capacitância em relação ao de menor camada condutiva, a intensidade de alcance das linhas de campo é praticamente igual. Segundo MAMISHEV et al., 2004 a profundidade de penetração dos campos elétricos de “franja” acima dos eletrodos interdigitais é proporcional ao espaçamento entre os dígitos e também depende das alterações nas propriedades dielétricas, visto que, essas propriedades são geralmente induzidas por alterações em várias características físicas, químicas ou estruturais dos materiais.

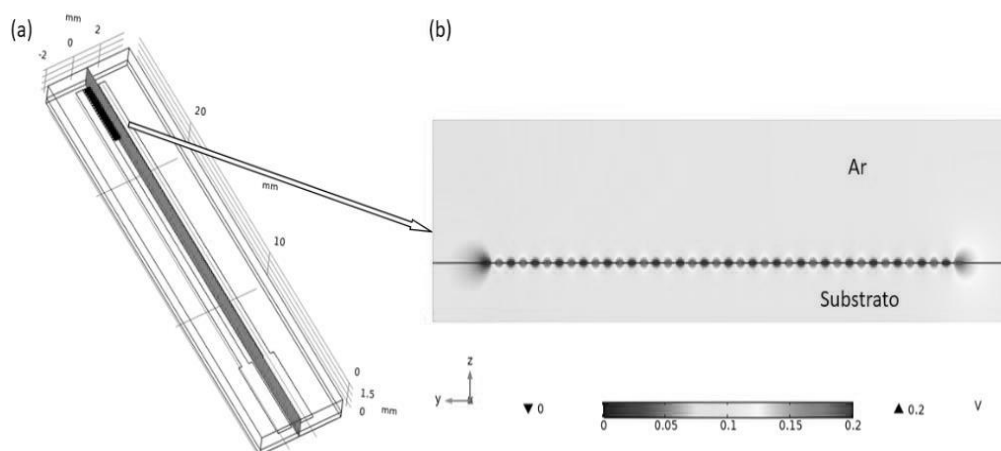
5.2 Perfil do potencial elétrico

A análise estática permite obtenção do perfil de potencial elétrico e, em seguida, a modulação da distribuição de campo elétrico.

Com base nos dados supracitados, é possível assumir que os parâmetros geométricos mais adequados para a construção de um sensor planar interdigitado são iguais a: $w = 20 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$, $G = 50 \mu\text{m}$ e $n = 40$ dígitos (Figura 19a). Nesse caso, avaliamos o perfil do potencial elétrico gerado no dispositivo, quando aplicamos uma tensão de $0,2 \text{ V}$. Tal amplitude foi escolhida baseado em (PEREIRA et al., 2017); LATIMER et al., 2017).

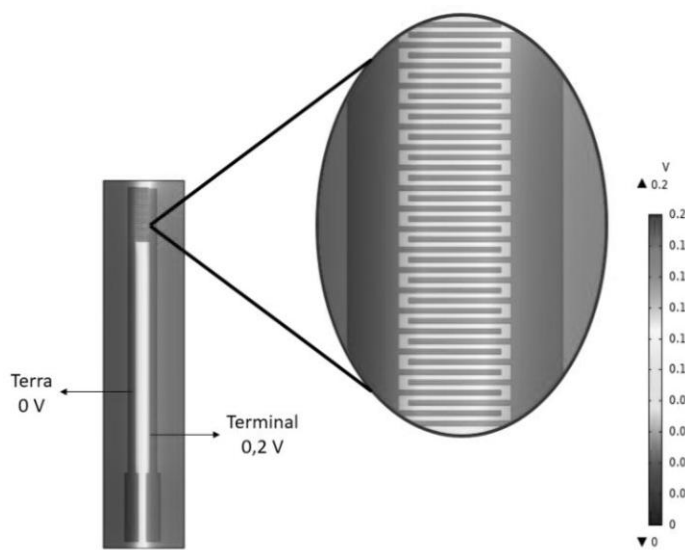
Para tanto, foi usado a ferramenta *cutplane* disponível no software COMSOL Multiphysics® para fazer um corte no plano yz do eletrodo interdigitado, corte de projeção em $x = 0,65 \text{ mm}$, conforme ilustrado na Figura 20(a).

Figura 20: Corte realizado no plano yz com a ferramenta *cutplane* (a) e Perfil do potencial elétrico obtido após a utilização da ferramenta *cutplane* (b).



De modo geral, é possível observar uma distribuição simétrica do potencial elétrico gerado ao longo de todo o comprimento do sensor, mesmo nas áreas próximas as bordas dos terminais. Uma avaliação mais criteriosa da topologia proposta (Figura 21) ilustra que a densidade de carga é maior na interseção dos dígitos do terminal devido ao acúmulo de portadores de carga nas regiões de ângulos retos.

Figura 21: Mapa de potencial elétrico para o eletrodo interdigitado.



5.3 Simulações dos eletrodos interdigitados com amostras de combustíveis

O software COMSOL Multiphysics® contém vários materiais predefinidos, agrupados por área de aplicação, que você pode adicionar à sua simulação. A biblioteca contém dados para 2.650 materiais - incluindo elementos químicos, minerais, ligas metálicas, isoladores térmicos, semicondutores e materiais piezoelétricos.

Nesse contexto, selecionamos algumas topografias (Tabela 5) para realizar simulações com os seguintes materiais: água, álcool, gasolina, diesel e biodiesel. Vale ressaltar que somente o biodiesel não estava disponível na biblioteca do software, no entanto, o software também possibilita adicionar novos materiais, desde que, se utilize constantes, parâmetros e/ou escreva uma expressão para definir o valor de cada propriedade do material.

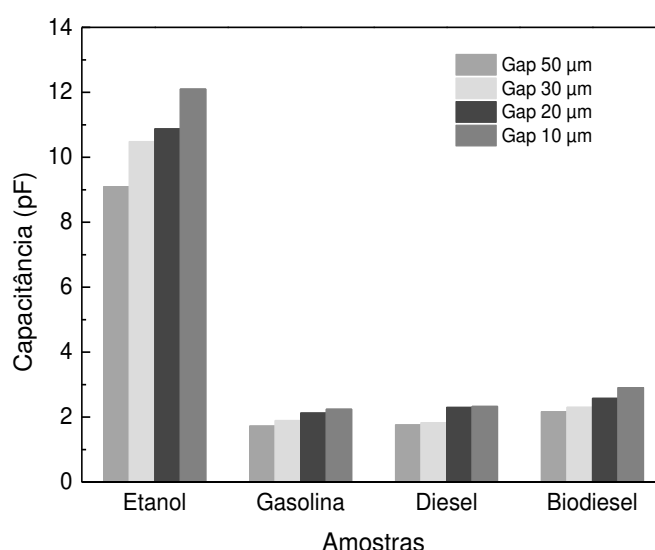
Tabela 5: Topografias selecionadas para simulações com amostras.

Sensor (código)	Gap (μm)	Número de dígitos
Ba1810	10	20
Ba1820	20	20
Ba1830	30	20
Ba1850	50	20

Nesse contexto, eletrodos diferenciados entre si pelo espaçamento entre dígitos, conforme demonstrado na Tabela 5, foram simulados com as amostras e o resultado é ilustrado na Figura 22.

Os eletrodos do tipo Ba1810 e Ba1820 apresentaram maior resposta ao etanol em relação aos outros combustíveis. Tal comportamento pode estar relacionado ao fato de os combustíveis analisados serem de constantes dielétricas inferiores a constante dielétrica do álcool etílico (WIZIACK, 2010). Além disso, percebe-se que o comportamento da capacitância é similar ao ilustrado na Figura 15, em que a capacitância é dependente do espaçamento entre os pentes.

Figura 22: Capacitância em função das geometrias de eletrodos interdigitados para diferentes amostras de combustíveis.



Ademais, sabe-se também que os materiais dielétricos utilizados no experimento são de natureza polar e apolar. Porém, nas moléculas do etanol que possui caráter polar, a distribuição de cargas positivas e negativas é diferente. Ou seja, o centro de cargas positivas está separado do centro de cargas negativas por uma distância molecular formando um dipolo elétrico permanente (NEVES, 2013). Quando submetido a um campo elétrico os dipolos das moléculas do etanol tendem a se alinhar com o campo elétrico externo.

Desta forma, a capacitância do etanol está relacionada a efeitos de polarização. A polarização é menor nos materiais com caráter apolar mais elevado (gasolina, diesel, biodiesel) pois estes têm apenas dipolos induzidos pelo campo, consequentemente a capacitância é menor.

Materiais polares apresentam polarização adicional por conta dos dipolos permanentes. Tanto a água como o etanol são materiais polares, sendo que a água tem momento de dipolo permanente maior que o etanol, sendo o efeito mais acentuado, pois a água apresenta uma grande quantidade de ligações de hidrogênio. Por isso, a água tem maior constante dielétrica e, conseqüentemente, maior capacitância. Desta forma, um aumento na concentração da água eleva a capacitância do sistema.

5.4 Caracterização físico-química do diesel e do biodiesel.

A qualidade do biodiesel produzido é um fator fundamental que condiciona um bom funcionamento e tempo de vida útil de um motor. Independentemente da rota tecnológica de produção, a aceitação do biodiesel no mercado precisa ser assegurada e, para isso, é imprescindível que esse produto esteja dentro das especificações internacionalmente aceitas para o uso.

As características físico-químicas do biodiesel metílico de soja, determinadas conforme Resolução da ANP nº 42, estão dispostas na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros físico-químicos do biodiesel de soja comparado com as especificações da ANP.

