DANIEL BRÁS ROCHINHA RODRIGUES

Desenvolvimento de sensores baseados em reflectometria no domínio do tempo para análise de combustíveis

São Paulo 2016

DANIEL BRÁS ROCHINHA RODRIGUES

Desenvolvimento de sensores baseados em reflectometria no domínio do tempo para análise de combustíveis

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

São Paulo 2016

DANIEL BRÁS ROCHINHA RODRIGUES

Desenvolvimento de sensores baseados em reflectometria no domínio do tempo para análise de combustíveis

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Microeletrônica

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Fatima Salete Correra

Este exemplar foi revisado e corrigido responsabilidade única do autor e cor	em relação à versão original, sob n a anuência de seu orientador.
São Paulo, de	de
Assinatura do autor:	
Assinatura do orientador:	

Catalogação-na-publicação

Rodrigues, Daniel Brás Rochinha

Desenvolvimento de sensores baseados em reflectometria no domínio do tempo para análise de combustíveis / D. B. R. Rodrigues -- versão corr. -- São Paulo, 2016.

133 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Combustível (análise) 2.Combustível (qualificação) 3.Sensor I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

Dedico este trabalho à minha família e amigos, especialmente a José Brás Rodrigues, cujo entusiasmo pelo conhecimento, deixado de herança, permitiu a existência deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Aos meus professores Wesley Becari e Henrique Estanislau Maldonado Peres, pelas ideias, sugestões, discussões, contribuições, suporte e orientação oferecidos a mim com excelência desde o início deste trabalho, e muito antes disso nos idos tempos de graduação.

À professora Fatima Salete Correra, pelo suporte ao longo do processo, sugestões e discussões de grande importância que tornaram esta dissertação muito melhor do que teria ficado (ainda estou aprendendo a maneirar nos parênteses).

À minha família: de ontem, para aqueles que já se foram, e de hoje, especialmente minha mãe Maria Regina, pelo eterno suporte, sem o qual estas linhas nunca teriam sido escritas.

Aos amigos: do PAWD - Péricles, William e Alexandre - dos tempos de graduação, pelo trabalho anteriormente desenvolvido que me trouxe a esta dissertação, além da contribuição sob forma de co-autoria de um dos artigos publicados; à Andressa, pelo enorme esforço no departamento de motivação e amizade nos momentos de desânimo e desabafo; e a todos aqueles companheiros de pós-graduação que conheci no período de execução deste trabalho.

Aos professores que participaram da minha formação acadêmica, cujos ensinamentos muitas vezes foram além do campo da engenharia.

Ao Laboratório de Microeletrônica e à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela disponibilização da infraestrutura necessária.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

À Keysight Technologies pela disponibilização de uma licença do simulador EMPro.

A todos aqueles que apoiaram direta ou indiretamente o desenvolvimento deste trabalho.

Se o conhecimento pode criar problemas, não é através da ignorância que poderemos solucioná-los.

(Isaac Asimov)

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo da técnica da Reflectometria no Domínio do Tempo – TDR, para qualificação de álcool combustível. Há grande interesse na qualificação de combustíveis pois a adulteração é uma prática comum no Brasil e tem implicações nocivas no funcionamento do motor, causa maior poluição ambiental e evasão fiscal. O presente estudo foi focado em etanol adulterado com água, utilizando uma sonda comercial e sondas desenvolvidas neste trabalho, tendo sido dividido em três etapas: a primeira etapa consistiu em confirmar a viabilidade da técnica TDR para o tema proposto utilizando o sensor comercial de umidade de solo VG400 da Vegetronix, enquanto que o segundo passo tratou da simulação de sondas dos tipos bifilar, *microstrip*, coaxial e helicoidal em simulador tridimensional de eletromagnetismo, visando a escolha e otimização do tipo de sonda a ser usada para a qualificação do combustível. O terceiro e último passo consistiu na fabricação das sondas simuladas escolhidas e na realização de ensaios utilizando amostras de etanol com variadas proporções de água. Este estudo mostrou que a sonda helicoidal, que é uma proposta original deste trabalho, apresentou maior sensibilidade entre os modelos escolhidos, mostrando uma variação de resposta entre as amostras de etanol e água puros 12,5% maior que a sonda bifilar, que é a segunda sonda mais sensível dentre as estudadas.

Palavras-chave: TDR. Análise de combustíveis. Análise de álcool. Reflectometria no domínio do tempo. Sensores de líquidos. Língua eletrônica.

ABSTRACT

This work presents a study of the Time-Domain Reflectometry - TDR technique for ethanol fuel qualification. There is a great interest in fuel qualification since adulteration is a common practice, which brings harmful consequences to the vehicle motor functioning, besides causing higher environmental pollution and tax evasion. The present study is focused on the qualification of ethanol adulterated with water, by using a commercial probe and probes developed in this work. It was divided in three steps: the first step has confirmed the viability of the technique for the proposed theme using a commercial sensor Vegetronix VG400 for soil moisture analysis. The second step was the simulation of bifilar, microstrip, coaxial and helical probe geometries using a 3D eletromagnectics software, leading to the optimization of the probe for fuel qualification. The last step was the fabrication of the simulated probes and the test of their performance into alcohol adulterated with various proportions of water. This study showed that the helical probe, an original proposal of this work, presented higher sensibility among the chosen models. Its response variation between pure alcohol and pure water was 12.5% greater than the bifilar probe, which was the second most sensitive sensor among the studied geometries.

Keywords: TDR. Fuel analysis. Alcohol analysis. Time-domain reflectometry. Liquid sensors. Electronic tongue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Evolução dos biocombustíveis no Brasil	.21
Figura 2.2 – Índice de não-conformidade dos combustíveis (em porcentagem)	.28
Figura 2.3 – Causas de não-conformidade dos combustíveis – Julho/2015	.29
Figura 2.4 – Exemplos de medições com o densímetro	.33
Figura 2.5 – Princípio de funcionamento do densímetro de tubo "U" oscilante	.34
Figura 2.6 – Analisador de ponto de fulgor (flash point tester)	.35
Figura 2.7 – Célula de condutividade simplificada	.36
Figura 2.8 – Arranjo de um Cromatógrafo	.37
Figura 2.9 – Exemplo de um Cromatograma	.37
Figura 3.1 – Sessões retas de linhas de transmissão típicas	.39
Figura 3.2 – Modelo de parâmetros distribuídos de uma linha de transmissão	.39
Figura 3.3 – Parâmetros geométricos das linhas de transmissão usuais	.41
Figura 3.4 – Exemplos de ondas refletidas causadas pelos respectivos	
descasamentos de impedância	.42
Figura 3.5 – Diferentes abordagens da técnica TDR	.43
Figura 3.6 – Diagrama de saltos de tensão para uma linha descasada em dois	
pontos	.44
Figura 3.7 – Curva característica de TDR com ocorrência de múltiplas reflexões	.45
Figura 3.8 – Variação de permissividade em misturas de etanol e água	.47
Figura 3.9 – Variação de permissividade em misturas de metanol e água	.47
Figura 3.10 – Variação de ε' em frequência - etanol	.49
Figura 3.11 – Variação de ε" em frequência - etanol	.49
Figura 3.12 – Variação de ε' em frequência - metanol	.50
Figura 3.13 – Variação de ε" em frequência - metanol	.50
Figura 3.14 – Arranjo experimental típico para análise de solo por TDR	.51
Figura 3.15 – Geometrias usuais de sondas TDR	.52
Figura 3.16 – Arranjo experimental de um sensor coplanar distribuído	.54
Figura 3.17 – Geometria dos modelos de sensores coplanares	.55
Figura 3.18 – Comparação geométrica entre sondas	.56
Figura 3.19 – Simplificação da geometria da sonda TDT	.57
Figura 3.20 – Exemplo de sonda TDT	.57

Figura 4.1 – Sensor TDR VG4006	60
Figura 4.2 – Arranjo experimental da metodologia de caracterização	60
Figura 4.3 – Influência do diâmetro do recipiente na resposta do sensor	61
Figura 4.4 – Análise de imersão do sensor TDR VG400	62
Figura 4.5 – Resposta do TDR VG400 com a variação do teor alcoólico	63
Figura 4.6 – Resposta do TDR VG400 para misturas etanol/metanol/água	63
Figura 5.1 – Circuito simulado no software ADS	66
Figura 5.2 – Sonda bifilar reta simulada	68
Figura 5.3 – Sonda <i>microstrip</i> simulada	69
Figura 5.4 – Sonda coaxial simulada	70
Figura 5.5 – Sonda bifilar helicoidal simulada	71
Figura 5.6 – Simulação da sonda em ADS	72
Figura 5.7 – Simulação da sonda com variação da permissividade elétrica (sem	
perdas) com terminação em aberto	73
Figura 5.8 – Simulação da sonda com variação da tangente de perdas ($\epsilon_r = 80$)7	73
Figura 5.9 – Simulação da sonda com variação da permissividade elétrica (com	
perdas)	74
Figura 5.10 – Linha bifilar reta - variação do recipiente (raio do tubo)	75
Figura 5.11 – Linha bifilar reta - variação da permissividade elétrica da amostra7	76
Figura 5.12 – Linha bifilar reta - variação do diâmetro das hastes	76
Figura 5.13 – Linha bifilar reta - variação da distância entre hastes	77
Figura 5.14 – Linha bifilar reta - variação do comprimento da linha	78
Figura 5.15 – Linha <i>microstrip</i> - variação da permissividade elétrica	79
Figura 5.16 – Linha <i>microstrip</i> - variação da largura da trilha	80
Figura 5.17 – Linha microstrip - variação da espessura do metal da trilha	81
Figura 5.18 – Linha microstrip - variação da espessura do substrato	82
Figura 5.19 – Linha <i>microstrip</i> - variação do comprimento da linha	83
Figura 5.20 – Linha coaxial - variação da permissividade elétrica	84
Figura 5.21 – Linha coaxial - variação do raio do condutor interno	84
Figura 5.22 – Linha coaxial - variação do raio do condutor externo	85
Figura 5.23 – Linha coaxial – variação do comprimento da linha	86
Figura 5.24 – Linha bifilar helicoidal - variação da permissividade elétrica	87
Figura 5.25 – Linha bifilar helicoidal - variação do diâmetro das hastes	87
Figura 5.26 – Linha bifilar helicoidal - variação da distância entre hastes	88

Figura 5.27 – Ilustração em corte longitudinal da sonda helicoidal	89
Figura 5.28 – Linha bifilar helicoidal - variação do raio das espiras	90
Figura 5.29 – Linha bifilar helicoidal - variação do número de espiras	91
Figura 5.30 – Linha bifilar helicoidal - variação do comprimento da linha	92
Figura 5.31 – Comparação entre tempos de reflexão das sondas - etanol	93
Figura 5.32 – Comparação entre tempos de reflexão das sondas - água	93
Figura 5.33 – Sonda bifilar reta	95
Figura 5.34 – Sonda <i>microstrip</i>	95
Figura 5.35 – Sonda coaxial	96
Figura 5.36 – Sonda bifilar helicoidal	97
Figura 5.37 – Sonda <i>microstrip</i> rosqueada à tampa do recipiente	98
Figura 5.38 – Arranjo experimental para análise das sondas	99
Figura 5.39 – Foto do arranjo experimental utilizado	100
Figura 5.40 – Resposta das sondas fabricadas - etanol	101
Figura 5.41 – Resposta das sondas fabricadas - água	102
Figura 5.42 – Linha bifilar	103
Figura 5.43 – Linha <i>microstrip</i>	104
Figura 5.44 – Linha coaxial	105
Figura 5.45 – Linha helicoidal	106
Figura 5.46 – Comparação entre curvas simulada e ensaiada - linha bifilar.	107
Figura 5.47 – Tempos de reflexão da sondas	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Resolução ANP – Álcoois	23
Tabela 2.2 – Resolução ANP – Gasolina tipo C	25
Tabela 2.3 - Resolução ANP – Diesel e Biodiesel	27
Tabela 3.1 – Parâmetros de linha distribuídos, para altas frequências	40
Tabela 4.1 – Especificações do reflectômetro TDR – Série VG400	59
Tabela 5.1 – Comparação entre tempos de reflexão simulados e medidos	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADS	Advanced Design System
AEAC	Álcool Etílico Anidro Combustível
AEHC	Álcool Etílico Hidratado Combustível
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis
GL	Gay-Lussac
INPM	Instituto Nacional de Pesos e Medidas
TDR	(Time-domain Reflectometry)

LISTA DE SÍMBOLOS

- Γ Coeficiente de reflexão
- ε_r Permissividade elétrica relativa
- μ_r Permeabilidade magnética relativa
- ρ Densidade
- σ Condutividade elétrica
- Z₀ Impedância característica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVO	16
1.2	MOTIVAÇÃO	16
1.3	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	19
2	COMBUSTÍVEIS	20
2.1	ASPECTOS HISTÓRICOS	20
2.2	TIPOS DE COMBUSTÍVEIS	22
2.2.1	Etanol	22
2.2.2	Gasolina	23
2.2.3	Diesel	25
2.3	ADULTERAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS	27
2.3.1	Adulteração do etanol	30
2.3.2	Adulteração da gasolina	30
2.3.3	Adulteração do diesel	31
2.4	MÉTODOS ANALÍTICOS DE MONITORAMENTO	31
2.4.1	Massa Específica	31
2.4.2	Ponto de Fulgor	34
2.4.3	Condutividade elétrica	35
2.4.4	Cromatografia Gasosa	36
3	REFLECTOMETRIA NO DOMÍNIO DO TEMPO	38
3.1	FUNDAMENTOS DE LINHAS DE TRANSMISSÃO	
3.2	A TÉCNICA TDR	41
3.2.1	Múltiplas Reflexões	44
3.2.2	Sinal de Entrada	45
3.2.3	Variações na permissividade elétrica	46
3.3	TIPOS DE SONDAS	51
4	ENSAIOS COM SONDA TDR COMERCIAL	58
4.1	PREPARO DAS AMOSTRAS	58
4.2	ENSAIOS	59

4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO - TDR COMERCIAL	61
5	PROPOSTAS DE GEOMETRIAS DE SONDAS TDR PARA	
QUALIF	FICAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS	65
5.1	GEOMETRIAS PROPOSTAS	65
5.2	SIMULAÇÕES	66
5.2.1	ADS	66
5.2.2	EMPro	67
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO - SIMULAÇÕES	71
5.3.1	ADS	71
5.3.2	EMPro	74
5.3.2.1	Sonda bifilar reta	74
5.3.2.2	Sonda <i>microstrip</i>	78
5.3.2.3	Sonda coaxial	83
5.3.2.4	Sonda bifilar helicoidal	86
5.4	FABRICAÇÃO	94
5.4.1	Sonda bifilar	94
5.4.2	Sonda <i>microstrip</i>	95
5.4.3	Sonda coaxial	96
5.4.4	Sonda bifilar helicoidal	96
5.5	ENSAIOS COM ETANOL	97
5.6	RESULTADOS E DISCUSSÃO – SONDAS TDR FABRICADAS.	100
6	CONCLUSÕES	110
6.1	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	111
6.2	TRABALHOS GERADOS	111
REFER	ÊNCIAS	113
APÊND	ICE A - INSTRUMENTO VIRTUAL PARA ANÁLISE TDR	118
ANEXO	A – TRABALHO PUBLICADO – MOMAG 2016	120
ANEXO	B – TRABALHO PUBLICADO – PIER LETTERS	125
ANEXO	C – TRABALHO PUBLICADO – EBICC 2015	130
ANEXO	D – TRABALHO PUBLICADO – IMOC 2013	131

1 INTRODUÇÃO

1.1 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é desenvolver um sensor dedicado à qualificação de combustíveis utilizando a técnica da reflectometria no domínio do tempo (TDR), propondo uma metodologia rápida, compacta, simples e não-destrutiva para auxílio das metodologias tradicionais de medição.