Parâmetro	BS100	Especificações (ANP)
Massa específica a 20 °C (kg.m ⁻³)	883,4	(1)
Viscosidade cinemática 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	5,36	NC
Ponto de Fulgor, min (°C)	163	100
Índice de Acidez (mg KOH.g ⁻¹ da amostra)	0,53	0,80

NC = não citado; (1) Utilizar o mesmo limite do Diesel automotivo, tipo B: 820 a 880kg/m³;

De modo geral, todos os valores corroboraram com os limites de comercialização logrados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, satisfazendo as exigências dessa resolução.

Na Tabela 7 observamos os valores dos ensaios físico-químicos realizado no diesel S10A, podemos inferir que a amostra cedida estar dentro das especificações da ANP para os ensaios realizados.

Tabela 7: Parâmetros físico-químicos do diesel comparado com as especificações da ANP.

Parâmetro	Diesel S10A	Especificações (ANP)
Cor	Amarelada	(1)
Aspecto	L.I.I.	(2)
Massa Específica amb. (g/mL)	0,832	-
Temperatura da amostra (°C)	25	-
Massa Específica 20°C(kg.m ⁻³)	835,3	815,0 a 850,0
Ponto de Fulgor, min (°C)	63	38 Mín.

(1) Usualmente incolor à amarelada, podendo apresentar-se alterada para marrom e alaranjada devido a coloração do biodiesel.

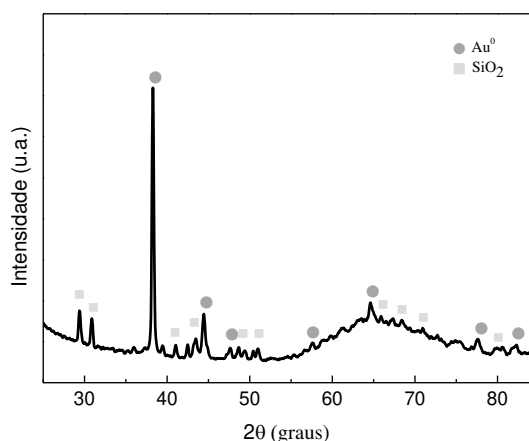
(2) Límpido e isento de impureza=L.I.I.

5.5 Caracterização estrutural e morfológica dos eletrodos.

5.5.1 Propriedade Estrutural

As características estruturais da superfície dos eletrodos foram determinadas pela análise dos difratogramas de raios X. Essa caracterização foi realizada para verificar os materiais utilizados na fabricação dos eletrodos, bem como a possível contaminação dos eletrodos interdigitados por outros metais, o que poderia acarretar em erros nas medidas elétricas.

Na Figura 23 é ilustrado os difratogramas obtidos e suas respectivas atribuições composicionais.

Figura 23: Difratoograma de Raios X indexado do sensor Ba1830.

Comparando a amostra com as fichas padrões JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), foi observado picos de difrações similares a duas fases distintas na superfície dos eletrodos, sendo: Au⁰ (condutor) e SiO₂ (substrato dielétrico).

O ouro metálico foi depositado na superfície do substrato dielétrico como um sistema cúbico, de grupo espacial Fm-3m, cujo picos cristalográficos em 38,28°; 44,42°; 64,62°; 77,71° e 82,34°, sendo estes atribuídos respectivamente aos planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) e (222). Por outro lado, o substrato dielétrico de quartzo (SiO₂) foi gerado como uma estrutura hexagonal, com grupo espacial P3121, em cujo picos cristalográficos foram detectados em 29,31°; 30,94°; 39,51°; 41,52°; 42,48°; 43,48°; 50,15°; 59,980°; 67,76°; 68,16°; 79,90°; 81,52°, sendo estes alusivos aos planos (100), (101), (102), (111), (200), (201), (112), (211), (212), (203), (213) e (310), respectivamente.

5.5.2 Caracterização Morfológica

A presença da conformação topológica do eletrodo é um fator primordial para a determinação precisa de grandezas elétricas via eletrodos interdigitados. Nesse sentido, as técnicas de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram empregadas no intuito de avaliar possíveis deformações da arquitetura e dos meios condutores dos eletrodos projetados. É necessário caracterizar bem esta área, para que qualquer alteração na corrente, seja devida a uma alteração da concentração e não como sendo devida à alteração da área exposta à solução.

5.5.2.1 Microscopia de Força Atômica

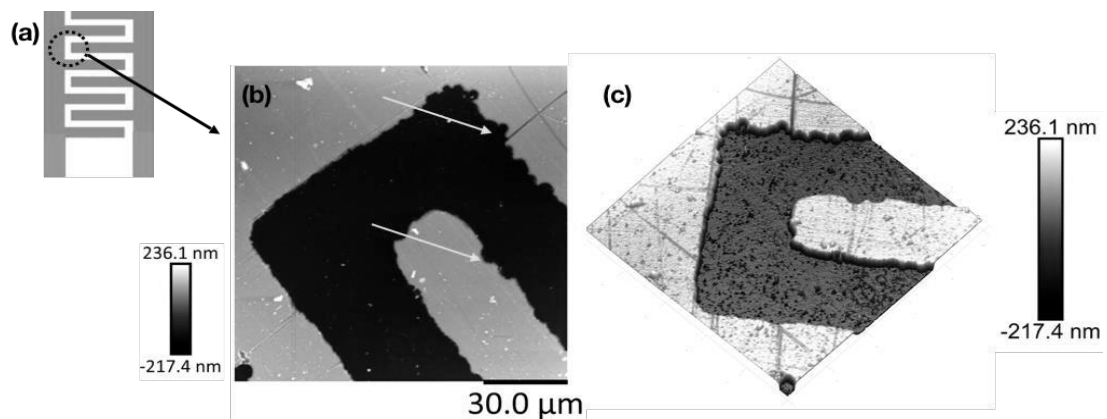
Durante a análise da microscopia de força atômica, verificou-se a deposição de materiais, tanto na superfície do eletrodo (região entre os eletrodos) quanto nos dígitos (Figura 24). Esse material provém do uso de eletrodos em amostras de misturas pseudo-binárias de biodiesel/diesel.

A geometria do eletrodo interdigitado favorece a deposição de nanoestruturas entre os dígitos, uma vez que as dimensões são reduzidas. Além disso, também foi possível observar arestas irregulares nos eletrodos, possivelmente relacionadas ao processo de fabricação e instabilidade mecânica de camadas finas. Outra característica observada nas imagens de altura

do AFM são ranhuras na região na fina camada de ouro depositada no substrato de safira. Essas ranhuras podem ser melhor visualizadas em imagens tridimensionais, como mostra a Figura 24c. Esses riscos estão associados ao método de deposição da camada de ouro no substrato.

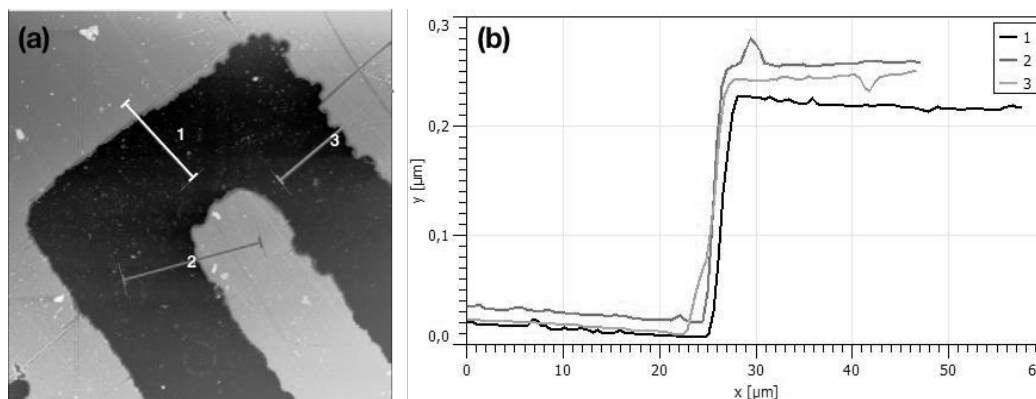
A imagem AFM do eletrodo interdigitado mostra que as faixas metálicas condutoras foram obtidas uniformemente ao longo do substrato dielétrico, sem grande perda de contorno.

Figura 24. Imagem topográfica por microscopia de força atômica da região interdigital do sensor. (a) Figura esquemática da arquitetura do sensor. A imagem AFM foi obtida na região destacada pelo círculo. (b) imagem em altura AFM mostrando a superfície do eletrodo e um dígito. As setas verdes apontam defeitos na camada depositada. (c) Imagem tridimensional correspondente à imagem (b). Pode-se observar as ranhuras na superfície do eletrodo devido ao processo de deposição.



Devido à capacidade do AFM de adquirir imagens tridimensionais, foi possível medir a altura do degrau da camada de ouro do sensor. Foram obtidas várias seções transversais, e o valor médio do passo é $225,71 \pm 0,0032$ nm. A Figura 25 mostra exemplos de gráficos em seção transversal em três regiões diferentes do sensor. As etapas mostradas na Figura 25b mostram um perfil bem definido da camada de ouro.

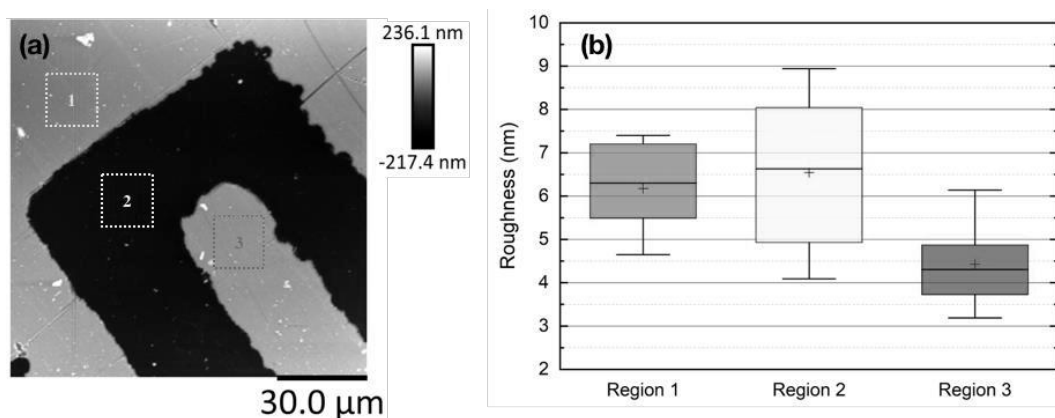
Figura 25. Análise de seção transversal da camada de ouro depositada no substrato de safira. (a) Três regiões foram selecionadas e suas respectivas seções transversais são mostradas na figura (b). Os valores da altura do passo são 225,4 nm (região 1); 236,8 nm (região 2) e 235,2 nm (região 3).