1.2 MOTIVAÇÃO

Combustíveis representam um aspecto importante na economia de um país, sejam eles de origem fóssil, vegetal ou outras. Eles são largamente utilizados em meios de transportes como automóveis, caminhões e motocicletas, embora também sejam a principal fonte de energia de alguns equipamentos como certos tipos de motores e máquinas industriais, além de geradores de energia.

Se o uso de combustíveis em veículos automóveis está entre suas utilidades mais populares e sua comercialização em massa é feita em inúmeros postos de combustível espalhados ao longo do país, há como consequência o problema de fiscalização da qualidade desses combustíveis que são queimados diariamente nesses motores. A adulteração de combustíveis é um problema sério e prejudicial a várias áreas, entre elas a econômica, a social e a ambiental.

Em primeiro lugar, a desregulagem de um motor automotivo causada por combustíveis adulterados tem consequências drásticas no tempo de vida útil do motor. Em casos extremos isso pode provocar a chamada "batida de pino" ou detonação, pois o processo de combustão perde a sincronia através do aumento do atraso de ignição (intervalo entre o início da injeção do combustível e o início da combustão)¹. Uma consequência desse efeito é a instabilidade térmica no interior da máquina, de forma que algumas peças do motor, como o pistão, chegam até mesmo a serem carbonizadas, o que obviamente as tornam inutilizáveis.

Outro problema envolve a poluição gerada pela queima do produto ilícito. Embora a geração de poluição seja inevitável na queima dos combustíveis, os gases tóxicos produzidos por compostos adulterantes são muito mais nocivos. Em casos extremos o metanol utilizado na adulteração do álcool, por exemplo, pode causar cegueira e até a morte².

Além disso, a produção de combustíveis adulterados tem consequências também na economia nacional. Um dos principais motivos pelos quais a adulteração é feita vem da diferença de peso tributário dos produtos envolvidos. Os componentes adulterantes são mais baratos do que o combustível puro, fazendo com que os devidos impostos não sejam pagos integralmente, além de criar concorrência desleal com os comerciantes regulares^{3,4}.

A confiabilidade dos combustíveis comercializados no Brasil é medida por órgãos do governo como a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Porém, para determinar a porcentagem de impurezas de uma determinada amostra de combustível, normalmente são utilizadas técnicas tradicionais da química analítica, que envolvem a análise em laboratório com o uso aparelhos robustos e caros como, por exemplo, os métodos cromatográficos e espectroscópicos de raios X e ultravioleta. Tais métodos podem ser considerados uma inconveniência tanto para os laboratórios responsáveis pela qualificação dos combustíveis quanto para os próprios postos de revenda, além de serem relativamente complexos e incapazes de realizar medição *in situ⁵.* Neste trabalho é proposta a aplicação da técnica da Reflectometria no Domínio do Tempo (TDR -Time-Domain Reflectometry) como uma alternativa não-invasiva, não-destrutiva e in situ para a análise de combustíveis através do desenvolvimento de um sensor dedicado. Enguanto a técnica TDR é normalmente utilizada em estudos de umidade do solo ou para testar sistemas de telecomunicação e linhas de transmissão, o uso dessa técnica para a análise de combustíveis é uma proposta inédita.

Outras alternativas para análise de combustíveis têm sido reportadas em trabalhos de pesquisa. Essas outras metodologias possuem pontos em comum, que incluem a conservação da amostras (técnicas não-destrutivas), o uso de pequenos volumes para amostragem, leitura *in-situ* e *on-line* e alta velocidade de resposta.

Muitos trabalhos utilizam metodologias físico-químicas, várias delas com princípios da óptica. Num trabalho desenvolvido por NASCIMENTO³ é demonstrado

17

o uso de um fotômetro microcontrolado portátil de baixo custo trabalhando na região do infravermelho próximo (*near infrared* – NIR) para análise de gasolina tipo C. Através da espectroscopia de absorção do infravermelho da gasolina e adulterantes como solventes e querosene, encontrou-se uma faixa do espectro na qual a absorbância de cada um dos componentes é consideravelmente distinta, em torno de 1550 nm, dentro da chamada "terceira janela óptica". Um sistema relativamente simples composto por um LED que emita luz nessa faixa e um sensor de infravermelho atuando como detector pode então ser usado para distinguir a gasolina considerada "pura" da "adulterada".

Ainda com relação ao fotômetro, um trabalho realizado por CHAGAS⁶ apresenta um estudo semelhante ao descrito anteriormente para o caso tanto do etanol adulterado com água, quanto da gasolina adulterada com etanol, considerando variáveis como temperatura, caminho óptico e diferentes modelos de emissores. Através do espectro de absorbância foi estudado o ponto "ótimo" em que tais componentes possam ser diferenciados mais facilmente em torno de 1480 nm.

Outro sistema de baixo custo, porém de portabilidade limitada e que exige evaporação das amostras, foi proposto por FELIZARDO⁷. O autor do trabalho desenvolve um sistema utilizando sensores de balança de quartzo otimizados para análise de álcool adulterado com água. Balanças de quartzo empregam cristais piezelétricos revestidos com uma camada de um polímero apropriado. As amostras são devidamente evaporadas para que seu vapor seja adsorvido pelo polímero sobre o cristal. Tal adsorção provocará uma mudança na massa total do conjunto sensor, de forma que a frequência de oscilação do sistema seja alterada. A variação da frequência de oscilação do cristal pode então ser associada à porcentagem de água no álcool.

Em um trabalho desenvolvido por SOUZA⁸ foi desenvolvido um sensor capacitivo para verificar a adulteração de gasolina por etanol. Simplificadamente, um sensor capacitivo baseia-se na diferença de permissividade elétrica das amostras de combustível, que são utilizadas como dielétrico do capacitor acoplado a uma ponte LCR. Variantes deste tipo de sensor incluem o uso de modelos diferentes de capacitores (por exemplo, interdigitais) e o uso de diferentes filmes para verificação de variação de frequência.

Em um trabalho anterior realizado em conjunto com LIONDAS NETO et al.⁴ foi apresentado o desenvolvimento de uma Rede Neural Artificial (RNA) do tipo

perceptron de múltiplas camadas (*multilayer perceptron* – MLP) para qualificação de combustíveis líquidos, cujo protótipo foi "treinado" para detecção de etanol adulterado por água. Uma rede de sensores composta por uma sonda TDR comercial para medição de umidade do solo, um condutivímetro com eletrodos de grafite, um sensor de pressão e um conjunto de emissor-receptor óptico trabalhando no comprimento de onda de 1550nm foram utilizados para o treinamento da RNA.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O Capítulo 1 apresenta o objetivo do trabalho, indicando a proposta principal da dissertação, sua motivação e justificativa.

O Capítulo 2 apresenta os objetos de estudo: os aspectos históricos e econômicos dos combustíveis, assim como seus adulterantes.

O Capítulo 3 apresenta os princípios da técnica TDR e estudos que têm sido realizados aplicando-se a mesma.

A metodologia desenvolvida nesse trabalho é apresentada nos capítulos 4 e 5, da seguinte maneira:

No Capítulo 4 é estudada a viabilidade da técnica TDR para a qualificação de combustíveis através da caracterização de um sensor comercial. São descritos os métodos de preparo das amostras de combustíveis, o arranjo experimental utilizado e a metodologia de ensaio. Na sequência, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nesta etapa.

O Capítulo 5 apresenta o desenvolvimento de sondas TDR para a análise de combustíveis: geometrias propostas, simulações, fabricação das sondas, ensaios realizados com etanol e discussão dos resultados respectivos obtidos.

Por fim, o capítulo 6 apresenta as conclusões finais deste trabalho, assim como sugestões para pesquisas futuras.

19

2 COMBUSTÍVEIS

2.1 ASPECTOS HISTÓRICOS

Segundo DIONYSIO e MEIRELLES⁹, os indícios mais antigos de movimentação econômica relacionada a combustíveis no Brasil remetem ao ano de 1892, com a concessão obtida pelo fazendeiro chamado Eugênio Ferreira de Camargo para perfurar o primeiro poço de petróleo no país, na região de Bofete, em São Paulo.

Em 1933 criou-se o Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM) e em 1938 foi instituído o Conselho Nacional do Petróleo (CNP), o primeiro órgão regulamentador de combustível no país, junto à primeira legislação que nacionalizou a exploração de petróleo no Brasil.

Um dos episódios nacionais mais importantes relacionados a combustíveis ocorreu em 1953 com a fundação da Petróleo Brasileiro S/A, conhecida como Petrobras, com a lei 2004 pelo então presidente Getúlio Vargas. A intenção da Petrobras tem sido, desde então, o investimento em pesquisas e tecnologia para exploração de petróleo, visando a auto-suficiência do Brasil em combustível fóssil e petróleo de forma geral⁹.

Atualmente, a agência regulamentadora responsável pela especificação e fiscalização da qualidade de combustíveis é a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), instituída em 15 de Janeiro de 1998¹⁰.

O uso do álcool etílico combustível iniciou-se no Brasil em meados de 1974 por dois motivos principais: uma proposta em reação a crises sucessivas no setor açucareiro e a tentativa de diminuir a dependência do petróleo (importado na época). O programa Pró-Álcool (Programa Nacional do Álcool) foi criado no ano de 1974 para reduzir a já citada dependência de petróleo importado, que representava em torno de 80% do que era consumido no país. Desde o surgimento dos veículos *flexfuel*, capazes de operar com diferentes porcentagens de etanol misturados à gasolina, o setor sucroalcooleiro tem se tornado cada vez mais forte e competitivo, tendo o etanol oriundo da cana-de-açúcar maior produtividade e balanço energético do que qualquer outro biocombustível¹¹. Outro combustível surgido do programa Pró-Álcool como alternativa à gasolina foi o biodiesel, que pode ser produzido por diferentes matérias primas, incluindo nos dias de hoje vegetais como algodão, amendoim, buriti, canola, babaçu, soja, mamona, e também gordura bovina ou suína, entre outros.

Em 2005 lançou-se o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), sendo que em Janeiro de 2010, o óleo Diesel mineral comercializado no país passou a conter 5% de biodiesel, chamado de B5.

A Figura 2.1 ilustra a evolução dos biocombustíveis no Brasil, em contraste com as crises de combustível derivado do petróleo.



Figura 2.1 – Evolução dos biocombustíveis no Brasil

Fonte: ANP¹⁰

2.2 TIPOS DE COMBUSTÍVEIS

São tratados neste tópico os combustíveis mais utilizados no país e suas especificações técnicas comerciais.

2.2.1 Etanol

O etanol, também chamado de álcool etílico, é uma substância de origem orgânica, obtida através da fermentação de uma determinada matéria-prima (canade-açúcar no Brasil). Quimicamente sua fórmula é C₂H₅OH, e sua alta inflamabilidade e ponto de ebulição o tornam eficiente como combustível. Segundo especificações recentes da ANP datadas de 2013 é chamado Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) o etanol de alta pureza (pelo menos 99,3% em massa)¹², que pode ser utilizado como componente da gasolina automotiva e permite maior taxa de compressão (octanagem). Por sua vez, o Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC), o combustível automotivo simplesmente chamado de álcool, permite teor alcoólico entre 92,5% e 94,6% em massa. Ou seja, cerca de 7% de sua massa total é composta por água. Etanol combustível com taxas de água superiores a 7% é chamado de "álcool molhado", conforme discutido no item 2.3.1.

A Tabela 2.1 é uma representação parcial da resolução da ANP referente ao etanol e indica as principais especificações dos álcoois comercializados no país.

RESOLUÇÃO ANP №19/2015							
Especificações do Etanol Anidro Combustível (EAC) e do Etanol Hidratado Combustível (EHC)							
CARACTERÍSTICA		LIN	IITES	MÉTODOS			
CARACTERISTICA	UNIDADE	EAC	EHC	NBR	ASTM/EM/ISO		
Aspecto	-	Límpido impure	e isento de ezas (LII)	Visual			
Cor	-	(1)	(2)	,	Visual		
Acidez total (mg de ácido acético)	mg/L	:	30	9866 16047	ISO 17315		
Condutividade elétrica máx.	μS/m	3	300	10547	ISSO 17308		
Massa específica a 20°C	kg/m ³	791,5 máx.	791,5 máx. 805,2 a 811,2		D4052		
Teor alcoólico (3)(4)	% massa	99,3 mín.	99,3 mín. 92,5 a 94,6		-		
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	- 6,0 a 8,0		-		
Teor de etanol, mín.	% volume	98,0	94,5	16041	DD5501		
Teor de água, máx.	% volume	0,7	7,5	15531 15888	E203 E1064		
Teor de metanol, máx.	% volume	(0,5	16041	-		
Teor de hidrocarbonetos, max.	% volume		3	13993	-		
Massa específica a 20°C Teor alcoólico (3)(4) Potencial hidrogeniônico (pH) Teor de etanol, mín. Teor de água, máx. Teor de metanol, máx. Teor de hidrocarbonetos, max.	kg/m ³ % massa - % volume % volume % volume % volume	791,5 máx. 99,3 mín. - 98,0 0,7 (805,2 a 811,2 92,5 a 94,6 6,0 a 8,0 94,5 7,5 0,5 3	5992 15639 5992 15639 10891 16041 15531 15888 16041 13993	D4052 - - DD5501 E203 E1064 - -		

Tabela 2.1 – Resolução ANP – Álcoois

 Laranja após adição do corante especificado segundo a tabela VII do Regulamento Técnico;

(2) Não pode apresentar as colorações laranja e azul, restritas ao EAC e à gasolina de aviação, respectivamente;

(3) A unidade °INPM é equivalente à unidade % massa para o teor alcoólico;

(4) Para o cálculo do teor alcoólico, deve ser considerado o valor da massa específica com apenas uma casa decimal. Aplicar a regra de arredondamento determinada na norma NBR 5891.

Fonte:10

Convém frisar que o teor alcoólico é dado pela norma em ^oINPM, que é a relação em massa de etanol pela massa total de uma amostra de álcool combustível (%m/m). Deve-se ter cuidado para não confundir essa relação com o teor alcoólico dado em ^oGL (Gay-Lussac), que é a relação em volume de etanol pelo volume total da amostra (%v/v), o que tem o inconveniente de variar com a temperatura devido à dilatação dos líquidos.

2.2.2 Gasolina

A gasolina é um combustível de origem mineral, proveniente do refino do petróleo. Ela é composta por uma mistura de hidrocarbonetos da série dos alcanos

ou parafinas³. Como se trata de uma mistura, sua fórmula química representa a média entre os componentes típicos presentes em sua composição. A ANP especifica 3 tipos básicos de gasolina: A, B e C.

- Tipo A: Produzida e entregue pelas refinarias para as distribuidoras de combustíveis sem nenhuma adição de AEAC. Esta gasolina de alta pureza não é encontrada em postos tradicionais de combustíveis.
- Tipo B: Utilizada em aviões, pois possui uma maior octanagem que as demais.
- Tipo C: Utilizada nos automóveis tradicionais sendo misturada com o álcool AEAC, cuja proporção deve respeitar a legislação vigente. Atualmente a porcentagem de mistura permitida pela legislação brasileira é de 25%³.

A gasolina tipo C pode ser classifica de algumas maneiras diferentes:

- Comum: não possui nenhuma espécie de aditivos ou corantes para distinção, possuindo cor amarelada.
- Aditivada: possui, em sua composição, aditivos com funções detergentes e dispersantes responsáveis por limpar o sistema de combustão do motor, aumentando sua vida útil. Sua cor é esverdeada pelo uso de corantes para sua distinção dos demais tipos de gasolina.
- Premium: semelhante à gasolina aditivada, porém de maior pureza para permitir um índice de octanagem mais elevado. Sua cor é amarelada.
- Podium: possui a maior taxa de compressão entre as gasolinas do tipo C, é isenta de benzeno e tem baixo teor de enxofre, o que a torna menos tóxica do que as demais. Apresenta a cor esverdeada.