A partir das imagens AFM, foi obtida a rugosidade média quadrada da superfície do sensor. Três regiões foram analisadas: a camada de ouro nos dígitos, a camada de ouro na região interdigitada e no substrato de safira, conforme ilustrado na Figura 26. A área para o cálculo da rugosidade em todas essas regiões foi de $10 \mu\text{m}^2$ e foram adquiridos 12 quadrados para cada região.

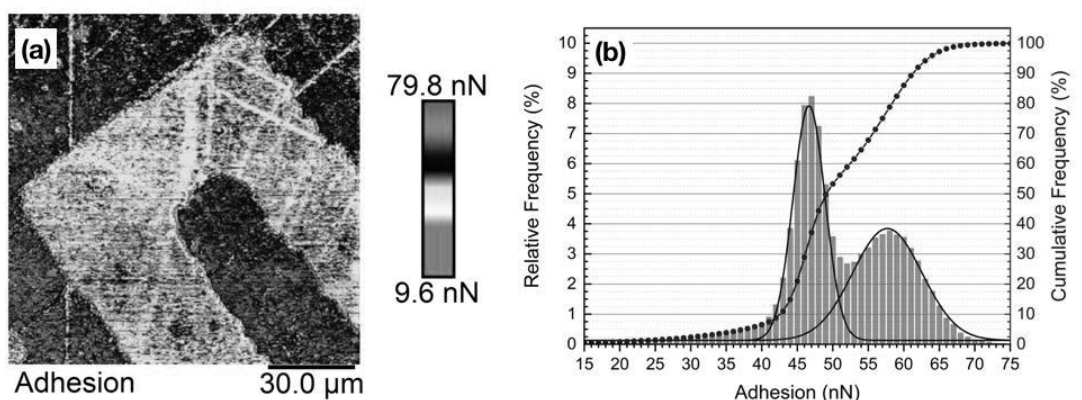
A rugosidade obtida para a região 1 foi de $6,17 \pm 1,3 \text{ nm}$, para a região 2 foi de cerca de $6,54 \pm 1,9 \text{ nm}$ e para a região 3 foi de $4,42 \pm 1,0 \text{ nm}$. Tais diferenças de rugosidade em cada região do sensor são atribuídas às seguintes características : (i) a rugosidade na superfície condutora do sensor, que não corresponde aos dígitos, apresenta uma rugosidade maior quando comparada aos dedos, devido ao processo de deposição de ouro; nessa região, as imagens do AFM revelam vários arranhões (Figura 24b-c), aumentando a rugosidade. (ii) No substrato de safira, como mostra a imagem tridimensional do sensor (Figura 24c), por ser uma região de depressão na topografia, vários resíduos nanoparticulados ficam presos ali, aumentando seu valor de rugosidade em relação ao corpo do sensor. (iii) Na região dos dedos, a rugosidade é menor quando comparada às outras regiões, fato que pode ser positivo, pois é a região mais importante do sensor. Embora existam diferenças na rugosidade, todo o sensor possui rugosidade nanométrica.

Figura 26. Análise de rugosidade obtida por Microscopia de Força Atômica. (a) imagem topográfica AFM apontando regiões nas quais a análise de rugosidade foi realizada. Cada quadrado de medida possui $10\ \mu\text{m}^2$ e para cada região foram adquiridas 12 medições. A região 1 (quadrado verde) corresponde à superfície do sensor entre os dígitos, a região 2 (quadrado amarelo) corresponde ao substrato de safira em que a camada de ouro foi depositada e a região 3 (quadrado vermelho) corresponde à superfície dos dígitos. (b) Gráficos de boxplot comparando os valores de rugosidade e a média para cada região. Os valores médios de rugosidade quadrática para cada região são $6,17 \pm 1,3\ \text{nm}$, $6,54 \pm 1,9\ \text{nm}$ e $4,42 \pm 1,0\ \text{nm}$, respectivamente, para a Região 1, Região 2 e Região 3.



De acordo com ECCHER, 2014, para aplicações em eletrônica, os eletrodos interdigitados devem ter baixa rugosidade superficial, considerando os valores obtidos, pode-se dizer que a superfície dos eletrodos interdigitados é adequada para esse tipo de aplicação tecnológica; além disso, essa superfície pode ser modificada com filmes finos de materiais condutores (polímeros condutores), melhorando assim sua sensibilidade e até sua seletividade a um determinado analito.

Figura 27. Análise de adesão obtida por AFM. (a) mapa de adesão do AFM sobre o corpo do sensor. (a) O mapa mostra maior adesão sobre a camada de ouro (púrpura) quando comparado com o substrato de safira. (b) Os valores de adesão foram plotados como distribuição e Gauss ajustado. Podem ser observadas duas distribuições, uma correspondente à safira e seu valor em torno de 46,6 nanonewtons de força de adesão e a outra correspondente à camada de ouro, com distribuição de Gauss em torno de 57,7 nN. A frequência cumulativa apontou dois regimes, o primeiro atingindo a saturação em aproximadamente 50,0 nN e o segundo em aproximadamente 65,0 nN.



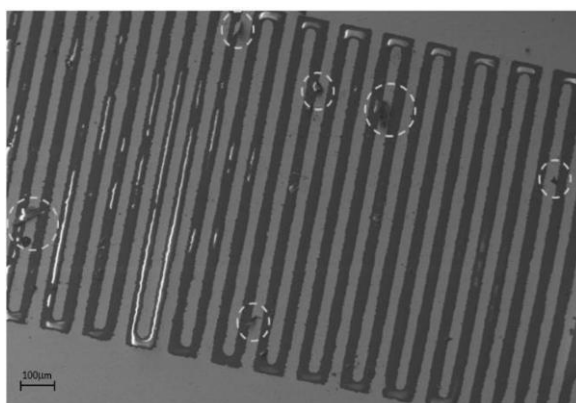
Outra investigação do AFM foi a distribuição das forças de adesão na superfície do sensor. Este estudo é importante porque as moléculas de combustível devem se fixar à superfície do sensor. A Figura 27 mostra esses resultados. A Figura 27a mostra o mapa de adesão do AFM na superfície do sensor. Analisando a barra de escala, pode-se concluir que a adesão na superfície condutora (roxa) é maior que a adesão no substrato de safira (verde). Os valores de aderência foram plotados em uma distribuição (Figura 27-vermelho) e Gauss ajustado (curva preta). A primeira gaussiana corresponde aos valores de aderência na safira e possui um valor central de 46,6 nanonewtons. A segunda gaussiana, correspondente ao filme de ouro, tem um valor de 57,7 nN. O gráfico de frequência cumulativa (azul) mostra dois regimes, o primeiro atingindo a saturação (50%) a aproximadamente 50,0 nN (safira) e o segundo a 65,0 nN (ouro) (100%).

5.5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

Os microelétrodos interdigitados foram projetados para apresentar largura (W) e espaçamento (G), entre os dígitos. De maneira geral, todos os eletrodos adquiridos continham pequenas irregularidades que foram associadas ao método de fotolitografia microeletrônica.

Na Figura 28, é ilustrado algumas regiões do eletrodo com pequenos defeitos e irregularidades nos dígitos, além disso ocorre deposição de materiais particulados. Todavia, em nenhum eletrodo foi observado irregularidades ou defeitos nas deposições, tais como: extensas rachaduras e/ou regiões com falha na deposição, que impedisse a utilização do eletrodo. Segundo (GOUVEIA; COSTA; GALEMBECK, 2005) estas características garantem uma melhor distribuição de cargas nos eletrodos, permitindo uma grande área de interação com o analito.

Figura 28: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da região dos dígitos do eletrodo. Os círculos em amarelos mostram pequenas falhas na camada condutora.



Segundo MANZOLI et al., 2015, para aplicar eletrodos interdigitados como sensores, biossensores e até mesmo em sistemas de língua e nariz eletrônico, são necessários eletrodos de metal para exibir padrões precisos em sua superfície, que são obtidos pela remoção de camadas metálicas, desta forma, produzindo os dígitos. Nesse contexto, o uso de *lasers* com alta taxa de repetição é uma abordagem eficiente para alcançar essas características e uma solução viável ao método de fotolitografia microeletrônica que é um método demorado e dispendioso.