A Tabela 2.2 descreve parcialmente a resolução da ANP referente às especificações da gasolina tipo C.

Especificações das Gasolinas Comum e Premium. Tipo A e Tipo C							
	3	LIMITE					
CARACTERÍSTICA	UNIDADE	Gasolina Comum		Gasolina Premium		MÉTODO	
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C	ABNT NBR	ASTM
Cor	-	(1)	(2)	(1)	(2)	Vis	ual
Aspecto	-	Lím	oido e isent	o de impure	ezas	14954	D4176
Teor de EAC	% volume	(3)	(4)	(3)	(4)	13992	D5501
Teor de Enxofre, máx.	mg/kg	-	50	-	50	-	D2622 D3120 D5453 D6920 D7039 D7220
Benzeno, máx.	% volume	-	1,0	-	1,0	15289 - 15441	D3606 D5443 D6277
Hidrocarbonetos:							
Aromáticos, máx.	% volume	-	35	-	35	14932	D1319
Olefínicos, máx.		-	25	-	25		
Teor de Metanol, máx.	% volume	0,5 1					-
Chumbo, máx.	g/L	0,005				-	D3237
Fósforo, máx.	mg/L		1,3 - D3				

Tabela 2.2 – Resolução ANP – Gasolina tipo C RESOLUÇÃO ANP Nº40 DE 25/10/2013

(5) De incolor a amarelada, isenta de corante;

 (6) De incolor a amarelada, se isenta de corante, cuja utilização é permitida, no teor máximo de 50 ppm, com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação;

(7) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação. Considera-se o limite máximo de 1 % em volume;

(8) O teor de etanol anidro combustível (EAC) a ser misturado à gasolina A para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com a legislação vigente.

Fonte: 10

2.2.3 Diesel

O diesel tradicional é também um combustível fóssil (ou seja, de origem mineral), inflamável, tóxico, volátil e de forte odor característico. Sua composição inclui produtos do petróleo como hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos, além de oxigênio, nitrogênio e enxofre. Ele é utilizado tipicamente em motores de caminhões e tratores, locomotivas e geradores elétricos. É um composto tóxico, capaz de liberar gases de efeito estufa como o monóxido de carbono. Motores a diesel são relativamente econômicos, comparados com motores a

gasolina, e sua combustão é feita através de compressão de ar, sem utilizar velas produtoras de centelha.

Sendo o transporte rodoviário predominante no Brasil, o consumo de diesel é bastante elevado. Comercialmente ele é classificado da seguinte maneira:

Tipo A: óleo diesel puro.

Tipo B: óleo mineral com adição de biodiesel. É indicado pela letra B, como por exemplo o diesel B2, que possui 2% de sua composição em volume de biodiesel.

Além disso, o diesel costuma também ser classificado quanto ao teor de enxofre em sua composição. Logo, um diesel do tipo S50, por exemplo, possui uma taxa de 50 mg/kg de enxofre.

Existem ainda óleos de aplicações marítimas com composição especial para evitar o risco de explosões e ferroviários, não disponíveis para o consumidor comum em postos de combustível tradicionais.

A Tabela 2.3, apresentada na sequência, apresenta parte da resolução da ANP quanto às especificações do diesel.

RESOLUÇÃO ANP № 50, DE 24/12/2013								
Especificações do Diesel/Biodiesel								
		LIM	ITE	MÉTODO				
CARACTERÍSTICA	UNIDADE	TIPO	A e B	ABNT NBR				
		S10	S500		ASTWIZEN			
Aspecto		Límpido e isent	o de impurezas	14954	D 4176			
Cor	-	(1)	Vermelho (2)					
Teor de Biodiesel	% volume	(3	3)	15568	EN 14078			
Enxofre total, máx.	mg/kg	10,0 (4) 500		14533	D2622 D5453 D7039 D7212 D7220 D4294 D7039			
Massa específica a 20°C	°C	815,0 a 850,0	815,0 a 865,0	7148 14065	D1298 D4052			
Teor de água, máx.	mg/kg	200	500	-	D6304 EM ISO 12937			
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	-	-	EM 12662			
Água e sedimentos, máx.	% volume	-	0,05	-	D2709			
Condutividade elétrica, mín.	pS/m	25	25	-	D2624 D4308			

Tabela 2.3 - Resolução ANP – Diesel e Biodiesel

(1) Usualmente de incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada devido à coloração do biodiesel;

(2) O corante vermelho deverá ser adicionado no teor de 20 mg/L de acordo com o artigo 12.

(3) No percentual estabelecido pela legislação vigente. Será admitida variação de ± 0,5 % volume. A norma EN 14078 é de referência em caso de disputa para a determinação do teor de biodiesel no óleo diesel B.

(4) Para efeito de fiscalização nas autuações por não conformidade, é admitida variação de +5 mg/kg no limite da característica teor de enxofre do óleo diesel B S10

Fonte: 10

2.3 ADULTERAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS

Como indicado na justificativa deste trabalho, a adulteração inescrupulosa de combustíveis em busca de lucro pelos comerciantes causa sérios prejuízos à sociedade, sejam eles de ordem ambiental (danos ao veículo e/ou meio ambiente), econômica (evasão fiscal), ou legal.

Devido ao aumento deste tipo de prática, a ANP criou em 1999 o chamado Programa de Monitoramento de Qualidade de Combustíveis (PMQC) com o intuito de levantar indicadores de qualidade dos combustíveis (álcool, gasolina e diesel) que são comercializados por todo o país e suas possíveis não-conformidades¹⁰. A seguir são apresentados dados do Boletim Mensal do Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis Líquidos Automotivos da ANP referente ao mês de Julho de 2015¹³. A Figura 2.2 mostra o histórico de não-conformidades dos principais combustíveis automotivos comercializados por diversos postos e distribuidores em todo o território nacional desde 2009.



Figura 2.2 – Índice de não-conformidade dos combustíveis (em porcentagem)

Período	20	2009 2010 2011		11	2012			
Produtos	NT	NC	NT	NC	NT	NC	NT	NC
Gasolina	74.934	1.012	85.161	1.094	97.048	1.821	87.045	1.622
Óleo Diesel	67.535	2.065	78.209	2.847	91.022	2.074	83.496	2.266
Etanol	41.350	702	44.486	966	48.645	1.199	42.843	902
TOTAIS	183.819	3.779	207.856	4.907	236.715	5.094	213.384	4.790
Período	20	13	20	2014 Julho 2015				
Produtos	NT	NC	NT	NC	NT	NC	%	
Gasolina	93.977	1.245	89.862	1.070	2.937	65	2,2	
Óleo Diesel	89.636	2.556	83.359	2.203	2.639	56	2,1	
Etanol	46.204	746	44.433	705	1.539	20	1,3	
TOTAIS	229.817	4.547	217.654	3.978	7.115	141	2,0	

Notas:

Dados de monitoramento obtidos no ano corrente até o mês de referência deste boletim.

Cada amostra analisada pode conter uma ou mais não conformidades.

NT= Número total de amostras coletadas

NC= Número de amostras não conformes com as especificações da ANP

Fonte: 13

Dentre as amostras adulteradas, é possível diferenciá-las entre si quanto ao tipo de irregularidade. A Figura 2.3 apresenta os principais indicadores de tais irregularidades observados em Julho de 2015 nos combustíveis: gasolina, etanol e diesel¹³.



Figura 2.3 – Causas de não-conformidade dos combustíveis – Julho/2015

Fonte: 13

Segundo consta na Figura 2.3, os principais fatores de irregularidade no caso da gasolina são a quantidade não permitida de etanol, que representam mais de 65% das irregularidades, e octanagem inadequada. Em menor proporção, o teste de destilação invalidou menos de 5% das amostras. Fatores como aspecto, cor e proporção de benzeno, indicados como "outros", não apresentaram irregularidades.

Para o diesel, são apresentados como principais indicativos de adulteração o ponto de fulgor da amostra e o teor de biodiesel da mistura acima do permitido. Outros indicadores incluem massa específica e o nível de destilação das amostras.

No caso do etanol combustível, a principal adulteração apresentada pelos dados é a massa específica (teor alcoólico) da amostra, representando mais da metade das irregularidades descobertas, causada provavelmente pela adição de água que é o produto adulterante mais comum. Em menor proporção aparecem irregularidades na condutividade, pH e outros, como cor e aspecto.

2.3.1 Adulteração do etanol

A prática de adulteração mais comum consiste na adição de água ao etanol, o que é irregular em qualquer quantidade no caso do AEAC, ou em quantidades superiores à permitida pela ANP na legislação vigente que atualmente é de até 7% no caso do AEHC, formando o chamado "álcool molhado". O objetivo desse tipo de fraude é a sonegação fiscal, uma vez que o álcool anidro não sofre tributação direta quando tem a finalidade de ser adicionado à gasolina¹⁴, e a água é extremamente barata.

Outro tipo de adulteração é feito com adição de metanol, um combustível de características físico-químicas muito semelhantes ao etanol, para mascarar a adulteração por água. O metanol é extremamente tóxico ao ambiente e pode, em concentrações suficientemente grandes, causar cegueira e até mesmo a morte em seres vivos^{4,15}.

2.3.2 Adulteração da gasolina

No caso da gasolina, uma das principais fraudes consiste na adição excessiva de álcool anidro à mistura, ou às vezes até mesmo álcool hidratado, isto é, com água. Devido ao fato de que a gasolina é um composto derivado do petróleo formado por várias substâncias, alguns subprodutos de processos petroquímicos também são adicionados à gasolina sem que alterem drasticamente as características do combustível original, como querosene, aguarrás mineral, solvente de borracha e rafinados petroquímicos, além de alquibenzenos, xileno misto entre outros. Entretanto, a adulteração de combustíveis pela adição em excesso dessas substâncias degrada o desempenho do combustível, reduzindo a vida útil do motor de um veículo, seja por oxidação de suas peças ou corrosão de mangueiras de combustível¹⁴.

2.3.3 Adulteração do diesel

Adulterações típicas do diesel são feitas pela a adição de álcool, solventes, querosene e até água. Taxas de biodiesel acima da permitida também são encontradas em amostras irregulares, ou então com óleos vegetais tipicamente mais pesados e residuais do que o diesel puro. Outro tipo de fraude é adição excessiva de enxofre ao diesel, em que os fraudadores comercializam combustível designado a regiões "de interior" nas regiões "metropolitanas" pela diferente taxa de enxofre permitida¹⁴.

2.4 MÉTODOS ANALÍTICOS DE MONITORAMENTO

Pelas normas da ANP, são utilizados alguns métodos tradicionais para realização do teste de qualidade dos combustíveis. Tais métodos envolvem o uso de equipamentos de bancada de alta complexidade, sendo muitas vezes destrutivos às amostras.

2.4.1 Massa Específica

Define-se a massa específica (também chamada de densidade) como a massa de uma substância contida por unidade de volume, em condições de temperatura e pressão especificadas:

$$\rho = \frac{m}{v} \tag{1}$$

Justifica-se a análise de combustíveis pela massa específica da amostra pelo fato de ser uma característica consideravelmente alterada pelos compostos adulterantes: enquanto a gasolina padrão tem uma densidade em torno de 0,75 g.ml⁻

¹, a gasolina adulterada apresenta, em geral, uma densidade menor devido à adição de compostos orgânicos menos densos^{8,14}. A alteração desse parâmetro não só indica o uso de contaminantes no componente original, como representa prejuízos a um motor: uma vez que a densidade do combustível seja diferente daquela para o qual o motor foi projetado, os sistemas de injeção do veículo e de carburação não funcionarão adequadamente¹⁶.

Em laboratórios, a forma mais tradicional de medição de massa específica, regulamentada pela ANP, é feita por densímetros de vidro. Trata-se de um aparelho tubular fino que flutua sobre o fluido em análise com uma graduação correspondente. O densímetro de vidro utiliza o Princípio de Arquimedes, onde a diferença de pressão ao longo do tubo resulta em uma força de empuxo proporcional ao peso do líquido deslocado e, portanto, dependente da densidade do fluido¹⁷.

De acordo com a Portaria 34/62 do Instituto Nacional de Pesos e Medidas -INPM, para o ensaio são necessários os seguintes materiais:

- Proveta de vidro de 100 mL;
- Densímetro de vidro com escala de 0,700 a 0,750 para gasolina comum e gasolina aditivada;
- Densímetro de vidro com escala de 0,750 a 0,800 para gasolina comum e gasolina aditivada com densidade maior que 0,75;
- Densímetro de vidro com escala de 0,800 a 0,850 para óleo diesel e diesel aditivado;
- Densímetro de vidro com escala de 0,850 a 0,900 para óleo diesel e diesel aditivado com densidade superior a 0,85;
- Densímetro de vidro com escala de 0,750 a 0,800 para álcool etílico hidratado combustível;
- Densímetro de vidro com escala de 0,800 a 0,850 para AEHC com densidade superior a 0,80;
- Termômetro de -10 a +50°C.

Na Figura 2.4 são mostrados exemplos da metodologia de medição por densímetros de vidro.





Da esquerda para direita: gasolina, etanol e diesel. Fonte: ¹⁸

Também regulamentado pela ANP é o uso de densímetros digitais. Segundo NICHETTI¹⁴, a massa específica é determinada por este tipo de densímetro pelo princípio do tubo U oscilatório, como ilustrado na Figura 2.5. Coloca-se a amostra num tubo em U que é excitado de forma que o mesmo oscile um determinado número de vezes. A frequência de oscilação do tubo preenchido com amostra é proporcional à massa do conjunto pela seguinte equação:

$$\rho = (A \times P)^2 - B \tag{2}$$

onde: ${\cal P}$ é a densidade

P é o período da oscilação (1/f)

A e B são constantes de calibração

A Figura 2.5 ilustra a metodologia do tubo oscilatório.



Figura 2.5 – Princípio de funcionamento do densímetro de tubo "U" oscilante

Baixa Densidade → Alto Tom Fonte: 14

Alta Densidade → Baixo Tom

2.4.2 Ponto de Fulgor

Define-se o ponto de fulgor como a menor temperatura na qual um líquido gera uma quantidade de vapores suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte de calor externa. Diferente do ponto de combustão, no qual a chama permanece acesa mesmo com a retirada da fonte externa (chama autosustentada), o ponto de fulgor não é suficiente para que a combustão se mantenha¹⁴. Também não deve ser confundido com o ponto de autoignição, no qual há combustão expontânea do combustível pelo simples contato com um comburente, sem nenhuma espécie de centelha ou labareda, o que é típico nos motores a diesel.

O parâmetro do ponto de fulgor costuma ser utilizado na definição dos líquidos como combustíveis ou inflamáveis. São chamados combustíveis os líquidos com ponto de fulgor entre 70°C e 93,9°C, enquanto líquidos inflamáveis possuem ponto de fulgor inferior a 70°C. Quando adultera-se uma amostra de combustível de forma que ele se torne inflamável pela diminuição do ponto de fulgor, tal contaminação aumenta os riscos de acidente durante o transporte ou armazenamento do produto.

Metodologias comuns de medida do ponto de fulgor especificadas pela ANP incluem o uso de aparelhos de vaso fechado TAG ou também Pensky-Martens. Embora os diferentes equipamentos possuam diferentes níveis de robustez (por exemplo, número de bicos de chama e sistemas de agitação), a metodologia básica consiste em reter a amostra em um recipiente selado com um orifício para introdução da fonte de ignição que provocará a queima dos vapores da amostra,
cuja temperatura é monitorada para que se caracterize o ponto de fulgor. Um aparelho utilizado para medição de ponto de fulgor é mostrado na Figura 2.6.



Figura 2.6 – Analisador de ponto de fulgor (flash point tester)

Fonte: 19

2.4.3 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica é a medida de capacidade de um material ou solução de conduzir cargas elétricas (corrente). Matematicamente, é definida como o recíproco da resistividade e sua unidade no sistema internacional é Siemens/metro [S/m]. A contaminação de etanol por água pode ser comprovada pela medida da condutividade¹⁴.

Normalmente são utilizadas as células de condutividade para se determinar a condutividade de um meio. Uma célula consiste em duas placas metálicas paralelas, preferencialmente revestidas de platina para se limitar efeitos de polarização, espaçadas entre si por uma certa distância. A Figura 2.7 ilustra uma célula de condutividade.



A condutividade de um meio pode ser determinada conhecendo-se a área A das placas que formam a célula e a distância d entre as mesmas. Aplicando uma tensão V entre as placas e medindo a corrente i que flui pela célula, pode-se determinar a condutividade σ pela seguinte equação:

$$\sigma = \frac{i}{V} \times \frac{d}{A} \tag{3}$$

onde a razão entre corrente e tensão indica a condutância *G* (recíproco da resistência) do meio e d/A é a chamada constante de célula *K*. Conforme indicado pela resolução da ANP, a constante K para medição de amostras de etanol deve ser igual a 0,1 cm^{-1 14}.

2.4.4 Cromatografia Gasosa

O processo de cromatografia gasosa consiste em uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra a ser analisada é vaporizada, introduzida e transportada por um fluxo de gás inerte chamado de fase móvel (FM) ou gás de arraste, tipicamente hidrogênio, argônio, hélio ou nitrogênio. Este fluxo é levado até um tubo metálico, chamado coluna cromatográfica, preenchido com material adsorvente em estado sólido ou líquido (fase estacionária - FE) onde ocorre então a separação da mistura. Os compostos mais voláteis e de peso molecular menor presentes na mistura passarão primeiro pela coluna e serão detectados mais rapidamente. O gráfico de resposta, chamado de cromatograma, indicará picos cujas áreas e alturas serão proporcionais à concentração de cada componente na amostra, o que revelará uma possível adulteração^{8,16,20}.

Ainda que este método seja considerado eficiente, considera-se este tipo de análise economicamente inconveniente devido à exigência de comparação dos resultados obtidos com uma amostra padrão⁸.

A Figura 2.8 indica um arranjo típico de um cromatógrafo, além de um exemplo de análise cromatográfica ser mostrado na Figura 2.9.



Figura 2.8 – Arranjo de um Cromatógrafo

Fonte: 21



Fonte: 22

Existem ainda diversas outras metodologias menos usuais de análise de combustíveis não indicadas pela ANP e não são discutidas neste texto.

3 REFLECTOMETRIA NO DOMÍNIO DO TEMPO

A proposta deste trabalho é apresentar estudos da técnica TDR como auxiliar na qualificação de combustíveis, propondo uma metodologia rápida, simples, compacta e não-destrutiva às amostras. O método TDR é amplamente conhecido no ramo das telecomunicações como "testador de cabo", sendo usado também na área geotécnica para estudos de solo. A relação da técnica TDR com a permissividade elétrica do meio em análise pode também indicá-la para a qualificação de combustíveis. Este capítulo apresenta os conceitos dessa técnica.

3.1 FUNDAMENTOS DE LINHAS DE TRANSMISSÃO

A técnica TDR consiste em aplicar pulsos de onda eletromagnética entre trilhas condutoras paralelas e observar a resposta em função do tempo²³. Seu funcionamento é baseado em princípios de linhas de transmissão onde, pelo descasamento de uma carga com a impedância característica da linha, há uma reflexão parcial ou total da energia injetada.

A Figura 3.1 apresenta diferentes tipos de linhas de transmissão que podem ser utilizadas com a técnica TDR. A Figura 3.2 apresenta o modelo de circuito elétrico equivalente de uma linha de transmissão infinitamente grande, composto pelo cascateamento de células unitárias contendo componentes discretos:

- capacitivos em paralelo C_p, para representar a capacitância existente entre os dois condutores;
- indutivos em série L_S, pois todo fio ou cabo real apresenta características indutivas;
- resistivos R_S, para modelar a perdas resistivas nos cabos condutores;
- condutivos G_p, ao considerar dielétricos não-ideais;

definidos por unidade de comprimento. É válido ressaltar que tanto as perdas resistivas quanto condutivas podem ser desprezadas em determinadas situações²⁵.





(a) linha coaxial; (b) linha bifilar; (c) fio sobre plano condutor; (d) linha planar;(e) linha de microfita (*microstrip*)

Fonte: 24





Fonte: Autor

Esses elementos compõem a chamada impedância característica da linha de transmissão Z₀, que é dada por:

$$Z_0 = \sqrt{\frac{R_s + j\omega L_s}{G_p + j\omega C_p}}$$
(4)

Tais parâmetros distribuídos são basicamente funções da geometria da linha de transmissão, assim como das características intrínsecas aos materiais condutor (de condutividade σ_c) e dielétrico (com condutividade σ , permissividade elétrica ϵ e permeabilidade magnética μ). Na Tabela 3.1 abaixo segue a relação dos parâmetros elétricos do modelo dos principais tipos de linha de transmissão, indicados em função de suas dimensões geométricas conforme apresentado na Figura 3.3:

Parâmetros	Linha Coaxial	Linha Bifilar	Linha Planar
R _s (Ω/m)	$\frac{1}{2\pi\delta\sigma_c} \left[\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right]$	$\frac{1}{\pi a \delta \sigma_c}$	$\frac{2}{w\delta\sigma_c}$
	$(\delta << a, c-b)$	$(\delta << a)$	$(\delta << t)$
L _s (H/m)	$\frac{\mu}{2\pi}\ln\frac{b}{a}$	$\frac{\mu}{\pi} \cosh^{-1} \frac{d}{2a}$	$\frac{\mu d}{w}$
G _p (S/m)	$\frac{2\pi\sigma}{\ln\frac{b}{a}}$	$\frac{\pi\sigma}{\cosh^{-1}\frac{d}{2a}}$	$\frac{\sigma w}{d}$
C _p (F/m)	$\frac{2\pi\varepsilon}{\ln\frac{b}{a}}$	$\frac{\pi\varepsilon}{\cosh^{-1}\frac{d}{2a}}$	$\frac{\varepsilon w}{d}$ (w >> d)

Tabela 3.1 – Parâmetros de linha distribuídos, para altas frequências

 $\delta = \frac{1}{\pi f \mu_c \sigma_c} =$ profundidade de penetração do condutor

Fonte: 24



Figura 3.3 – Parâmetros geométricos das linhas de transmissão usuais

3.2 A TÉCNICA TDR

Com possível descasamento entre a impedância característica da linha de transmissão, Z₀, e a impedância da carga, Z_L, ocorrerá reflexão parcial ou total da energia injetada.

O nível da energia refletida pode ser avaliado pelo coeficiente de reflexão de tensão Γ (razão da tensão refletida pela tensão incidente na linha de transmissão). A dependência de Γ com as impedâncias envolvidas é:

$$\Gamma = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0} \tag{5}$$

Através de um osciloscópio de alta taxa de amostragem é possível então relacionar a onda refletida (aparecendo algebricamente somada ao pulso incidente, no domínio do tempo) com a natureza do descasamento de impedância. Esta é a essência da técnica TDR. Alguns casos especiais conhecidos ilustram essa análise através da Figura 3.4.



Figura 3.4 – Exemplos de ondas refletidas causadas pelos respectivos descasamentos de impedância

Além da análise da forma de onda, que revela a natureza do descasamento de impedância, outro aspecto de interesse para a técnica TDR envolve a velocidade de propagação da onda eletromagnética v_p^{24} :

$$V_{p} = \frac{C}{\sqrt{\varepsilon_{r}.\mu_{r}}} \tag{6}$$

Desconsidera-se nesta expressão o efeito de perdas ôhmicas nos condutores e no dielétrico, sendo c a velocidade de propagação da luz no vácuo, ε_r a permissividade elétrica relativa do meio dielétrico (ou constante dielétrica) e μ_r a permeabilidade magnética relativa desse meio.

Ao se injetar um pulso eletromagnético em uma linha de transmissão de comprimento L constante, tem-se que o intervalo de tempo ∆t que uma onda leva para incidir e refletir de volta à origem da linha de transmissão deve ser:

$$\Delta t = \frac{2L \cdot \sqrt{\varepsilon_r \mu_r}}{c} \tag{7}$$

Essa expressão evidencia a relação direta entre o tempo que o sinal leva para percorrer a linha de transmissão (ida e volta), a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética do meio.

Tais conclusões permitem pelo menos duas abordagens distintas de análise:

1 – Uma linha de transmissão em um meio fixo ($\epsilon e \mu$ constantes ao longo do tempo), em que possíveis fissuras ou deformações no arranjo físico da linha provocam descasamentos de impedância ao longo da mesma. Desta forma, medindo o tempo de reflexão de um pulso eletromagnético é possível encontrar a distância L aproximada de onde o descasamento de impedância ocorreu. É essa análise que dá ao TDR sua utilidade como testador de cabos, tornando-o capaz, por exemplo, de testar a integridade de sistemas de transmissão subterrâneos. A Figura 3.5(a) ilustra um cabo coaxial subterrâneo apresentando um descasamento de impedância provocado por uma fissura no meio a uma distância L do reflectômetro;

2 – Uma linha de transmissão de comprimento L conhecido em contato direto ou indireto com os meios a serem analisados. Desta forma, medindo o tempo de reflexão de um pulso eletromagnético é possível encontrar a permissividade relativa aproximada do meio em que a linha de transmissão foi imersa, já que a permeabilidade é considerada constante na maioria dos casos. A Figura 3.5(b) apresenta um sensor de umidade TDR comercial, composto por uma linha de transmissão bifilar revestida por substrato, com graduação de comprimento em mm, e uma cabeça que contém os circuitos eletrônicos de processamento.





Fonte: Autor

Há relação entre a permissividade de uma amostra de solo e sua umidade pois existe grande contraste entre as permissividades envolvidas: a permissividade da água é tipicamente 20 vezes maior do que a de qualquer outro componente de um solo limpo²⁶. O mesmo pode então ser considerado para o álcool combustível, já que a permissividade relativa da água é aproximadamente 80 enquanto que o etanol possui ε_r de 24,3 e o metanol de 33,1²⁷.

3.2.1 Múltiplas Reflexões

Além da terminação em circuito aberto, para que seja analisado o sinal refletido, outros descasamentos costumam estar presentes na linha de transmissão. Entre eles, há descontinuidades entre a linha e o conector, incertezas nas impedâncias envolvidas e variação na impedância da própria sonda, que é dependente das permissividades elétricas das amostras, além do descasamento entre a saída do gerador e a entrada da linha. Quando há mais de um descasamento ao longo de uma linha ou circuito ocorre o fenômeno das múltiplas reflexões, pois o sinal é refletido entre os dois ou mais pontos de descasamento múltiplas vezes (ver Figura 3.6), resultando em um sinal característico composto pela adição de diversos sinais sobrepostos ao longo do tempo na entrada da linha de transmissão onde é tomada a medição (ver Figura 3.7).





Fonte: Autor

Figura 3.7 – Curva característica de TDR com ocorrência de múltiplas reflexões





Tempo (u.a.)

3.2.2 Sinal de Entrada

Outro aspecto a ser considerado na utilização da técnica TDR consiste no tempo de subida do sinal de entrada. Ao se aplicar um impulso ou degrau reais na entrada da linha de transmissão, isto é, que apresentem tempo de subida t_r maior que zero, este efeito provoca distorções no sinal refletido que limitam a resolução da técnica.

Considerando tanto o gerador de pulsos quanto o osciloscópio usados, para emissão e medição do sinal respectivamente, o chamado tempo de subida de todo o sistema pode ser considerado²⁸:

$$t_r = \sqrt{t_{rg}^2 + t_{ro}^2}$$
(8)

onde:

 t_r = tempo de subida do sistema; t_{rg} = tempo de subida do gerador;

 t_{ro} = tempo de subida do osciloscópio.

Para linhas de transmissão cujas constantes de tempo R/L e C/G apresentam valores muito maiores que o tempo t_r, o sinal refletido se comportará como se tivesse

sido produzido por um sinal de entrada ideal, ou seja, com tempo de subida igual a zero. Para descasamentos cujos componentes reativos indicam constantes de tempo de ordens menores do que t_r, o sinal refletido será distorcido, dificultando a detecção do sinal refletido pela carga.

3.2.3 Variações na permissividade elétrica

Quando a técnica TDR é aplicada no teste de cabos, utiliza-se a permissividade elétrica efetiva do meio - que deve ser conhecida - para o cálculo da distância entre o ponto de medição e o descasamento de impedância ao longo da linha. Neste trabalho, porém, a verificação de adulteração ocorre pela variação da permissividade ε da amostra em uma sonda de comprimento constante. Tal variação na permissividade decorre de diferentes fatores, como a composição e a temperatura das amostras.

Em um trabalho realizado por AKERLOF²⁹ (1932), foram medidas as variações de permissividade em soluções de etanol-água e metanol-água, entre outras, com diferentes proporções e em diferentes temperaturas por métodos capacitivos. Foram medidas as permissividades para amostras com proporções de 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% e 100% em massa tanto para misturas de etanol quanto de metanol, diluídos em água. Soluções de etanol com água foram analisadas nas temperaturas controladas de 20 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C e 80 °C, e para o metanol foram feitas medidas em 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C. Os resultados podem ser observados nas Figura 3.8 e 3.9.



Figura 3.8 – Variação de permissividade em misturas de etanol e água



Figura 3.9 – Variação de permissividade em misturas de metanol e água

Fonte: 29

É possível observar uma variação aproximadamente linear da permissividade com a proporção de álcool em água. Considerando as variações típicas de temperatura ambiente, na qual todas as medições deste trabalho foram realizadas, o efeito da temperatura na variação da permissividade não será considerado neste trabalho. Outro fator a ser considerado na variação da permissividade é a frequência. Para sinais com frequências suficientemente altas, o efeito de relaxamento do dielétrico não pode ser desprezado, resultando na variação da permissividade do material. Este tipo de comportamento é modelado através da permissividade complexa, dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \tag{9}$$

O fator complexo ε", função da frequência, está relacionado ao conceito da tangente de perdas tanδ:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{10}$$

O trabalho realizado por BAO³⁰ apresenta o comportamento da permissividade complexa para soluções etanol-água e metanol-água em função da frequência. Através de um analisador de redes e uma sonda coaxial terminada em aberto, o autor obteve espectros de permissividade, tanto a parcela real quanto imaginária, em temperatura ambiente. Os resultados podem ser observados nas Figuras 3.10, 3.11, 3.12 e 3.13.



Fonte: 30



Fonte: 30





Fonte: 30

É possível observar a diminuição da parte real da permissividade a partir de frequências próximas a 1GHz.

É importante ressaltar que, na técnica TDR, os sinais de entrada costumeiramente utilizados são degraus ou impulsos²⁸, para que os descasamentos

de impedância entre a linha de transmissão e a terminação da mesma sejam facilmente analisáveis. Tais sinais apresentam espectros contínuos no domínio da frequência, de forma que não deve ser considerada uma única frequência de operação no processo de análise de reflectometria.

3.3 TIPOS DE SONDAS

Embora o uso da técnica TDR para qualificação de combustíveis ainda seja novidade, podem ser encontrados extensos estudos sobre o desenvolvimento de sondas deste tipo para medir umidade do solo e suas implicações. Um arranjo experimental típico deste tipo de análise pode ser visto na Figura 3.14.

JONES, WRAITH e OR³² apresentam um resumo teórico da técnica TDR enquanto método de análise de solo. Diferentes geometrias de sonda usuais são apresentadas na Figura 3.15.



Figura 3.14 – Arranjo experimental típico para análise de solo por TDR

Fonte: 32



A sonda de duas hastes apresenta a vantagem de menor perturbação do meio em análise, mas apresenta um sinal de saída desbalanceado e que provoca ruídos e perdas. Isso pode ser amenizado adicionando-se um *balun* na saída do sensor.

Sondas de três hastes ou mais produzem sinal de saída balanceado e dispensam o uso do *balun* embora perturbem a amostra em análise.