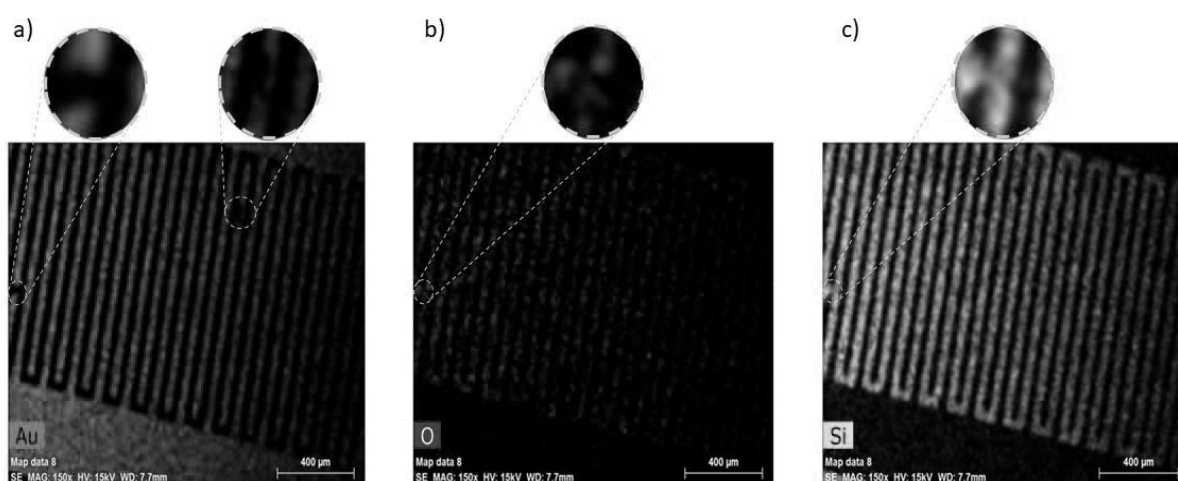
MANZOLI et al., 2015, empregaram a ablação a *laser* de femtossegundos com duração de pulso de 50 fs para fabricar eletrodos interdigitados de ouro com largura de dígito de 2,3 μm a 3,2 μm . As propriedades elétricas dos eletrodos de ouro fabricados por ablação a laser foram avaliadas por espectroscopia de impedância e comparadas às produzidas por fotolitografia convencional. Os resultados mostraram que a ablação a laser de femtossegundos é uma alternativa promissora à fotolitografia convencional para a fabricação de eletrodos metálicos.

Os aspectos morfológicos tais como tamanho, distribuição e homogeneidade são representativos para os demais eletrodos utilizados.

Nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura além das informações topográficas foi possível observar a homogeneidade da camada sensível. Ademais, foi possível também a identificação de cada camada do dispositivo, além disso, representamos cada elemento químico que constitui a camada condutora e o substrato, como pode ser observado na Figura 29.

Observamos na Figura 29 a localização dos elementos químicos identificados no eletrodo (Figura 29a) temos a camada de ouro suportado no substrato de quartzo, na Figura 29b e 29c, observamos o oxigênio e o silício, respectivamente entre os pentes do eletrodo.

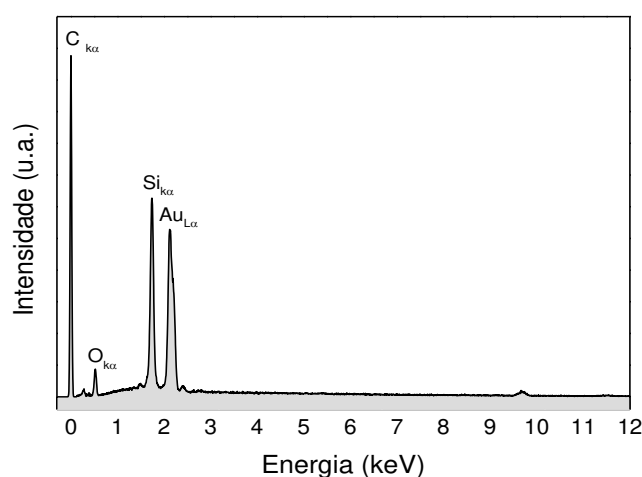
Figura 29: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do eletrodo mostrando a localização dos elementos químicos encontrado em (a) Au, (b) O e (c) Si.



Para corroborar com a análise de difratometria de Raios X, submetemos os eletrodos ao estudo de espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS) que é um dos recursos da microscopia eletrônica de varredura e permite a análise composicional dos materiais (Figura 30). Nesse sentido, um feixe de elétrons (suficiente para gerar mudança dos níveis energéticos

dos elétrons e ao retornarem para a posição inicial liberando energia emitem radiação em comprimentos de onda no espectro de Raios X) é gerado e incidido em locais específicos da amostra, esse feixe é detectado por um processo de excitação dos íons dando informações sobre os tipos de elementos químicos que constitui o analito.

Figura 30: Espectro de energia dispersiva de Raios X do sensor.



A caracterização foi realizada mediante a análise em uma seção transversal do dispositivo e foi realizada com objetivo de verificar a pureza dos elementos constituintes do substrato e da parte condutora dos eletrodos. Nesse sentido, podemos observar na Figura 30, as linhas de energia na região de 1,756 KeV e 0,539 KeV, esses sinais foram atribuídos aos elementos químico silício e oxigênio, ambos oriundos do substrato do sensor que é de quartzo, além disso, também na região de energia de 2,175 KeV que foi associado a formação do espectro de energia do ouro, que constitui a camada condutora do eletrodo. Nesse contexto, a análise de EDS corrobora com os resultados obtidos pelo difratograma apresentado na Figura 23.

Embora os resultados de EDS infiram, a priori, sobre a identificação do elemento químico no eletrodo interdigitado, utilizamos o WDXRF para quantificar possíveis contaminações na superfície e no substrato do eletrodo o que acarretaria em distorções nas medidas elétricas. Ambas as técnicas indicaram os mesmos elementos químicos e a análise por WDXRF mostrou a quantificação dos elementos químicos nos eletrodos e no suporte, conforme apresentado na Tabelas 8.

Tabela 8: Análise elementar dos eletrodos interdigitados obtidos por WDXRF.

Elemento	Teor (%)	Erro percentual (%)
Ouro	7,39	0,50
Silício	92,61	1,02

5.6 Determinação dos parâmetros experimentais para as medidas elétricas.

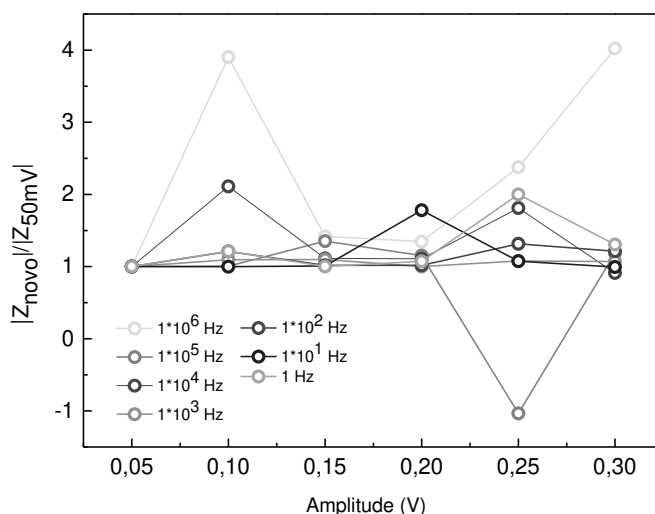
A linearidade do sistema depende da amplitude da onda senoidal, nesse contexto, devemos partir do princípio que se minimizarmos a resposta não linear usando uma pequena amplitude e desta forma minimizar o ruído usando uma perturbação de grande amplitude, tal valor seria ideal para aquisição de dados do sistema de interesse. Portanto, escolher o valor de amplitude apropriado da perturbação de onda senoidal é importante para garantir a melhor resposta do sistema a cada frequência aplicada.

Segundo PUPIM FERREIRA et al., 2011, para avaliar se o sistema está ou não em um regime linear, pode-se registrar vários diagramas de impedância aplicando diferentes amplitudes, mantendo todos os outros parâmetros constantes. A amplitude mais adequada é aquela caracterizada por uma função linear próxima ao valor 1,0 ou o mais próximo, para a razão descrita em (26), tal condição confirma a linearidade do sistema, ou seja, para cada valor de impedância real será obtido um único e correspondente valor de impedância imaginária (PEREIRA et al., 2017).

Em ensaios preliminares realizamos medidas com as amplitudes de 0,005, 0,01, 0,02, 0,025, e 0,05 V, utilizando uma frequência de 1000 Hz. Nessa primeira parte do experimento foi possível observar que para o sistema em estudo a amplitude de 0,05 V foi mais adequada dentre as amplitudes utilizadas, pois para esse valor de amplitude houve uma menor dispersão dos pontos.

Como mencionado anteriormente, a amplitude selecionada deve ser ao mesmo tempo pequena, o suficiente para não afetar a linearidade da resposta e apresentar magnitude adequada para perturbar o sistema de maneira efetiva. Visto que, quando se trabalha com um valor de amplitude muito pequeno, a resposta em corrente também será pequena, sendo assim a corrente pode sofrer influências de ruídos da rede elétrica (AKITA et al., 2012). Nesse contexto, adotamos as seguintes amplitudes de potencial CA igual 0,1; 0,15; 0,2; 0,25 e 0,3 V e uma faixa de frequência de 1 Hz – 1 MHz (Figura 31).

Figura 31: Estudo da variação da amplitude sobre a razão dos módulos de impedância ($|Z|_{\text{novo}}/|Z|_{50\text{mV}}$). Os valores para o $|Z|$ foram calculados nas frequências de 1,0 Hz – $1,0 \times 10^6$ Hz.



Ainda na Figura 31, os valores de amplitude mais próximo de 1,0 foram 0,15 V, 0,2 V e 0,25 V. Desta forma, foi adotado a amplitude CA de 0,2 V, visto que esta amplitude apresentou uma melhor linearidade de resposta. Portanto, este valor foi selecionado para todos os experimentos subsequentes, assim como a frequência de 1 kHz.

Resultado semelhante foi reportado por (PEREIRA et al., 2017), cujo trabalho tinha por objetivo otimizar as condições operacionais para determinar teor de biodiesel no diesel utilizando uma célula de teflon com dois eletrodos de aço inox posicionados paralelamente. Para uma frequência de 26 Hz, o melhor valor de amplitude foi de 0,2 V, que corresponde a uma razão entre os módulos de impedância igual a 1,0.

5.4 Estudo da sensibilidade de diferentes eletrodos na análise de combustíveis

Os eletrodos confeccionados segundo especificações da Tabela 3, foram imersos em amostras de etanol, gasolina, diesel e biodiesel para estudo de sensibilidade dos mesmos, o resultado é apresentado na Figura 32.

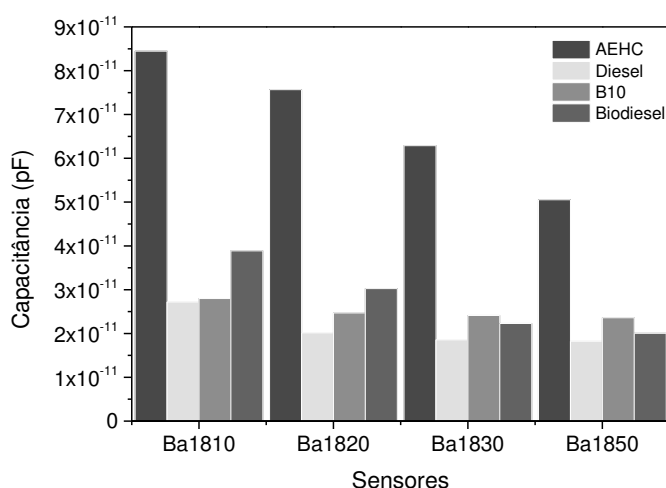
Vale destacar que o experimento foi realizado utilizando corrente alternado (CA) e por esse motivo não fizemos comparação dos resultados das simulações que foram realizados em

corrente contínua (CC). No entanto, as simulações utilizando corrente alternada (CA) está sendo realizada, visto que é importante o comparativo dos valores obtidos durante a simulação e os valores experimentais.

No entanto, segundo MACKAY et al., 2015, tensões em corrente contínua (CC) podem ser consideradas boas condições de aproximação para a maioria dos ciclos em corrente alternada (CA).

Ainda na Figura 32 a resposta em capacitância para o sensor Ba1810 obteve o maior valor capacitivo para as amostras de combustíveis, vale ressaltar que resultado similar também foi obtido durante as simulações computacionais no software COMSOL Multiphysics®.

Figura 32: Resposta de diferentes geometrias de microelétrodos para as amostras de combustíveis em 1000 Hz.



Ademais, os eletrodos apresentaram maior resposta ao AEHC (Álcool Etílico Hidratado Combustível) em relação aos outros combustíveis. Como mencionado anteriormente atribui-se esse comportamento aos valores das constantes dielétricas do biodiesel, diesel e gasolina ser inferior a constante dielétrica do álcool etílico (WIZIACK, 2010).

Também é interessante notar que o valor da capacitância do sensor depende da capacitância geométrica entre os eletrodos interdigitados, da contribuição do substrato de vidro e do líquido. Segundo MIZUGUCHI et al., 2015, quando as trilhas capacitivas do sensor construído são suficientemente próximas, as linhas de campo agem em toda a superfície do sensor.

O efeito de campo de borda pode estar associado aos valores ilustrados na Figura 32, uma vez que, os eletrodos interdigitados são baseados nesse estudo. Foi possível observar que existe uma influência do campo elétrico sobre o material que é submetido a teste, no caso o álcool etílico hidratado combustível, diesel, mistura - B10 e biodiesel. Essa interação ocorre principalmente nas bordas do capacitor. Sendo assim, o distanciamento entre os dígitos do capacitor, assim como angulação, influencia no campo elétrico e consequentemente na capacitância do sistema.

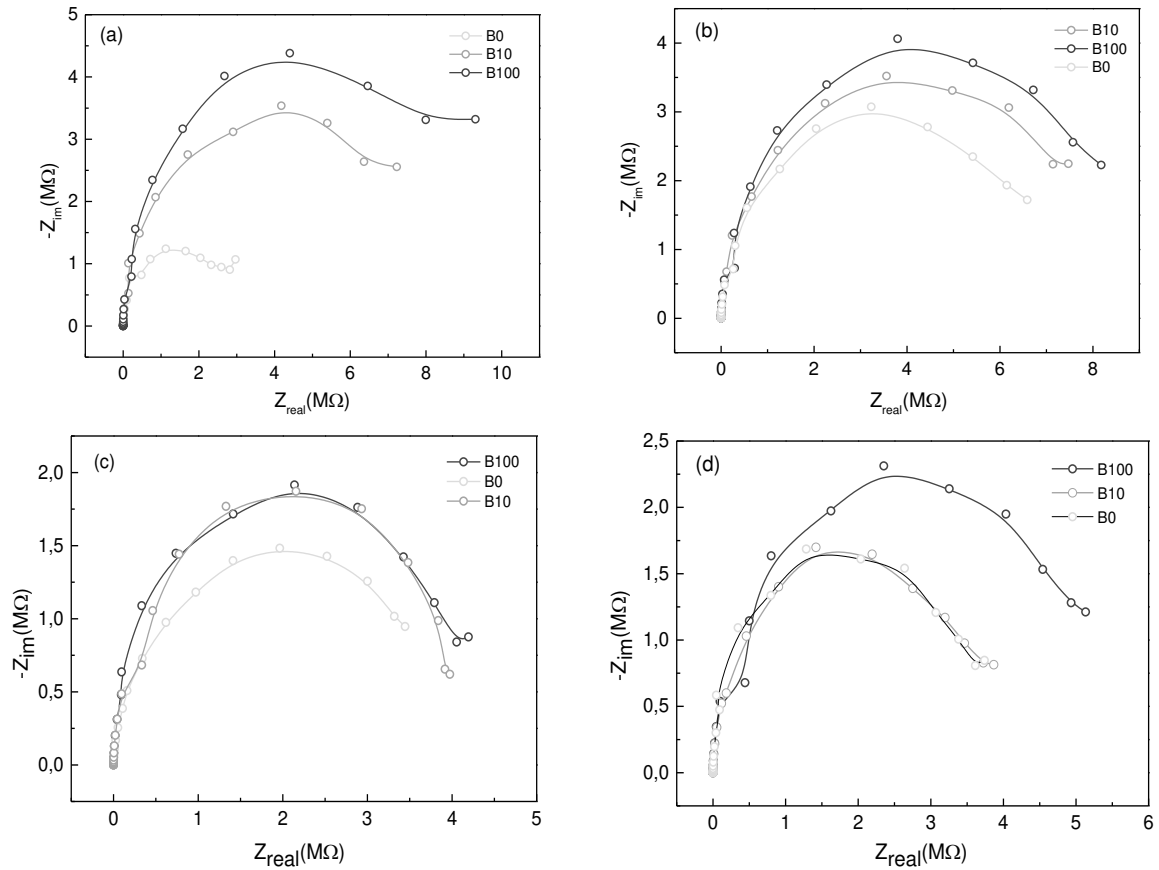
5.7 Estudo do comportamento elétrico de amostras de Diesel S10A, B100, Diesel S10B

Para entender os fenômenos que ocorrem nas interfaces do eletrodo foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância. Essa técnica é de grande utilidade para a caracterização do comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e dielétricos) e dispositivos eletrônicos.

Tal experimento visa diferenciar as propriedades elétricas desses meios, vislumbrando a proposição de um método para determinar o teor de biodiesel e possíveis contaminantes. Nesse contexto, foi determinado o comportamento elétrico de forma qualitativa para as amostras de biodiesel (B100), diesel S10A (B0) e diesel S10B (B10), nas condições experimentais descritas. Podemos observar nos gráficos que os eletrodos Ba1810 e Ba1820 representados na Figura 33a e 33b respectivamente, tiveram resultados preliminares mais promissores, visto que, ocorreu uma melhor separação das curvas obtidas para cada amostra de combustível.

Na Figura 33 é demonstrado o comportamento das amostras de combustível por meio do diagrama de Nyquist. Foi percebido claramente (Figura 33a e 33b) que pode ser feita distinção precisa entre os valores da resistência de transferência de carga para os meios estudados. Ademais, pode-se verificar que o valor de resistência de transferência de carga para o B0 é menor quando comparado com o B10, que possui 10 % de biocombustível e o B100, demonstrando a princípio que o primeiro é um meio mais condutivo, quando comparado com os dois últimos.

Figura 33: Diagramas de Nyquist das amostras de combustíveis, utilizando os eletrodos: (a) Ba1810, (b) Ba1820, (c) Ba1830 e (d) Ba1850.



Os espectros consistem em semicírculos bem definidos, cada um dos quais poderia ser montado idealmente usando um circuito equivalente que consiste em uma rede paralela de resistência-capacitância. O semicírculo, na região de alta frequência, é atribuído ao comportamento capacitivo / resistivo do sistema de baixa condutividade (MIZUGUCHI et al., 2015, DEAN et al., 2012).

Também pode ser observado na Figura 33, mais precisamente na região de baixas frequências, a tendência de formação de um segundo arco capacitivo é mais clara em amostras de B100, do que para os meios em que se tem a presença do diesel, indicando uma possível interação do biodiesel com a superfície de ouro do eletrodo. Esse fato também foi observado por (DELFINO et al., 2018; (PEFREIRA, 2014).