Uma geometria menos comum, de duas placas paralelas, pode ser utilizada por produzir um campo elétrico de alta uniformidade.

Por fim, sondas multi-hastes produzem campo elétrico altamente concentrado em uma área menor, apresentando maior sensibilidade em sua região interna.

SATO *et al.*³³ realizaram um estudo de sonda TDR para determinação da umidade de alguns tipos de solo. Segundo os autores, o desenvolvimento do sensor

"levou em conta os critérios observados na literatura: um mínimo de sinal eletromagnético captado, impedância característica inferior a 200 Ω, uniformidade na distribuição de energia conduzida pela sonda no meio amostrado e mínimo custo". Descreve-se a necessidade de impedância característica inferior a 200 Ω pois ela é um fator responsável pela atenuação do sinal eletromagnético, o que prejudica a análise dos dados.

A sonda utilizada por SATO *et al.*³³ consistiu em um tubo de ferro galvanizado com uma haste em aço inox em seu interior, seguindo a geometria de um cabo coaxial (ver Figura 3.1 a). A sonda foi então soldada a um cabo coaxial de 50 Ω com conector BNC a ser ligado ao reflectômetro. Ela foi avaliada fisicamente pelo coeficiente de reflexão, pela impedância característica e pela sensibilidade espacial (relação diâmetro interno/diâmetro externo da sonda coaxial). Como conclusão, a sonda desenvolvida atendeu aos critérios necessários (impedância inferior a 200 Ω , sensibilidade espacial > 0,1 e alto coeficiente de reflexão) e foi considerada uma alternativa viável para se obter a umidade dos tipos de solo abordados.

CHENAF e AMARA³⁴ realizaram o estudo da técnica TDR para caracterizar solos contaminados com óleo diesel, utilizando um modelo matemático semiempírico para relacionar a quantidade de diesel com a permissividade elétrica de um solo com quatro "fases": grãos sólidos, água, ar e óleo. O sensor utilizado consistiu em duas hastes paralelas cilíndricas (geometria bifilar – Figura 3.1 b) com extremidades planas, fixadas por resina. A sonda foi conectada a um reflectômetro TDR gerador de sinais Tektronix 1502C, cujos sinais foram coletados por um sistema de aquisição de dados via PC. Os resultados demonstraram maior atraso do sinal e do módulo do coeficiente de reflexão com o aumento da concentração de diesel. Além disso, as propriedades não-condutivas do diesel mostraram-se uma característica promissora para facilitar o uso da técnica.

STUCHLY e BASSEY³⁵ propuseram o uso de sensores coplanares distribuídos, cujo arranjo experimental pode ser visto na Figura 3.16, para obtenção da permissividade relativa de líquidos utilizando medidas no domínio da frequência de um analisador automático de parâmetros de rede. Para validação da metodologia, foram realizados testes com líquidos cujos parâmetros são bem estabelecidos na literatura: etanol, metanol e água puros.

São apresentadas três variações de geometria dos guias de onda coplanares (ver Figura 3.17), incluindo dados sobre variação de impedância característica com a geometria dos sensores, erro relativo da velocidade de propagação devido à tangente de perdas e permissividade efetiva relacionada à espessura da camada de teste (amostras líquidas dispostas em um recipiente). Contrário aos sensores tradicionais onde as linhas de transmissão são hastes imersas no meio a ser analisado, o arranjo distribuído constitui uma espécie de recipiente com trilhas metálicas no fundo, de forma que a energia irradiada atravessa parte pela amostra, parte pelo substrato ao longo das trilhas, indicando nos resultados a permissividade efetiva do conjunto.

De acordo com os autores, algumas conclusões importantes foram feitas em decorrência dos estudos:

- apenas a linha coplanar tripla permite apresentar uma impedância de 50 Ω utilizando dimensões aceitáveis, necessária para casar o sensor com o cabo coaxial usado para conectar a sonda ao analisador de redes;
- a sensibilidade do sensor é prejudicada pela camada de substrato, sendo que a otimização deste parâmetro deve ser feita utilizando um substrato o mais fino possível e a camada de teste (amostra) mais espessa.
- o sensor desenvolvido baseando-se nas considerações citadas foi testado com etanol, metanol e água destilada, e os resultados foram considerados concordantes com os dados presentes na literatura.





Fonte: 35



Figura 3.17 – Geometria dos modelos de sensores coplanares

BASSEY e BARNARD³⁶ publicaram um estudo em 2007 no qual é analisado o desempenho de uma sonda TDR complanar de três trilhas em comparação com sondas de três hastes paralelas para medição da umidade de água no solo. Os dados indicam que a sonda de hastes atenua mais o sinal, além de fazer com que a onda demore mais para atravessar a linha. Ambos os fatos são explicados pelo fato de que enquanto no caso das hastes a onda atravessa apenas pela amostra, a estrutura da sonda coplanar fará com que o sinal siga parte pela amostra e parte pelo substrato da linha. Tipicamente este substrato possui baixa permissividade relativa, correspondendo a uma permissividade aparente (ou efetiva) menor da sonda como um todo, tendo como consequência maior velocidade de propagação. Assim, a sonda coplanar apresentará maior precisão de resposta, embora possa apresentar menor sensibilidade. A Figura 3.18 ilustra a comparação entre as geometrias consideradas.



SANT'ANA *et al.*³⁷ realizou um estudo da variação do comprimento de hastes que compõem sensores TDR para umidade do solo. Ao passo que estudos anteriores recomendavam o uso de hastes de comprimento a partir de 10 cm para minimizar o desvio padrão das análises, este artigo mostra a avaliação de sondas de hastes paralelas triplas. As hastes, feitas de aço inoxidável de diâmetro de 3 mm variavam de comprimento entre 4 e 30 cm, com espaçamento de 2,2 cm. Por fim, concluiu-se que:

- O comprimento das hastes de fato tem efeito na precisão da medida da permissividade, já que o tempo de reflexão do sinal é proporcional ao comprimento das hastes;
- As sondas avaliadas apresentaram leituras semelhantes para umidade entre 0,14 e 0,25 v/v (porcentagem em volume);
- A sonda de hastes de 4 cm de comprimento apresentaram resultados satisfatórios, no caso de umidade do solo, para volumes maiores que 0,20 v/v.

SUN e YOUNG, em um artigo publicado em 2001³⁸, propuseram um instrumento para análise de umidade de solo utilizando transmissiometria no domínio do tempo (TDT), na qual a análise é feita a partir da energia transmitida e não da refletida. Diferente do TDR, onde o sinal de resposta é monitorado no próprio ponto de entrada, a técnica TDT exige acesso aos dois terminais da linha de transmissão: de emissão e de recepção. Esse fator impõe a utilização de uma linha em forma de *loop*, como indicado na Figura 3.19.



Um exemplo de sonda TDT real pode ser visto na Figura 3.20.

Figura 3.20 – Exemplo de sonda TDT



Fonte: 39

A geometria em *loop* da linha foi simplificada no trabalho mencionado através de um anel "achatado" radialmente, formando uma haste, sem que a sensibilidade do sensor seja prejudicada significativamente em meios homogêneos.

A partir da revisão realizada neste capítulo tanto dos conceitos fundamentais da técnica TDR quanto dos tipos de sonda TDR apresentados na literatura, iniciaram-se os ensaios utilizando um sensor comercial para verificação da viabilidade da proposta apresentada neste trabalho. Esta etapa da metodologia é apresentada no capítulo 4.

4 ENSAIOS COM SONDA TDR COMERCIAL

Neste capítulo é estudada a viabilidade da técnica TDR para a qualificação de combustíveis através de um sensor comercial. São apresentados os principais passos para a caracterização do sensor, cujo modelo foi escolhido para atender à proposta do trabalho: compacto, de leitura rápida e que permite a tomada de medidas *in situ* não-destrutivas à amostra.

4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

Foram preparadas amostras de etanol com água e etanol com água e metanol, que são os adulterantes mais comuns no álcool combustível.

Para preparo das amostras de álcool com água utilizou-se um alcoolômetro do tipo densímetro flutuador marca INCOTERM graduado em °GL (Gay-Lussac). As amostras de etanol com água foram preparadas a partir de etanol 97,5°GL (grau analítico, fabricante Synth), as amostras com outras proporções, até 70°GL, foram realizadas adicionando-se aos poucos água destilada deionizada e monitorando o teor da mistura através do alcoolômetro.

As amostras de álcool com água foram preparadas nos seguintes teores de álcool: 70 °GL, 75 °GL, 80 °GL, 85 °GL, 90 °GL e 97,5 °GL (% v/v).

Para o preparo das amostras com metanol foi utilizada uma bancada química com uma balança digital mod. MARTE AL500, bureta, proveta e béquer, além de seringas descartáveis. Pelo grau de periculosidade do metanol foram tomadas as medidas necessárias de segurança para manipulação dos compostos, como o uso de luvas e de uma capela de exaustão.

As amostras com metanol foram preparadas com o auxílio da balança digital de precisão. Medindo inicialmente a massa de etanol, foram adicionados água e metanol respectivamente em suas devidas proporções para se completar a massa total da amostra, estipulada em 50g.

Amostras de álcool com metanol e água foram preparadas nas seguintes proporções de metanol:

- 0% de água: 0, 10, 20, 30, 50, 70 e 100 (% m/m);
- 20% de água: 0, 10, 20, 30 e 80 (% m/m).

Todas as amostras foram inseridas no recipiente de medição através de uma bureta de incerteza ±0,05 ml com capacidade de 50 ml. O estudo de imersão do sensor foi feito a partir do tubo vazio, adicionando-se gradativamente 2 ml de líquido através da bureta para obtenção de novas amostras. Nos testes, foi medida a tensão de saída do sensor 10 vezes para cada amostra, em que o sensor era retirado e reimerso na amostra no intervalo entre cada leitura.

4.2 ENSAIOS

O arranjo experimental utilizado nesta parte do estudo consistiu em um sensor de umidade TDR modelo VG400 da Vegetronix (ver Tabela 4.1, Figura 4.1), uma fonte simétrica E3631A da Agilent para alimentação do sensor e um multímetro digital 34401A da Agilent para monitoração da saída do sensor.

Esta sonda TDR se assemelha a uma linha de transmissão de modelo bifilar (ver Figura 3.1 (b)), sendo constituída por duas trilhas metálicas paralelas terminadas em aberto, envoltas em um substrato. O sensor também possui um gerador interno de pulsos e circuitos de processamento para obtenção de um sinal de tensão proporcional ao tempo de reflexão da onda eletromagnética. O arranjo completo pode ser visto na Figura 4.2.

Sensor TDR VG400					
Consumo de corrente	<800 mA				
Tensão de alimentação	3,3 a 20 VDC				
Estabilização depois de ligado	400 ms				
Impedância de saída	100 kΩ				
Temperatura de operação	-40 a 80 °C				
Tensão de saída	0 a 3 VDC				
Tamanho da haste da sonda	10 cm				
Easta: 40					

Tabela 4.1 – Especificações do reflectômetro TDR – Série VG400

Fonte:





Figura 4.2 – Arranjo experimental da metodologia de caracterização

Fonte: Autor

Foi realizado um estudo sobre o tamanho e material do reservatório de combustível a ser utilizado. Foram considerados inicialmente vários béqueres e tubos de ensaio de diferentes diâmetros para se analisar sua influência na resposta do sensor. Devido à interferência externa observada, causada pela proximidade de algum objeto ao sensor e que provoca um aumento da tensão de saída, novos ensaios foram realizados com os recipientes revestidos em alumínio, isolados e depois aterrados para "blindar" eletromagneticamente o reservatório. Por fim foi construído um tubo de aço inox de aproximadamente 20 cm de altura por 1,8 cm de diâmetro que foi aterrado à carcaça da fonte de alimentação para evitar interferências externas.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO - TDR COMERCIAL

A Figura 4.3 mostra a análise do efeito do diâmetro do recipiente sobre as medidas para amostras de água. Foram observadas variações muito pequenas na saída do sensor em relação aos diferentes diâmetros, indicando que um tubo relativamente fino apresenta resultados semelhantes a tubos maiores, mas utilizando amostras de volume muito menor. O revestimento de alumínio utilizado para blindar os recipientes também demonstrou causar pouca interferência, indicando a possibilidade de se fazer reservatórios mais resistentes do que o vidro. Por fim, foi analisado o aterramento do recipiente (necessidade decorrente da sensibilidade do sensor a interferências externas). Observa-se uma mudança considerável na saída do sensor em que, no caso do sensor VG400, cuidados devem ser tomados para que a tensão de saída do sensor não ultrapasse seu valor de saturação (3V).



Figura 4.3 – Influência do diâmetro do recipiente na resposta do sensor

Fonte: Autor

O gráfico da Figura 4.4 ilustra o estudo de imersão do sensor TDR para amostras de água e etanol. A partir do volume de 30 ml, o sensor começa a ser influenciado pelas amostras, enquanto que para volumes menores o mesmo não alcança o líquido e sua saída é constante, influenciada apenas pelo ar e pela parede do tubo. Nota-se o comportamento com boa linearidade da relação entre a imersão do sensor e sua saída (os coeficientes de correlação R² estão indicados no gráfico). Sua sensibilidade fica demonstrada pela inclinação das curvas, em que 2 ml equivalem aproximadamente a 8 mm de imersão. A diferença de tensão entre as situações de "100% água" e "100% etanol" torna-se cada vez mais evidente conforme o sensor está cada vez mais imerso na amostra, limitada apenas pela saturação do sensor utilizado (3V). Baseado neste gráfico, foi escolhido o volume de 48 ml para os estudos seguintes da sonda comercial envolvendo misturas de álcool, água e metanol. Neste volume, verifica-se uma variação da saída do sensor entre 2,05V (100% etanol) para 2,50V (100% água).





Fonte: Autor

A Figura 4.5 apresenta o estudo para amostras de etanol adulterado com água. As concentrações em °GL (proporção em volume de álcool/volume total) foram convertidas em °INPM (proporção em massa de álcool/massa total) com auxílio de conceitos de Alcoometria⁴¹. Verifica-se uma relativa linearidade da resposta ($R^2 \approx 0.963$) da ordem de -7.4 mV/°INPM.



Figura 4.5 – Resposta do TDR VG400 com a variação do teor alcoólico

Fonte: Autor

A Figura 4.6 apresenta o estudo considerando a adulteração por metanol, adicionado ao etanol puro ou com a presença também de água, esta com proporção fixa em 20% da massa total.



Figura 4.6 – Resposta do TDR VG400 para misturas etanol/metanol/água

Verifica-se que enquanto as misturas de etanol/metanol apresentam resposta aproximadamente linear, a adição da água aparenta menor linearidade além de resultar em tensões da saída mais elevadas, sugerindo um "deslocamento" da reta para valores mais elevados da tensão de saída. Dessa forma fica reforçada também a relação da permissividade do meio com a saída do sensor VG400, sendo que para uma pequena variação da permissividade, entre o etanol puro e com metanol, há um pequeno acréscimo de tensão na saída do sensor, mas para mudanças bruscas da permissividade, do etanol para a água, há maior variação na tensão de saída.

Este estudo serviu como balizamento para a sequência do trabalho e, uma vez que foi verificada a variação na resposta do TDR com a permissividade do meio, permitiu que fossem propostos diferentes modelos de sonda para otimização dos resultados obtidos, a serem apresentados no próximo capítulo.

5 PROPOSTAS DE GEOMETRIAS DE SONDAS TDR PARA QUALIFICAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS

Este capítulo apresenta propostas de geometrias de sondas TDR para utilização na qualificação de combustíveis. As sondas foram simuladas com duas ferramentas de software e foram selecionadas geometrias para fabricação e ensaios com etanol, visando-se comparar o desempenho dos sensores para a qualificação de combustíveis.