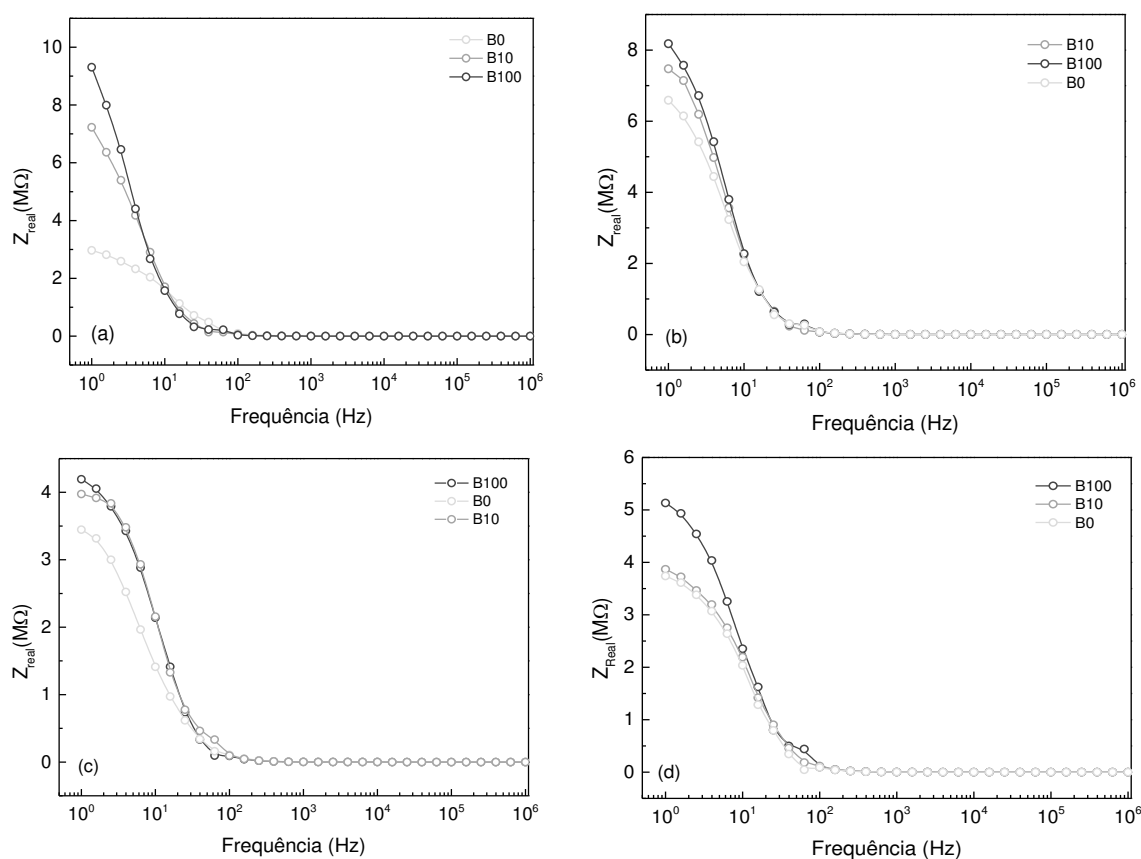
Outra informação importante observada na Figuras 33 é o valor da resistência de transferência de carga para o B100 é maior quando comparado ao B10, demonstrando o

aumento da porcentagem de biodiesel puro na célula torna o comportamento da mistura pseudo binária biodiesel/diesel mais resistivo na região da interface eletrodo mistura.

Deste modo, podemos inferir pelo diagrama de Nyquist é capaz de diferenciar os combustíveis, mediante o estudo do comportamento elétrico, visto que se verifica uma variação no valor da resistência de transferência de carga quando comparamos os três meios estudados.

Analisando o diagrama de Bode (Figura 34), é observado que a adição de um volume de fixo de biodiesel na célula causa um deslocamento no valor da impedância na região de baixa frequência para valores ainda maiores.

Figura 34: Diagrama de Bode das amostras de combustíveis, utilizando os eletrodos: a) Ba1810, b) Ba1820, c) Ba1830 e d) Ba1850.



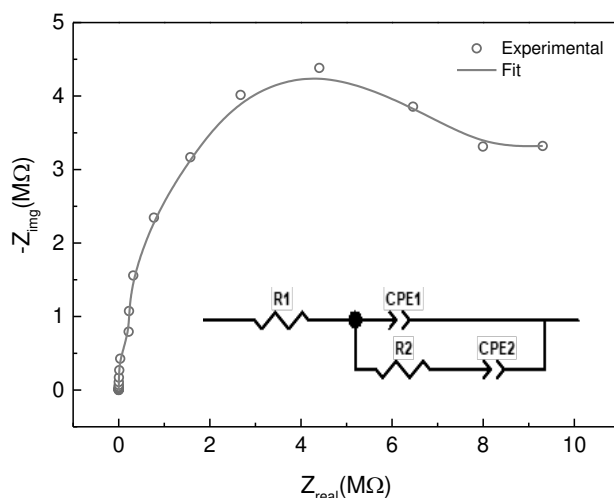
Segundo PEREIRA (2014), o biodiesel pode estar interagindo com a superfície metálica contribuindo assim para a formação desse filme isolante e assim dificultando a passagem de corrente elétrica na interface. Esse comportamento também pode ser observado no Diesel S10A e acredita-se que tal comportamento pode estar relacionado com acúmulos de espécies orgânicos presentes nesse meio e a presença de enxofre ((LVOVICH; LIU; SMIECHOWSKI, 2006; PERINI et al., 2012).

5.8 Tratamento do sistema com circuito equivalente

Para interpretação dos resultados demonstrados acima foi proposto um circuito equivalente para os sistemas estudados, ilustrado na Figura 35. Este circuito é formado por uma resistência (R1) em série com um arranjo em paralelo de um elemento de fase constante (CPE1) com a resistência (R2) que está em série com o elemento de fase constante (CPE2).

Podemos observar capacitâncias em baixa frequências, representadas por um elemento de fase constante (CPE) no circuito, possivelmente por irregularidade na superfície metálica, na qual dificulta a passagem da corrente.

Figura 35: Ajuste do circuito equivalente proposto para a mistura pseudo-binária de biodiesel/diesel, utilizando o sensor Ba1810.



A resistência (R1) é proveniente das espécies presente na mistura pseudo-binária biodiesel/diesel, ou seja, é a resistência da solução. A interface do metal com a mistura é representada pela resistência (R2), caracterizando uma resistência de transferência de carga. A capacitância de dupla camada é representada pelo (CPE1) e o (CPE2) está relacionado com filme isolante que é formado na superfície nesse tipo de eletrodo. Os valores para cada parâmetro podem ser observados na Tabela 9, reforçando assim a hipótese de formação de um filme capacitivo na superfície metálica do microeletrodo (LVOVICH, et al 2006; PERINI et al, 2012).

Tabela 9: Valores obtidos com o circuito elétrico equivalente proposto para o sensor Ba1810.

Elemento	Valor	Erro perentual (%)	χ^2
R1(M Ω)	4035	3,652	0,003
CPE (pF)1	0,986	0,002	
R2 (M Ω)	8,816 x 10 ⁹	2,674	
CPE2 (pF)	4,345	0,181	

Após o estudo das propriedades elétricas das misturas pseudo-binárias e os resultados obtidos usando o circuito elétrico equivalente percebemos que as amostras de misturas pseudo-binária seguiam o mesmo padrão de circuito equivalente observado na Figura 30. Constatamos também que o valor da resistência de transferência de carga (R2) aumentava com a adição de biodiesel ao sistema conforme podemos observar a Tabela 10. Nesse contexto, podemos atribuir que o valor de (R2) é dependente da presença de biodiesel no sistema. (DELFINO et al., 2018) apresentaram em trabalhos resultados semelhantes.

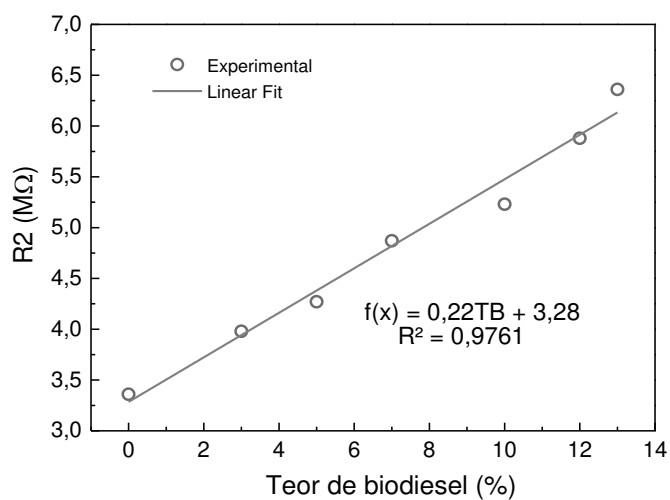
Nesse sentido, usamos os valores da resistência (R2) e a concentração de biodiesel nas misturas pseudo-binárias (Tabela 10), para a construção de uma curva analítica (Figura 25).

Tabela 10: Variação da resistência de transferência de carga (R2) com a percentagem de biodiesel na amostra, utilizando o sensor Ba1810.

Resistência de transferência de carga (M Ω)						
B0	B3	B5	B7	B10	B12	B14
3,36	3,98	4,27	4,87	5,23	5,88	6,36

A regressão linear da curva analítica é representada pela equação: $f(x) = 0,21907TB + 3,28519$, onde TB é o teor de biodiesel. Essa regressão apresentou um coeficiente de correlação igual a $R^2 = 0,97618$, mostrando assim uma possível dependência linear da resistência (R2) e a concentração de biodiesel nas misturas pseudo-binárias, conforme ilustrado na Figura 36.

Figura 36: Curva analítica da porcentagem de biodiesel na amostra versus a resistência de transferência de carga (R2).



Nesse contexto, podemos utilizar esses parâmetros para avaliar a não conformidade de misturas pseudo-binária em amostras reais. Em PEFREIRA, 2014, foi utilizado a resistência de transferência de carga obtida durante a análise de circuito equivalente e obteve uma curva analítica com $R = 0,998$. A aplicação do método em amostras reais apresentou um valor médio de $5,03 \pm 0,124$ %, tal valor é considerado bom, tendo em vista que o valor obtido para esta amostra, avaliada em triplicata, pelo método oficial (NBR15568) foi de 4,9.

6. CONCLUSÃO

Um método para simular eletrodos interdigitados baseados em medidas de capacitância foi desenvolvido usando o software COMSOL Multiphysics®. Com essas simulações foi possível definir a geometria mais adequada ao problema, além disso foi possível demonstrar os efeitos do campo elétrico entre os dígitos dos eletrodos no qual foi observado que sob certas condições, a magnitude de campo elétrico é maior entre os eletrodos com menor espaçamento entre os dígitos.

Ainda que essas simulações tenham se mostrado uma ferramenta robusta para mostrar o mecanismo e algumas das condições ideais para o uso dos eletrodos interdigitados como sensores de combustível, existem algumas limitações a serem solucionadas. Além disso, os trabalhos futuros com estas simulações deverão focar na otimização adicional das condições para maximizar os resultados e tornar as simulações mais alinhadas com os dispositivos do mundo real.

Com relação a caracterização estrutural observamos picos de difrações similares a duas fases distintas na superfície dos eletrodos, sendo: Au⁰ (condutor) e SiO₂ (substrato dielétrico) não foi possível verificar a camada de crômio adicionada para promover maior aderência do ouro ao substrato. Em relação a morfologia dos eletrodos podemos verificar algumas irregularidades na superfície e nas bordas. Estes defeitos foram atribuídos ao método de fotolitografia microeletrônica, também foi possível verificar que a limpeza dos eletrodos não estava sendo efetiva e consequentemente foi modificada para não prejudicar as leituras posteriores. Em relação à profundidade dos dispositivos foi possível observar que os eletrodos possuem uma camada condutora de ouro de $225,71 \pm 0,0032$ nm. Embora diferenças na rugosidade tenham sido observadas devido ao processo de deposição de ouro, arranhões na camada condutiva e, resíduos nanoparticulados, todo o sensor possui rugosidade nanométrica. A distribuição das forças de adesão na superfície do sensor também foi avaliada, este estudo é importante porque as moléculas do combustível devem se prender à superfície do sensor. Desta forma, não há problemas para uma eventual modificação de superfície, para promover maior sensibilidade ao analito de interesse.

De acordo com o experimento para selecionar e otimizar as condições experimentais, os valores de amplitude mais adequados foram 0,15 V; 0,2 V e 0,25 V. Desta forma, adotamos a amplitude CA de 0,2 V, cuja razão entre o modulo de Z para essa amplitude e o modulo de Z para a amostra estudada foi a mais próxima de 1,0. Foi possível observar que a melhor frequência para as amostras de combustíveis está situada na faixa de 1×10^3 a 1×10^4 Hz.

O comportamento elétrico utilizando os eletrodos interdigitados com diferentes geometrias mostrou que os eletrodos com menor espaçamento entre os pentes (Ba1810 e Ba1820) apresentaram uma maior sensibilidade para combustíveis, tal resultado corrobora com os obtidos durante as simulações. Analisando o diagrama de Nyquist e diagrama de Bode, os eletrodos de configuração Ba1810 e Ba1820 tiveram resultados mais promissores, visto que ocorreu uma melhor separação das curvas obtidas para cada amostra de combustível.

Após definir o circuito elétrico equivalente, observamos que, o incremento no teor de biodiesel, aumentava o valor da resistência (R_2) e logo foi atribuído a formação de um filme isolante na superfície metálica. Logo, foi verificado uma possível relação linear entre o teor de biodiesel na mistura pseudo-binária de biodiesel/diesel e a resistência (R_2).

Nesse contexto, foi proposto uma curva analítica para determinar não conformidade na mistura pseudo-binária de biodiesel/diesel. Contudo, precisamos ainda avaliar o limite de detecção, limite de quantificação e sensibilidade para maior robustez e confiabilidade dos valores obtidos.

Vale ressaltar que o método proposto apresenta menor custo quando comparado com a metodologia oficial adotado pela ANP (EN 14078: 2009 e NBR 15568). Estas técnicas utilizam espectroscopia na região média do infravermelho, o que exige mão de obra qualificada e de laboratório apropriado, elevando o seu custo operacional.

Finalmente, é possível concluir que o dispositivo sensorial em desenvolvimento pode ser utilizado como método alternativa na avaliação da qualidade de combustíveis. De forma que, com o refinamento dos dados e melhorias nos eletrodos, pode permitir identificação da presença de contaminantes nas amostras dos combustíveis analisados.

REFERÊNCIAS

- AKITA, A. H. et al. Using the Electrochemical Impedance Spectroscopy to Characterize Carbon Steel in Biodiesel Medium. v. 43, n. 1, p. 71–77, 2012.
- ALTINTAS, Z.; KALLEMPUDI, S. S.; GURBUZ, Y. Gold nanoparticle modified capacitive sensor platform for multiple marker detection. **Talanta**, v. 118, p. 270–276, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.10.030>>.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications**. [s.l: s.n.]v. 125
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2nd. ed. New York: John Wiley and Sons, 2001
- BAXTER, L. K. **Capacitive sensors: Design and applications**. [s.l: s.n.]
- BENTO RIBEIRO, L. E. et al. Analysis of the Planar Electrode Morphology Applied to Zeolite Based Chemical Sensors. **Sensors & Transducers**, v. 193, n. 10, p. 80–85, 2015.
- CHINAGLIA, D. L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, 2008.
- CORACH, J.; SORICHETTI, P. A.; ROMANO, S. D. Permittivity of diesel fossil fuel and blends with biodiesel in the full range from 0% to 100%: Application to biodiesel content estimation. **Fuel**, v. 188, p. 367–373, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.019>>.
- CUNHA, C. L. et al. Predicting the properties of biodiesel and its blends using mid-FT-IR spectroscopy and first-order multivariate calibration. **Fuel**, v. 204, p. 185–194, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.057>>.
- DA COSTA, R. P. M. et al. Determinação do teor de biodiesel em diesel empregando o ensaio colorimétrico do ácido hidroxâmico. **Química Nova**, v. 38, n. 4, p. 563–569, 2015.
- DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 970–979, 2004.
- DEAN, R. N. et al. A capacitive fringing field sensor design for moisture measurement based on printed circuit board technology. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v. 61, n. 4, p. 1105–1112, 2012.
- DELFINO, J. R. et al. A simple and fast method to determine water content in biodiesel by electrochemical impedance spectroscopy. **Talanta**, v. 179, n. September 2017, p. 753–759, 2018.
- DINIZ CARVALHO, C. et al. Determination of the composition of biodiesel-diesel blends using the dielectric constant. **Instrumentation Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 377–385, 2016.
- ECCHER, J. Cristais líquidos discóticos como semicondutores orgânicos para aplicações eletrônicas. p. 250, 2014.
- FAGUNDES, F. P. et al. Utilização De Técnicas Espectroscópicas Na Determinação Do Percentual De Biodiesel Em Misturas Binárias Com O Diesel. n. Iv, 2007.
- FARIA, R. C. M. et al. Desenvolvimento e validação de metodologia de análise de misturas biodiesel:Diesel utilizando cromatografia gasosa-espectrometria de massas. **Química Nova**, v.

30, n. 8, p. 1900–1905, 2007.

FILHO, V. M. de C. et al. Perfil do biodiesel B100 comercializado na região de Londrina: aplicação de redes neurais do tipo mapa auto-organizável. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 36, n. 2, p. 63, 2015.

GAO, X.; ZHAO, Y.; MA, H. Fringing electric field sensors for anti-attack at system-level protection. **Sensors (Switzerland)**, v. 18, n. 9, p. 1–16, 2018.

GEORGE, S. P.; ISSAC, J.; PHILIP, J. Sensors & Transducers Geometry Dependence of the Response of Inter-digital Capacitive Structures : A Finite Element Analysis. v. 228, n. 12, p. 71–78, 2018.

GOUVEIA, R. F.; COSTA, C. A. R.; GALEMBECK, F. Electrostatic patterning of a silica surface: A new model for charge build-up on a dielectric solid. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 10, p. 4631–4637, 2005.

GOZZI, G. et al. Electric characterization of a hybrid composite based on POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn using impedance spectroscopy. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, n. 17, p. 3888–3894, 2006.

IBRAHIM, M. et al. Geometric parameters optimization of planar interdigitated electrodes for bioimpedance spectroscopy. **Journal of Electrical Bioimpedance**, v. 4, n. 1, p. 13–22, 2013.

IGREJA, R.; DIAS, C. J. Analytical evaluation of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 112, n. 2–3, p. 291–301, 2004.

JILDEH, Z. B. et al. Experimental and Numerical Analyzes of a Sensor Based on Interdigitated Electrodes for Studying Microbiological Alterations. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, v. 215, n. 15, p. 1–9, 2018.

JOSE, E.; CHIAPPETTA, D. Projeto e Fabricação de um Sensor de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. p. 147, 2014.

KAMIŃSKI, M. et al. Procedure for and results of simultaneous determination of aromatic hydrocarbons and fatty acid methyl esters in diesel fuels by high performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1122, n. 1–2, p. 153–160, 2006.

KIM, S. K. et al. Fabrication of comb interdigitated electrodes array (IDA) for a microbead-based electrochemical assay system. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 20, n. 4, p. 887–894, 2004.

KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: Standards and other methods. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 10, p. 823–833, 2006.

LATIMER, K. J. et al. Modeling of interdigitated electrodes and supercapacitors with porous interdigitated electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 164, n. 4, p. A930–A936, 2017.

LVOVICH, V. F.; LIU, C. C.; SMIECHOWSKI, M. F. Optimization and fabrication of planar interdigitated impedance sensors for highly resistive non-aqueous industrial fluids. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 119, n. 2, p. 490–496, 2006.