5.1 GEOMETRIAS PROPOSTAS

Após a caracterização do sensor comercial TDR VG400, diferentes tipos de sondas foram propostas de forma que seus desempenhos fossem comparados. As geometrias escolhidas foram (ver Figura 3.1):

- Linha bifilar reta: composta por duas hastes condutoras em paralelo: um arranjo mecânico simples e de fácil manuseio;
- Linha microstrip: composta por trilhas de material condutor sobre um substrato. É prevista menor sensibilidade neste tipo de sonda, uma vez que parte da energia injetada é propagada pelo substrato cuja permissividade relativa é constante. Apesar disso, o substrato torna este modelo mecanicamente robusto em comparação às outras geometrias;
- Linha coaxial: composta por uma haste central (condutor interno) e um condutor externo, sendo neste caso o próprio tubo recipiente;
- Linha bifilar "helicoidal": composta por duas hastes condutoras enroladas ao longo do seu comprimento. Desta forma, utilizando o mesmo volume de amostra que os outros modelos, espera-se que a sensibilidade desta geometria seja maior devido ao maior comprimento L percorrido pela onda eletromagnética.

5.2 SIMULAÇÕES

Foram feitas simulações tendo em vista o projeto e otimização de uma sonda TDR. Para isso, foram utilizados dois simuladores: ADS e EMPro.

5.2.1 ADS

O pacote de software inicialmente utilizado foi o Advanced Design System (ADS) versão 2009 da Agilent Technologies, escolhido por ser um programa de larga aceitação pela indústria capaz de realizar diferentes tipos de simulações de radiofrequência e microondas com relativa facilidade.

O circuito utilizado inicialmente, indicado na Figura 5.1, consistiu em uma fonte de tensão, uma linha de transmissão coaxial (que corresponde à sonda) e uma carga de 50 Ω (que pode ser colocada em curto ou deixada em aberto). O nível de tensão Vin foi monitorado na entrada da linha, como é feito pela técnica TDR, utilizando a análise de transiente.

Gerador									
Rg		Sonda							
R=50 Ohm								·	
	Vin		•		-~~	<u>م</u> `	_	•	-
↓ VtStep			•	·	R	•	•	•	늪
Fonte		-	•	·	R1 ⁻		•	·	•
$\left(\sqrt{\frac{1}{t}} \right) $ Viow=0.V		COAX_MDS		·	R=50) ()h	m	•	·
Vhigh=V_fonte.V									
Delay=1 nsec		A=0.0 mm {t}							
Rise=0.01 nsec		Ri=32.5 mm (g							
	J	1 =60 mm {-1}							
		T=0 mm							
		Cond1=7.7E+7		•				·	
Tran	· · · · · ·	Cond2=7.7E+7	•	•	• •	•		·	•
Tran1		`Mür=1.0` ``	•	·		•	•	·	·
StopTime=10 n	seci i i i	: Er=25 {t}: : :						·	•
 MaxTimeStep= 	9.01 nsec 👘 👘	TanD≠0 {t}		•	• •			•	·
TimeStepContr	pl=Fixed								
Other= OutVar	= "V_fonte"								
V_fonte=2	{ { } }								

Figura 5.1 – Circuito simulado no software ADS

As dimensões da linha coaxial utilizada foram escolhidas de forma a obter uma impedância característica de 50 Ω utilizando o etanol como dielétrico (ε_r =25). Os valores calculados, utilizando a ferramenta LineCalc do ADS, correspondem a 0,5 mm para o raio do condutor interno A, 32,5 mm para o raio interno do condutor externo Ri e 33 mm de raio externo do condutor externo Ro. Embora tais dimensões tenham sido utilizadas para efeito de demonstração, através destes números verifica-se a inviabilidade de uma sonda coaxial com Z₀ = 50 Ω para o caso do etanol. A fonte de tensão gera um sinal em degrau de 2 V de amplitude com um pequeno *delay* de 0,01 ns, para melhor visualização da resposta, e um tempo de subida de 0,01 ns (outro fator limitante da técnica).

5.2.2 EMPro

Embora o software ADS permita realizar simulações eletromagnéticas mais simples rapidamente, a opção por geometrias consideradas arbitrárias, como a linha bifilar helicoidal, exigiu a utilização de ferramentas mais robustas de simulação 3D. O programa escolhido, o EMPro 3D da Keysight Technologies, é capaz de realizar simulações da técnica TDR diretamente no domínio do tempo, mostrando-se adequado para a simulação de sondas TDR.

As simulações para cada um dos sensores foram feitas partindo de uma sonda "padrão", depois cada parâmetro de interesse foi variado individualmente para que seja observada sua influência na resposta do sensor. A partir desta análise foram escolhidos os valores dos parâmetros para construção das sondas.

A Figura 5.2 apresenta o valor padrão dos parâmetros de interesse da sonda bifilar reta.



Figura 5.2 – Sonda bifilar reta simulada

🐼 Er	25	Permissividade relativa da amostra
🐼 L	100	Comprimento da linha (mm)
(d	4	Distância entre hastes (mm)
(D	1.5	Diâmetro das hastes (mm)
🔞 Ra	20	Raio do recipiente (amostra) (mm)

Parâmetros da sonda

Fonte: Autor

A Figura 5.3 apresenta o valor padrão dos parâmetros de interesse da sonda coplanar (microstrip).



Figura 5.3 – Sonda microstrip simulada

Fonte: Autor

A Figura 5.4 apresenta o valor padrão dos parâmetros de interesse da sonda coaxial.





Fonte: Autor

A Figura 5.5 apresenta o valor padrão dos parâmetros de interesse da sonda bifilar helicoidal.




5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO - SIMULAÇÕES

5.3.1 ADS

Os resultados a seguir apresentam simulações da variação de comportamento da sonda TDR coaxial conforme são modificados os parâmetros geométricos e elétricos da linha utilizando o software ADS.

Considerando a sonda sem perdas (tan $\delta = \sigma/\omega\epsilon^2 = 0$), o circuito simulado apresentou as respostas previstas na teoria para os casos da linha de transmissão terminada por carga casada (Vin1, em que $\Gamma = 0$), linha de transmissão terminada em

curto circuito (Vin2, Γ =-1) e linha de transmissão terminada em circuito aberto (Vin3, Γ =1), como pode ser visto na Figura 5.6.





Fonte: Autor

A seguir, foram realizadas variações nos parâmetros elétricos da amostra na qual a sonda está imersa. No primeiro teste, mostrado na Figura 5.7, é feita a variação da permissividade elétrica da sonda: $\varepsilon_r = 1$ (ar), $\varepsilon_r = 25$ (etanol puro) e $\varepsilon_r =$ 80 (água pura). A geometria foi escolhida para que se tenha impedância da sonda igual a 50 Ω quando a permissividade relativa for 25. A sonda está terminada em aberto e não há perdas.

Devido ao fato de que a permissividade elétrica interfere na impedância característica de uma linha, a variação da permissividade elétrica provocará descasamento da sonda com a impedância de entrada do gerador Rg. É possível notar então o efeito das múltiplas reflexões nestes casos.



Figura 5.7 – Simulação da sonda com variação da permissividade elétrica (sem perdas) com terminação em aberto

Uma vez que espera-se a existência de perdas nas sondas reais, outro teste foi realizado como indicado na Figura 5.8. Utilizando a mesma geometria e considerando $\varepsilon_r = 80$, variou-se a tangente de perdas tan δ entre 0 e 0,2 para destacar o efeito. É possível notar maior atenuação do sinal no caso de maior tangente de perdas, de forma que as perdas no meio diminuem a definição dos degraus de tensão dos sinais refletidos.





73

Sendo verificado o efeito das perdas na resposta do sensor, foi realizada outra simulação variando-se a permissividade elétrica em que as linhas tivessem tangente de perdas igual a 0,1. Foi escolhido este valor intermediário porque apresenta um efeito visível das perdas. A Figura 5.9 indica a simulação da variação de permissividade elétrica, mais os efeitos da tangente de perdas.



Figura 5.9 – Simulação da sonda com variação da permissividade elétrica (com perdas)

Fonte: Autor

Comparando-se a Figura 5.9 com a Figura 5.7, verifica-se o efeito das perdas no meio em análise sobre a resposta TDR: A condutividade do meio "suaviza" a resposta, prejudicando a determinação dos intervalos de tempo transcorrido entre as múltiplas reflexões.

5.3.2 EMPro

5.3.2.1 Sonda bifilar reta

Para a sonda bifilar reta, os parâmetros geométricos considerados foram o raio do recipiente, o diâmetro das hastes, a distância entre hastes e o comprimento da sonda bifilar (ver Figura 5.2). A variação do parâmetro elétrico da permissividade elétrica da amostra também foi simulada.

Na Figura 5.10 é possível verificar o resultado das simulações para a variação do raio do recipiente. Como pode ser observado, não há variação significativa na resposta. Além disso, os outros modelos de sensores apresentaram comportamento semelhante.



Figura 5.10 – Linha bifilar reta - variação do recipiente (raio do tubo)

Fonte: Autor

A Figura 5.11 abaixo indica as simulações referentes aos diferentes valores de permissividade elétrica simulados. Como esperado, o tempo de reflexão apresentado é maior no caso da água, pois tem maior permissividade elétrica, enquanto para o etanol o tempo para reflexão do pulso é menor. Há boa distinção entre ambos, embora o tempo de subida, um fator importante para posterior detecção do pulso refletido, seja visivelmente maior para a água.



Figura 5.11 – Linha bifilar reta - variação da permissividade elétrica da amostra

Fonte: Autor

A Figura 5.12 ilustra o efeito de variação do diâmetro das hastes. Observa-se uma mudança nos patamares de tensão, consequência da variação da impedância característica da linha que é responsável pelo coeficiente de reflexão.



Figura 5.12 – Linha bifilar reta - variação do diâmetro das hastes

É possível visualizar a mudança nos patamares de tensão devido à variação da distância entre as hastes na Figura 5.13. Assim como o diâmetro das hastes, este parâmetro é responsável pela impedância da linha e não provoca diferenças consideráveis tanto no tempo de reflexão quanto no tempo de subida da onda.



Figura 5.13 – Linha bifilar reta - variação da distância entre hastes

Fonte: Autor

A Figura 5.14 apresenta o resultado da variação do comprimento *L* da linha bifilar. Assim como esperado, sendo a velocidade de propagação a mesma em todos os casos, o tempo de reflexão é diretamente proporcional ao comprimento da linha, onde a diminuição do comprimento da linha de 100 mm para 80 mm (20%) provoca a diminuição do tempo de reflexão também de 20% (de aprox. 3,5 ns para 2,8 ns). Dessa forma, a linha com comprimento de 100 mm permite melhor distinção entre amostras de etanol e água pela análise do tempo de reflexão.



Figura 5.14 – Linha bifilar reta - variação do comprimento da linha

Fonte: Autor

5.3.2.2 Sonda microstrip

Para a sonda *microstrip* foram considerados os seguintes parâmetros geométricos: o raio do recipiente cilíndrico da amostra, a largura da trilha, a espessura da trilha, a espessura do substrato e o comprimento da sonda. A variação do parâmetro elétrico da permissividade da amostra também foi simulada.

Assim como a sonda bifilar, a variação do recipiente não provocou grandes variações nos sinais de resposta.

O efeito da variação de permissividade elétrica da amostra pode ser visto na Figura 5.15. Devido à influência da permissividade elétrica do substrato, que tem baixo valor, a constante dielétrica efetiva dessa sonda é menor que a das demais, sendo que este modelo apresentou uma variação de tempo de reflexão menor entre as curvas da água e do etanol. O tempo de reflexão da curva do ar foi maior em comparação à curva do modelo bifilar devido ao fato de a permissividade relativa do substrato (definida em 4,6, ver Figura 5.3) ser maior do que a do ar (1).



Figura 5.15 – Linha microstrip - variação da permissividade elétrica

Na Figura 5.16 é possível visualizar o efeito da variação da largura da trilha da sonda *microstrip* na resposta TDR. Uma diferença desprezível pode ser vista no tempo de reflexão, embora os patamares apresentem níveis ligeiramente distintos, sendo maiores quanto menor for a largura de trilha e maior a impedância característica da sonda.



Fonte: Autor

Na Figura 5.17 pode-se observar os resultados da simulação de variação da espessura do metal da trilha para a resposta TDR. Uma diferença praticamente desprezível no tempo de reflexão pode ser observada. Possivelmente, trilhas mais espessas favoreçam o espalhamento da energia injetada, fazendo com que uma maior proporção da mesma seja transportada pela amostra, que é um meio com maior permissividade elétrica, do que pelo substrato. Dessa forma, há diminuição da velocidade média de propagação da onda, ou seja, há um aumento do tempo de reflexão.

Figura 5.16 – Linha microstrip - variação da largura da trilha



Figura 5.17 - Linha microstrip - variação da espessura do metal da trilha

Fonte: Autor

A Figura 5.18 apresenta o resultado das simulações de espessura do substrato (H), de forma que o tempo de reflexão aumenta com o aumento de H. Um aumento da espessura do substrato significa maior distanciamento entre os condutores (trilha e plano de terra), o que favorece a irradiação da energia em todas as direções. Dessa forma, com o emprego de substratos mais espessos, uma parcela maior da energia passa a se propagar pela amostra, que apresenta maior ε_r , fazendo com que a permissividade elétrica efetiva do conjunto aumente, resultando em maior tempo de reflexão ainda que haja mais substrato na sonda.



Figura 5.18 – Linha microstrip - variação da espessura do substrato

Assim como no caso da linha bifilar, a variação de comprimento da linha mostrou-se responsável por uma variação linear do tempo de reflexão da onda, conforme pode ser visto na Figura 5.19. Por exemplo, uma diminuição de 20% do comprimento da sonda (100 mm para 80 mm) provoca uma diminuição em torno de 20% do tempo de reflexão do sinal (de aproximadamente 1,9 ns para 1,5 ns).



Figura 5.19 – Linha microstrip - variação do comprimento da linha

5.3.2.3 Sonda coaxial

Os parâmetros geométricos escolhidos para realizar a simulação da sonda coaxial foram os raios dos condutores interno e externo e o comprimento da sonda. Tal qual os outros modelos, a variação da permissividade elétrica, representando as diferentes amostras, també foi realizada.

A simulação de variação de permissividade elétrica para a sonda coaxial pode ser vista na Figura 5.20. O tempo de reflexão apresentado foi semelhante ao da sonda bifilar.



Figura 5.20 – Linha coaxial - variação da permissividade elétrica

A Figura 5.21 ilustra a resposta TDR obtida na simulação de variação do raio do condutor interno. Tal parâmetro influenciou apenas o nível do degrau de tensão, isto é, a impedância da linha, e não significou variações consideráveis no tempo de subida ou de reflexão do sinal.



Figura 5.21 – Linha coaxial - variação do raio do condutor interno

O efeito de variação do raio do condutor externo é apresentado na Figura 5.22. Tal parâmetro não provoca diferença significativa na sensibilidade do sensor. No caso específico da sonda coaxial, porém, é conveniente lembrar que condutores externos maiores significam maior volume de amostra necessário para a medição adequada com a sonda.



Figura 5.22 – Linha coaxial - variação do raio do condutor externo

Fonte: Autor

A Figura 5.23 na sequência apresenta a análise do comprimento da sonda coaxial. Mais uma vez, o aumento do comprimento foi responsável pelo aumento no tempo de reflexão de forma linear.



Figura 5.23 – Linha coaxial – variação do comprimento da linha

5.3.2.4 Sonda bifilar helicoidal

Para simulação da linha bifilar helicoidal foram utilizados os seguintes parâmetros geométricos: o raio do recipiente, o diâmetro das hastes, a distância entre hastes, o raio das espiras, o número de anéis espiras e o comprimento da sonda. A variação de permissividade elétrica também foi simulada.

A Figura 5.24 indica a simulação do efeito da variação de permissividade elétrica na resposta TDR. É possível observar que este modelo apresenta o maior tempo de reflexão entre os modelos escolhidos, devido ao maior comprimento físico efetivo deste tipo de linha.