MACKAY, S. et al. Simulating electrical properties of interdigitated electrode designs for impedance-based biosensing applications. **Canadian Conference on Electrical and Computer Engineering**, v. 2015-June, n. June, p. 370–375, 2015a.

MACKAY, S. et al. Simulations of interdigitated electrode interactions with gold nanoparticles for impedance-based biosensing applications. **Sensors (Switzerland)**, v. 15, n. 9, p. 22192–

22208, 2015b.

MAHAMEED, R.; EL-TANANI, M. A.; REBEIZ, G. M. A zipper RF MEMS tunable capacitor with interdigitated RF and actuation electrodes. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 20, n. 3, 2010.

MAMISHEV, A. V. et al. Interdigital sensors and transducers. **Proceedings of the IEEE**, v. 92, n. 5, p. 808–844, 2004.

MANZOLI, A. et al. Femtosecond laser ablation of gold interdigitated electrodes for electronic tongues. **Optics and Laser Technology**, 2015.

MEIER, M.; KARG, S.; RIESS, W. Light-emitting diodes based on poly-p-phenylene-vinylene: II. Impedance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 82, n. 4, p. 1961–1966, 1997.

MENDONÇA, L. G. D. et al. Avaliação de Gasolina Utilizando um Micro-Sensor Interdigitado. **Proceedings of the 6th Ibero-American Congress on Sensors – IBERSENSOR 2008**, p. 636–641, 2008.

MENDONÇA, L. G. D. et al. Study of a Copper Capacitive Mems As a Sensor for Automotive Fuel Evaluation. v. 5, p. 1400–1408, 2011.

MIZUGUCHI, J. Sensores Capacitivos por Efeito do Campo de Borda Aplicados a Quantificação do Molhamento Foliar e da Água Presente no Solo. p. 120, 2014.

MIZUGUCHI, J. et al. Fringing field capacitive sensor for measuring soil water content: Design, manufacture, and testing. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v. 64, n. 1, p. 212–220, 2015.

MOTA, 2015. Tomometria capacitiva aplicada à medição de fração de água em escoamentos bifásicos. 2015.

NBR 15512 - Biodiesel - Armazenamento, transporte, armazenamento e controle de qualidade de biodiesel e/ou óleo BX. 2014

NEUMAYER, M. et al. Current reconstruction algorithms in electrical capacitance tomography. **Lecture Notes in Electrical Engineering**, v. 83 LNEE, p. 65–106, 2011.

NEVES, F. S. Centro paula souza faculdade de tecnologia fatec santo andré. 2013.

OBERMAIER, M.; BANDARENKA, A. S.; LOHRI-TYMOZHYNsky, C. A Comprehensive Physical Impedance Model of Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes in Oxygen-free Atmosphere. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–9, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-018-23071-5>>.

OLIVEIRA, F. C. C. et al. Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 587, n. 2, p. 194–199, 2007.

OLIVEIRA, J. S. et al. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. **Talanta**, v. 69, n. 5, p. 1278–1284, 2006.

OMRAN, H.; SALAMA, K. N. Design and fabrication of capacitive interdigitated electrodes for smart gas sensors. **2015 IEEE International Conference on Smart Instrumentation, Measurement and Applications, ICSIMA 2015**, 2016.

PEFREIRA, T. C. Desenvolvimento de método eletroanalítico para a determinação do teor de biodiesel por espectroscopia de impedância eletroquímica. 2014. 53 2014.

PEREIRA, T. C. et al. Stainless Steel Electrodes to Determine Biodiesel Content in Petroleum Diesel Fuel by Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Electroanalysis**, v. 29, n. 3, p. 814–820, 2017.

PERINI, N. et al. Electrochemical impedance spectroscopy for in situ petroleum analysis and water-in-oil emulsion characterization. **Fuel**, v. 91, n. 1, p. 224–228, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.057>>.

POSSETTI, G. R. C. **SENSORES EM FIBRA ÓTICA PARA AVALIAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS**. 2013. 84 p. 2013. Disponível em: <<http://ir.obihiro.ac.jp/dspace/handle/10322/3933>>.

PRADHAN, R.; MITRA, A.; DAS, S. Simulation of three electrode device for bioimpedance study using COMSOL Multiphysics. **International Conference on Systems in Medicine and Biology, ICSMB 2010 - Proceedings**, v. 00, n. December, p. 37–40, 2010.

PUPIM FERREIRA, A. A. et al. Preparation and Characterization of Imunosensors for Disease Diagnosis. **Biosensors for Health, Environment and Biosecurity**, 2011.

QUEIROZ, D. Sensores de filmes finos para avaliação de etanol combustível. **Aleph**, 2009.

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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2010.03.018>>.

RADKE, S. M.; ALOCILJA, E. C. Design and fabrication of a microimpedance biosensor for bacterial detection. **IEEE Sensors Journal**, v. 4, n. 4, p. 434–440, 2004.

RAMLI, N. A.; NORDIN, A. N. Design and modeling of MEMS SAW resonator on Lithium Niobate. **2011 4th International Conference on Mechatronics: Integrated Engineering for Industrial and Societal Development, ICOM'11 - Conference Proceedings**, n. May, p. 1–4, 2011.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Raw materials, production technologies and fuel properties. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317–369, 2017.

RANDVIIR, E. P.; BANKS, C. E. Electrochemical impedance spectroscopy: An overview of bioanalytical applications. **Analytical Methods**, v. 5, n. 5, p. 1098–1115, 2013.

REGTIEN, P.; DERTIEN, E. Capacitive sensors. **Sensors for Mechatronics**, p. 115–144, 2018.

REIS, D. D. dos. Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciências . Área de Concentração : Engenharia de Automação e. 2011.

RIBEIRO, L. E. B. Contributions to the Development of Interdigitated Electrodes and Electromagnetic Actuators with Applications in Portable Microfluidic Devices. p. 138, 2016.

RIVADENEYRA, A. et al. A novel electrode structure compared with interdigitated electrodes as capacitive sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 204, p. 552–560, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.08.010>>.

RIVADENEYRA, A. et al. Asymmetric enhanced surface interdigitated electrode capacitor with two out-of-plane electrodes. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 254, p. 588–596, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.141>>.

ROCHA-GASO, M.-I. et al. Surface Generated Acoustic Wave Biosensors for the Detection of Pathogens: A Review. **Sensors**, v. 9, n. 7, p. 5740–5769, 2009.

- ROCHA, M. S.; SIMÕES-MOREIRA, J. R. A simple impedance method for determining ethanol and regular gasoline mixtures mass contents. **Fuel**, v. 84, n. 4, p. 447–452, 2005.
- ROY, S. Fiber optic sensor for determining adulteration of petrol and diesel by kerosene. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 55, n. 2, p. 212–216, 1999.
- SANTOS, J. R. DE J; SOUZA, A. G. DE; SILVA, F. C. BIODIESEL DE BABAÇU : Avaliação Térmica , Oxidativa e Misturas Binárias. 2008.
- SANTOS, E. J. P. Determination of ethanol content in gasoline: Theory and experiment. **SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference Proceedings**, p. 349–353, 2003.
- SCHERER, M. D. et al. Determination of the biodiesel content in diesel/biodiesel blends: A method based on fluorescence spectroscopy. **Journal of Fluorescence**, v. 21, n. 3, p. 1027–1031, 2011.
- SILVA, A. C. et al. Detection of adulteration in hydrated ethyl alcohol fuel using infrared spectroscopy and supervised pattern recognition methods. **Talanta**, v. 93, p. 129–134, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.01.060>>.
- TOMITA, E. et al. In situ Measurement of Fuel Concentration of Hydrocarbon near Spark Plug in an Engine Cylinder by 3.392 μ m Infrared Laser Absorption Method (Discussion of Applicability with Homogeneous Methane-Air Mixture). **Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu, B Hen/Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Part B**, v. 70, n. 690, p. 511–517, 2004.
- TONZAR, R.; OZAKI, R. Sensores Poliméricos Eletrodepositados E Redes Neurais Artificiais. 2010.
- ULRICH, C. et al. Simultaneous estimation of soot and diesel contamination in engine oil using electrochemical impedance spectroscopy. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 127, n. 2, p. 613–618, 2007.
- VAKILIAN, M.; MAJLIS, B. Y. Study of interdigitated electrode sensor for lab-on-chip applications. **IEEE International Conference on Semiconductor Electronics, Proceedings, ICSE**, p. 201–204, 2014.
- VAN DER MERWE, J. et al. A study of the loss characteristics of a single cell PEM electrolyser for pure hydrogen production. **Proceedings of the IEEE International Conference on Industrial Technology**, p. 668–672, 2013.
- VASCONCELOS, A. C. S. Desenvolvimento de um protótipo para monitorar a concentração do biodiesel no diesel por capacitância. p. 88, 2010. Disponível em: <http://quimica.ufpb.br/posgrad/teses/Tese_Antonio_Carlos_Vasconcelos.pdf>.
- VINAYKUMAR, R.; BERA, J. Characterizations of low-temperature sintered BaCo_{1.3}Ti_{1.3}Fe_{9.4}O₁₉ M-type ferrite for high-frequency antenna application. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 451, p. 614–619, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.120>>.
- WANG, Y. et al. Dependence of capacitance on electrode configuration for ferroelectric films with interdigital electrodes. In: Microelectronic Engineering, **Anais...**2003.
- WIZIACK, N. K. L. Desenvolvimento De Sistemas Multissensoriais Híbridos , Língua E Narizes Eletrônicos Para a Desenvolvimento De Sistemas Multissensoriais Híbridos , Língua E Narizes Eletrônicos Para a. **Tese doutorado**, p. USP, 2010. Disponível em:

<file:///C:/Users/Lillya
Yamar/Downloads/UNICAMP(2)/Laboratório/Artigos/Tese_Nadja_K_L_Wiziack.pdf>.