Figura 5.24 – Linha bifilar helicoidal - variação da permissividade elétrica

A Figura 5.25 apresenta o estudo de variação do diâmetro das hastes da sonda. A variação deste parâmetro provocou mudanças apenas no patamar de tensão, que diminui conforme o diâmetro aumenta.



Figura 5.25 – Linha bifilar helicoidal - variação do diâmetro das hastes

A distância entre hastes tem sua influência ilustrada na Figura 5.26. Não há grandes mudanças no sinal de resposta. É importante ressaltar que essa distância é limitada pelo número de anéis e comprimento da linha, de forma que a primeira volta do segundo condutor não se aproxime a uma das voltas seguintes do primeiro condutor, favorecendo o acoplamento, como ilustrado na Figura 5.27.



Figura 5.26 – Linha bifilar helicoidal - variação da distância entre hastes

Fonte: Autor



d = distância entre hastes (entre a mesma volta do condutior 1 e condutor 2)
n = número de espiras em um mesmo comprimento L
L = comprimento físico da sonda

Fonte: Autor

A Figura 5.28 abaixo apresenta a simulação da sonda variando-se o raio das espiras. É possível observar que o tempo de reflexão aumenta para raios de espiras maiores, uma vez que raios maiores possuem comprimento efetivo maior. Por exemplo, a diminuição do raio da espira em 20% (de 5mm para 4 mm), é responsável por uma diminuição de menos de 10% do tempo de reflexão (de aproximadamente 5,7 ns para 5,2 ns).



Figura 5.28 – Linha bifilar helicoidal - variação do raio das espiras

Pode-se ver as curvas simuladas considerando a variação do número de espiras na Figura 5.29. Assim como o raio das espiras, o número de voltas interfere diretamente no comprimento efetivo da sonda, pois uma hélice com 9 voltas tem maior comprimento efetivo do que uma hélice com 3 voltas, mesmo que ambas tenham o mesmo comprimento *L*. Embora mais espiras signifiquem maior tempo de reflexão, observou-se na simulação que um número excessivo de espiras pode fazer com que interferências surjam no sinal e dificultem a detecção do momento de reflexão. Tal efeito pode ser decorrente do fato de que muitas espiras em um certo comprimento L tornam-se muito próximas umas das outras, o que favorece o acoplamento entre as diferentes voltas de ambas as hastes.

Por exemplo, uma diminuição de 40% do número de espiras (de 5 para 3) ocasionou uma diminuição em torno de 28% do tempo de reflexão da sonda (de 7 ns para 5 ns). Já um aumento de 40% (de 5 para 7) aumentou o tempo de reflexão em torno de 34% (de 7 para 9,3 ns), embora hajam incertezas na determinação do tempo de reflexão para o caso de mais espiras devido à interferência presente.



Figura 5.29 – Linha bifilar helicoidal - variação do número de espiras

A Figura 5.30 ilustra o efeito da variação do comprimento L da sonda na resposta TDR, mantendo-se fixa a distância entre o par de condutores, o número de voltas e o raio das espiras. A redução do comprimento da sonda foi obtida reduzindo-se a distância entre espiras.

Diferente dos modelos anteriores onde L coincide com o comprimento físico efetivo da linha (ou o "tamanho" das hastes quando esticadas), uma sonda com um mesmo raio e número de espiras terá um comprimento efetivo muito próximo independentemente de L. Porém, linhas helicoidais com menor L têm seus anéis mais comprimidos e próximos uns dos outros, podendo apresentar interferências por acoplamento. Esse fator limita o comprimento L mínimo da linha neste tipo de modelo.



Figura 5.30 – Linha bifilar helicoidal - variação do comprimento da linha

Por fim, as Figuras 5.31 e 5.32 apresentam a comparação entre os diferentes modelos de sondas (L = 100 mm em todos os casos), para amostras simuladas de 100% etanol e 100% água. Pelos motivos já discutidos anteriormente, em ambas as situações a sonda helicoidal apresenta maiores tempos de reflexão, enquanto as sondas coaxial e bifilar apresentam resultados semelhantes, e a sonda *microstrip* (planar) tem tempo de reflexão menor devido ao substrato. É conveniente ressaltar que no caso da sonda helicoidal, a diferença entre os tempos de reflexão entre amostras de etanol e água é maior do que no caso das demais sondas, demonstrando que a sonda helicoidal tem maior faixa dinâmica.



Figura 5.31 – Comparação entre tempos de reflexão das sondas - etanol



Figura 5.32 - Comparação entre tempos de reflexão das sondas - água

Fonte: Autor

Os resultados apresentados neste tópico foram então utilizados para definir a construção dos sensores, apresentados com mais detalhes na sequência.

5.4 FABRICAÇÃO

Após a simulação das diferentes geometrias propostas, foram escolhidas as dimensões dos sensores conforme as principais especificações a seguir:

- Maior tempo de reflexão Δt;
- Reflexão do sinal com menor tempo de subida t_s;
- Maior estabilidade;
- Facilidade de implementação.

Embora o reflectômetro possua impedância interna de 50 Ω , a impedância da sonda não foi considerada um dos fatores principais de projeto uma vez que, para a técnica TDR, mudanças de impedância correspondem apenas a um deslocamento no eixo vertical da resposta. Esse deslocamento é consequência da mudança na intensidade de energia refletida, que por sua vez é dada pelo coeficiente de reflexão (que é função das impedâncias envolvidas).

Conectores do tipo SMA foram soldados na entrada das sondas de modo a permitir sua conexão ao reflectômetro por um cabo coaxial RG-58.

5.4.1 Sonda bifilar

Para montagem da sonda bifilar foi utilizado um fio de cobre rígido de 1,5 mm de diâmetro, sendo esse material de alta disponibilidade e fácil comercialização.

A distância entre hastes de 1 mm foi definida pela própria distância entre os terminais do conector de forma que as hastes, soldadas ao conector SMA, não necessitem de dobras ou torções.

O comprimento das hastes, 10 cm, foi utilizado como ponto de partida dos testes por corresponder ao tamanho ideal considerado na literatura para sensores TDR de umidade de solo³⁶, além de compreender no maior tempo de reflexão entre os valores simulados (ver Figura 5.14).

A sonda bifilar reta pode ser vista na Figura 5.33.

Figura 5.33 - Sonda bifilar reta



5.4.2 Sonda microstrip

A sonda *microstrip* foi construída utilizando uma placa de fibra FR-4, servindo de substrato à linha.

Adotou-se largura de substrato de 8 mm, que permite uma boa sustentação mecânica do sensor.

Devido às dimensões da placa utilizada como substrato, foi possível construir mais de uma sonda deste tipo. Assim foram fabricadas sondas *microstrip* com diferentes larguras da trilha: 0,6 mm, 0,8 mm, 1 mm e 1,4 mm.

A espessura do substrato, determinada pela própria placa de FR-4 utilizada, é de 1,5 mm. Além disso, a camada de cobre em ambas as faces da placa tem espessura de 35 µm, correspondendo à espessura da trilha do sensor.

Pelos mesmos motivos indicados no caso da linha bifilar, o comprimento das linhas *microstrip* usado foi de 10 cm.

As sondas *microstrip* foram fabricadas com técnicas usuais de fabricação de placas de circuito impresso (transferência térmica do padrão impresso em papel para a placa e corrosão em percloreto de ferro).

Uma das sondas *microstrip* construídas pode ser vista na Figura 5.34.



Figura 5.34 – Sonda microstrip

Fonte: Autor

5.4.3 Sonda coaxial

Diferente dos outros tipos de sonda, no modelo coaxial o recipiente das amostras é parte integrante o próprio sensor, funcionando como condutor externo da linha. Devido a isso, os parâmetros de espessura do condutor externo (1,5 mm) e o raio do condutor externo (9 mm) foram definidos pelo próprio tubo utilizado para conter a amostra analisada. De acordo com as simulações realizadas, tais parâmetros não influenciam consideravelmente na resposta do sensor (ver Figuras 5.22).

O condutor interno foi feito utilizando um fio de cobre rígido esmaltado de diâmetro 1,5 mm.

Como nos casos anteriores, o comprimento desta linha foi definido em 10 cm.

A figura 5.35 mostra parte da sonda coaxial construída. A haste de cobre compreende o condutor interno da linha, enquanto o próprio recipiente (não mostrado na figura) é utilizado como condutor externo, conectado ao corpo do conector SMA por uma tampa de alumínio.





Fonte: Autor

5.4.4 Sonda bifilar helicoidal

Foram construídas duas sondas helicoidais, utilizando fios de cobre rígidos esmaltados de diâmetros 1,5 mm e 2 mm.

Para que fossem enrolados em forma de hélice, utilizou-se um guia metálico de 9 mm de diâmetro, resultando num raio r das espiras em torno de 4,5 mm. Devido à influência deste parâmetro na resposta da sonda (ver Figura 5.28), o valor de r foi escolhido como o maior possível que permitisse à sonda ser inserida seguramente no tubo recipiente, sem que encostasse nas paredes do mesmo. A distância entre hastes, sendo um parâmetro que apresenta pouca influência na resposta do sensor (ver Figura 5.26), foi definida em torno de 2 mm.

O número de espiras da sonda foi escolhido n = 5. Este parâmetro influencia consideravelmente no tempo de reflexão, como mostrado na Figura 5.29. Embora as simulações com mais espiras tenham apresentado maior tempo de reflexão, também apresentaram maior flutuação. Estima-se que as flutuações presentes nessas curvas sejam provenientes da proximidade entre as hastes de cobre de modo que parte da energia pode ser acoplada entre as curvas de uma mesma haste, resultando no efeito observado. É importante ressaltar que as simulações dos diferentes números de espiras foram realizadas utilizando o mesmo comprimento da sonda (10 cm), ou seja, linhas com mais voltas apresentavam menor espaço entre os anéis.

A Figura 5.36 mostra uma das sondas helicoidais desenvolvidas.

Figura 5.36 – Sonda bifilar helicoidal



Fonte: Autor

5.5 ENSAIOS COM ETANOL

As medidas foram realizadas com o osciloscópio digital de amostragem 11801B da Tektronix, utilizando o acessório TDR *Sampling Head* SD-24 para medidas de reflectometria no domínio do tempo. Diferente do sensor comercial VG400, cuja saída devidamente processada é um valor contínuo de tensão entre 0 e 3 volts, as sondas TDR desenvolvidas foram conectadas ao reflectômetro de bancada para observação de sua curva de resposta no domínio do tempo.

Para que o sinal de saída dos sensores possa ser capturado, analisado e processado desenvolveu-se um instrumento virtual (VI) através do software de desenvolvimento Labview da National Instruments (ver Apêndice A). A comunicação

com o reflectômetro é realizada através da interface GPIB (*General Purpose Interface Bus*) do aparelho. Através do software a onda obtida pelo reflectômetro pode ser armazenada em um arquivo para posterior tratamento, além de realizar o cálculo matemático da permissividade elétrica efetiva do meio.

O tubo em aço inox foi utilizado nesta etapa como recipiente para as amostras de álcool/água. Adicionalmente, uma tampa de alumínio em formato de "U" para encaixe no tubo foi construída. Ela apresenta um furo para passagem do conector SMA que, ao ser rosqueado no cabo coaxial que leva ao reflectômetro, mantém todo o arranjo mecânico fixo (a Figura 5.37 ilustra este mecanismo).





Fonte: Autor

A figura 5.38 ilustra o arranjo experimental utilizado nesta etapa do trabalho.

Figura 5.38 – Arranjo experimental para análise das sondas



Reflectômetro TDR 11801 B

Fonte: Autor

As amostras foram preparadas utilizando etanol 99,5% PA (grau analítico) (marca ECIBRA) e água destilada deionizada, seguindo a mesma metodologia da etapa de caracterização do sensor comercial descrita na seção 4.1. As seguintes proporções de concentração de etanol foram preparadas:

- 99,5, 95,4, 93,95, 92,5, 85,7, 79,45, 73,54, 67,88, 42,51 e 0 (% m/m).

É importante ressaltar que o valor de 92,5% (em m/m) compreende a faixa limite estipulada pela legislação vigente (indicada em m/m) com relação à adulteração de etanol hidratado combustível.

Uma imagem do arranjo experimental utilizado nos ensaios pode ser vista na Figura 5.39.



Figura 5.39 - Foto do arranjo experimental utilizado

5.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO – SONDAS TDR FABRICADAS

Foram realizados vários ensaios com as sondas fabricadas. Entre os ensaios preliminares, foi possível observar que a tampa em "U" de alumínio não provocou nenhuma interferência observável no sinal de saída das sondas em vazio (ar). No caso das sondas *microstrip*, diferentes larguras de trilha apresentaram mudanças apenas na impedância das linhas, de forma que o resultado de apenas uma delas é apresentado nas comparações a seguir. O mesmo vale para a sonda helicoidal.

A Figura 5.40 apresenta o estudo de reflectometria das sondas para o caso do etanol. O tempo de reflexão Δt é determinado pelo tempo entre o "início da sonda" e o ponto de intersecção das linhas de regressão estimadas ajustadas às seções da base e da inclinação de subida para cada curva.

Contando a partir do início da sonda, marcado pelo pico de descasamento inicial, pode-se observar que a sonda helicoidal apresenta maior tempo de reflexão (em torno de 5,4 ns), enquanto as linhas bifilar e coaxial tiveram reflexão em aproximadamente 2,8 ns.

A linha planar ou *microstrip* teve um tempo de reflexão de 1,8 ns, o menor entre as geometrias escolhidas, devido à sua menor sensibilidade decorrente do substrato.



Figura 5.40 – Resposta das sondas fabricadas - etanol

Fonte: Autor

É possível observar o comportamento das sondas para amostras de água pura na Figura 5.41. Mais uma vez, a sonda helicoidal apresentou tempo de reflexão maior, em torno de 9 ns a partir do início da sonda.

Embora as sondas bifilar e coaxial apresentassem o mesmo tempo de reflexão para o caso da água, é possível observar que o modelo bifilar forneceu resultados ligeiramente superiores (próximo a 6 ns) aos da sonda coaxial (4,6 ns), indicando maior sensibilidade.

A sonda *microstrip* apresentou tempo de reflexão de 3,2 ns para a água.

Um detalhe a ser observado nessas curvas são as ondulações nos patamares de tensão: os níveis de tensão se mostraram mais estáveis nas curvas de etanol, possivelmente devido à atenuação provocada pela condutividade do meio. Por outro lado, as curvas para a água destilada deionizada - que possui condutividade extremamente baixa - apresentam oscilações em alguns casos. Pela técnica TDR, tais oscilações podem ser explicadas por imperfeições na fabricação das sondas: a linha bifilar tem um ligeiro aumento no patamar, indicando que as hastes paralelas afastam ligeiramente longo de seu comprimento, se ao aumentando progressivamente sua impedância. A linha coaxial apresenta uma pequena queda de impedância antes da reflexão na extremidade, o que indica que possivelmente o condutor interno não ficou completamente paralelo à parede do tubo, o condutor externo. A sonda helicoidal apresentou pequenas oscilações decorrentes das 5 espiras não estarem completamente alinhados.





A Figura 5.42 apresenta os testes com a sonda bifilar construída, utilizando diferentes proporções de etanol com água. Enquanto amostras regulares estão

Fonte: Autor

indicadas em tonalidades de azul, amotras com excesso de água estão indicadas tons de tvermelho. É possível notar a variação no tempo de reflexão com a variação de da concentração água, apresentando uma variação da faixa dinâmica em torno de 3,2 ns. A faixa dinâmica, neste caso, é a diferença entre os tempos de reflexão dos extremos: 100% água e 100% etanol. Enquanto proporções maiores sejam distinguíveis pelas curvas apresentadas - por exemplo, entre 99,5% e 95,4%, variações menores de concentração - por exemplo 93,95% e 92,5% - tiveram variações de tempo muito pequenas e não observáveis.



Figura 5.42 – Linha bifilar

Fonte: Autor

A Figura 5.43 apresenta as curvas de variação de concentração para o caso da sonda *microstrip*. Entre as amostras opostas de etanol e água pura, este modelo apresentou uma faixa dinâmica de 1,4 ns, o menor entre os modelos estudados. Tal efeito é decorrente da influência da permissividade relativa do substrato na permissividade elétrica efetiva do conjunto.

103





É possível ver, na Figura 5.44, os resultados dos testes de concentração para a sonda coaxial. Embora o tempo de reflexão para a amostra de etanol tenha sido próximo ao da linha bifilar, em água pura este modelo apresentou tempo menor, com faixa dinâmica total próxima a 2 ns.

Figura 5.44 – Linha coaxial



Na Figura 5.45 são apresentadas as curvas TDR da sonda helicoidal para as diferentes proporções de álcool com água. Entre os modelos estudados, este tipo de sonda apresentou a maior diferença de tempos de reflexão, com faixa dinâmica próxima a 3,6 ns, entre amostras de etanol e água puros, denotando maior sensibilidade. Porém, como pode ser observado pelo gráfico, a detecção do sinal deste tipo de sonda pode ser comprometida pelas oscilações do patamar.





Embora a principal função das simulações realizadas neste trabalho fossem a caracterização dos parâmetros geométricos e elétricos das sondas visando a otimização das respostas, é possível comparar os resultados das simulações com as curvas obtidas experimentalmente. O exemplo apresentado na Figura 5.46 mostra as curvas simulada e ensaiada da sonda bifilar reta para amostras de etanol puro (99,5%). A primeira diferença a ser observada ocorre antes do início da sonda: enquanto que para a curva real o sinal é transportado entre a sonda e o reflectômetro por um cabo coaxial de 50 Ω , a simulação foi realizada com a função de entrada injetada diretamente no início da sonda, entre as duas hastes. Desta forma, a curva real apresenta um patamar inicial antes da primeira reflexão, indicando uma referência de 50 Ω , cujos patamares posteriores são relativos à impedância do cabo, enquanto na situação simulada o degrau é injetado diretamente e o sinal de resposta parte diretamente de zero (origem).
Além disso, a curva real apresenta uma pequena inclinação positiva no patamar inicial. Tal efeito representa um ligeiro aumento progressivo na impedância da sonda real, o que indicaria que as hastes da sonda não ficaram perfeitamente paralelas, afastando-se aos poucos ao longo do comprimento das mesmas. O mesmo acontece então com as respectivas reflexões múltiplas, ocasionando um caráter "suave" à curva real, e não patamares bem distintos de reflexão múltipla.

Outro fator responsável pela diferença no tempo de subida é a tangente de perdas, um fator dependente da frequência e condutividade das amostras, e o tempo de subida do sinal de entrada. Embora tais efeitos tenham sido previstos na simulação, variações no comportamento não modelados ou efeitos não previstos, em que o programa considera "situações ideais", podem contribuir para a diferença entre as curvas simulada e real. Há também a degradação natural da amostra pela evaporação do álcool e incertezas durante o preparo das misturas que podem interferir nos tempos de reflexão dos testes.



Figura 5.46 – Comparação entre curvas simulada e ensaiada - linha bifilar

Fonte: Autor

De forma geral, essa discussão que compara as respostas simulada e real da sonda bifilar se aplica também para os outros tipos de sonda estudados.

Por fim, a Figura 5.47 sintetiza todos os ensaios apresentando a comparação entre tempos de reflexão das sondas escolhidas para as concentrações de etanol ensaiadas.



Figura 5.47 – Tempos de reflexão da sondas

Fonte: Autor

É possível observar que a sonda helicoidal apresenta maior tempo médio de reflexão, indicando maior precisão em comparação aos outros modelos, devido ao seu maior comprimento efetivo. Além disso, na região de interesse, em torno de 92%, a curva da sonda helicoidal também apresenta maior inclinação, ou seja, maior sensibilidade à porcentagem de água no etanol.

Enquanto isso, a linha *microstrip* apresenta o menor tempo de reflexão dos modelos, o que exige circuitos de detecção trabalhando em maior frequência, devido à interferência do substrato na permissividade elétrica efetiva do conjunto. A linha

coaxial, embora mostre tempo de reflexão para o etanol semelhante à linha bifilar, apresenta menor sensibilidade para as diferentes proporções de água testadas.

A Fig. 5.47 também apresenta o ajuste de curvas empíricas sobre os pontos obtidos. Foram ajustadas funções polinimiais de 2º grau, as quais apresentam boa qualidade de ajuste, com R² maiores que 0,981, de modo que tais expressões podem ser utilizadas para a determinação de valores intermediários de concentrações de etanol.

A Tabela 5.1 apresenta uma comparação entre os tempos de reflexão simulados e obtidos experimentalmente, para as sondas estudadas, obtidos das Figuras 5.11, 5.15, 5.20, 5.24, 5.40 e 5.41.

Sonda	∆t - Água (ns)		∆t - Etanol (ns)	
Solida	Simulado	Medido	Simulado	Medido
Bifilar	6,0	5,6	3,5	2,5
Microstrip	2,7	3,2	1,8	1,8
Coaxial	6,2	4,6	3,0	2,5
Helicoidal	14,0	8,5	7,8	5,8

Tabela 5.1 – Comparação entre tempos de reflexão simulados e medidos

Fonte: Autor

Observa-se que as simulações permitiram prever o desempenho relativo das quatro sondas estudadas, confirmando a maior sensibilidade da sonda helicoidal.

Com exceção da sonda *microstrip*, o tempo de reflexão simulado foi superior ao verificado experimentalmente.

A sonda que apresentou menor diferença entre valores simulados e medidos de tensão de reflexão foi a sonda *microstrip*, cujo protótipo físico foi fabricado por processo litográfico, o que resulta em dimensões mais precisas e próximas do modelo de simulação.

A diferença entre os valores medidos e simulados de tempo de reflexão das demais sondas pode ser atribuída conjuntamente aos seguintes fatores: uso de malhas de simulação menos refinadas que no caso da sonda *microstrip*; variações nas dimensões das sondas, que foram fabricadas manualmente, e diferenças nos valores reais e usados em simulação de permissividade elétrica das amostras de combustível estudadas.

6 CONCLUSÕES

A execução deste trabalho foi dividida em três etapas principais: a caracterização de um sensor TDR comercial, a simulação de quatro geometrias de sondas e a fabricação e comparação do desempenho das sondas simuladas.

Uma vez que a técnica TDR se apresentou promissora para qualificação de etanol combustível com o uso do sensor de umidade de solo VG400, foram estudadas quatro geometrias diferentes visando a proposta de uma sonda com melhor desempenho. Foram realizadas simulações para estudo da influência dos principais parâmetros geométricos envolvidos, resultando na fabricação dos diferentes modelos de sondas: bifilar, *microstrip*, coaxial e uma sonda com geometria original aqui proposta: a helicoidal.

As sonda fabricadas foram preenchidas com amostras de etanol adulterado com diversas porcentagens de água e suas respostas foram medidas e analisadas.

Os resultados experimentais obtidos indicaram maior sensibilidade da sonda helicoidal, que apresentou maiores tempos de reflexão para todas as amostras preparadas, em relação aos outros modelos considerados, utilizando a mesma quantidade de amostra. Porém, este mesmo modelo apresentou pequenas oscilações na curva de tensão refletida que podem dificultar a detecção do tempo de reflexão do sinal na sonda, possivelmente decorrentes do acoplamento entre as espiras da sonda.

Apesar do modelo de linha *microstrip* ser tradicional na fabricação de sondas TDR, foi o modelo que apresentou o menor tempo de reflexão entre as sondas estudadas devido ao efeito do substrato da sonda.

Os modelos de linha bifilar e coaxial apresentaram resultados intermediários: tempo de reflexão e sensibilidade menores que o modelo helicoidal e maiores do que o modelo *microstrip*, porém são de fabricação relativamente simples. Apesar disso, o modelo coaxial apresentou interferências que comprometeram sua sensibilidade. Tais interferências podem ser devidas a imperfeições na fabricação da sonda ou desalinhamento da sonda com o recipiente.

Embora as sondas fabricadas não tenham apresentado distinção considerável na faixa de 92,5% a 95,4% de concentração de álcool, que é a faixa aceita pela ANP, esta metodologia pode ser aplicada para verificação *in situ* de adulteração significativa de etanol por água. Além disso, foi possível verificar uma relação direta entre a resposta TDR e a concentração de álcool, bem como foi possível constatar a melhor resposta da sonda helicoidal, proposta neste trabalho, em relação às demais.

6.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Os resultados promissores alcançados neste trabalho deixam diversas alternativas de continuidade de estudos abertas, tais como:

- Análise experimental do efeito da temperatura;
- Ensaios com amostras de etanol misturado a outros tipos de adulterantes;
- Ensaios utilizando outros tipos de combustível, como a gasolina ou o diesel;
- Ensaios para avaliar a repetibilidade, precisão e exatidão das respostas das sondas fabricadas para os diferentes teores de etanol;
- Desenvolvimento de "Línguas Eletrônicas" para análise não destrutiva de outros líquidos.

6.2 TRABALHOS GERADOS

Os assuntos discutidos nesta dissertação originaram os seguintes trabalhos:

- RODRIGUES, D. B. R.; BECARI, W; PERES, H. E. M.; CORRERA, F. S.; Análise e Simulação pelo Método FDTD de Sondas para Qualificação de Etanol Combustível Utilizando Reflectometria no Domínio do Tempo, Proceedings – Momag 2016
- 2) RODRIGUES, D. B. R.; BECARI, W; PERES, H. E. M.; CORRERA, F. S.; Analysis of Different Probe Geometries for Ethanol Fuel Qualification

Using Time-Domain Reflectometry, *Progress in Eletromagnetics Research*, vol. 61, pg. 105 – 109, 2016

- RODRIGUES, D. B. R.; LIONDAS NETO, A.; OLIVEIRA, P. F. N.; SILVA,
 W. E.; BECARI, W.; PERES, H. E. M.; Ethanol Fuel Analysis Using
 Artificial Neural Networks. Proceedings 10th International Brazilian
 Meeting on Cognitive Science (Encontro Brasileiro Internacional de Ciências Cognitivas EBICC), 2015;
- RODRIGUES, D. B. R.; BECARI, W.; PERES, H. E. M.; Ethanol Fuel Analysis by Time-Domain Reflectometry. Proceedings - International Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC), 2013;

A reprodução dos trabalhos listados pode ser vista nos Anexos A, B, C e D.

- [1] OBERT, E. F. Motores de Combustão Interna. Globo: Porto Alegre, 1971.
- [2] MEGARBANE, B.; BORRON, S. W.; BAUD, F. J. Intensive Care Medicine. 2005, 31, p.189-195
- [3] NASCIMENTO, E. C. L do. Um Fotômetro Microcontrolado LED-NIR Portátil e de Baixo Custo para Análise Screening de Gasolinas Tipo C. Tese de Doutorado - Centro de Ciências Exatas e da natureza do Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa -PB, 2008 Disponível em: http://www.ppgq.quimica.ufpb.br/teses/Tese_Elaine_Cristina.pdf Acessado em Julho de 2014
- [4] LIONDAS NETO, A. et al. Qualificação de Combustíveis Líquidos por Método Eletrônico Utilizando Redes Neurais Artificiais. Trabalho de Conclusão de Curso - Fac-Fito, Osasco - SP, 2012
- [5] WIZIACK, N. K. L. Desenvolvimento de Sistemas Multissensoriais Híbridos, Língua e Narizes Eletrônicos Para a Avaliação de Combustíveis. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2010
- [6] CHAGAS, I. P. Desenvolvimento De Um Fotômetro Portátil NIR Para Determinação Do Teor De Água No Álcool Combustível E Do Teor De Etanol Na Gasolina. Tese de Doutorado – Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2006
- [7] FELIZARDO, K. R. Identificação de Amostras de Álcool Etílico e Água com uma Microbalança de Quartzo e Redes Neurais Artificiais. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR, 2005 Disponível em:http://la2i.com/meel/felizardo05identificacao.pdf Acessado em Agosto de 2014
- [8] SOUZA, D. C. de. Sensor Capacitivo Para Monitoramento do Teor de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) em Amostras de Gasolina Comercial. Dissertação de Mestrado – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís – MA, 2013 Disponível em: http://www.ppgquim.ufma.br/uploads/files/DARLAN-DISSERTA%C3%87AO_DEFESA_2013.pdf Acessado em Agosto de 2014

- [9] DIONYSIO, Renata B.; MEIRELLES, Fátima V. P. Combustíveis: A química que move o mundo. Coordenação Central de Educação a Distância – PUC-Rio Disponível em: http://web.ccead.pucrio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/S L_combustiveis.pdf Acessado em Julho de 2014
- [10] ANP, site da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis Disponível em: http://www.anp.gov.br/ Acessado em Setembro de 2015
- [11] LEITE, R. C.; CORTEZ, Luís A. B. O Etanol Combustível no Brasil. Agência Embrapa de Informação Tecnológica, 2014 Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/etanol3_000g7gq2cz702wx 5ok0wtedt3xdrmftk.pdf Acessado em Julho de 2014
- [12] PORTES, M. N., et al. Análise da Qualidade do álcool Combustível: uma Proposta de Aprendizagem. Seminário Nacional de Educação Profissional e Tecnológica, Anais do SENEPT, Belo Horizonte, 2010
- [13] Boletim Mensal do Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis Líquidos Automotivos, ANP, Julho de 2015 Disponível em: http://www.anp.gov.br/?id=625 Acessado em Setembro de 2015
- [14] NICHETTI, T. Atualização do Conhecimento Científico Tecnológico Sobre As Técnicas de Determinação do Ponto de Fulgor, Massa Específicas de Produtos do Petróleo e Condutividade Elétrica do Etanol. Trabalho de Conclusão de Curso - Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2010 Disponível em: http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/29717/000777635.pdf?sequ ence=1 Acessado em Julho de 2014
- [15] SANTOS, E. C. F. do. Determinação da Adulteração do Álcool Anidro Combustível por Metanol. Projeto de Curso, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ Disponível em: http://www.anp.gov.br/CapitalHumano/Arquivos/PRH34/Eduardo-Campos-Franca-dos-Santos_PRH01_UFRJ-IQ_G.pdf Acessado em Julho de 2014

- [16] TAKESHITA, E. V. Adulteração de Gasolina por Adição de Solventes: Análise dos Parâmetros Físico-Químicos. Dissertação de Mestrado -Centro Tecnológico do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2006 Disponível em; https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/89520/226279.pdf?seq uence=1 Acessado em Agosto de 2014
- [17] PEREIRA, A. J. M. Medição em Tempo Real da Densidade em Fermentações Alcoólicas com Sensores 'Inteligentes' de Densidade. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Distrito do Porto – Portugal, 1998
- [18] POSTO SANTA CRISTINA. Site. Disponível em: http://www.postosantacristina.com.br/gasolina-alcool-e-diesel/
- [19] CHONGGING GOLD Mechanical & Electrical Equipment Co., Ltd., Site da empresa. Disponível em: http://www.ecvv.com/company/oilpurifiercq/index.html Acessado em Outubro de 2014
- [20] ADAIME, M. Cromatografia: Fundamentos, Instrumentação e Aplicações. Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria, 2011
- [21] Site Biomedicina Brasil, Métodos cromatográficos. Disponível em: http://www.biomedicinabrasil.com/2012/10/metodos-cromatograficos.html Acessado em Outubro de 2014
- [22] SOUZA, L. M. de et al. Teores de compostos orgânicos em cachaças produzidas na região norte fluminense - Rio de Janeiro. Quím. Nova [online]. 2009, vol.32, n.9, pp. 2304-2309 – 2009
- [23] COLE, R. H. **Time Domain Reflectometry.** Department Of Chemistry, Brown University, Providence, Rodhe Island; 1977
- [24] SADIKU, M. N. O.; Elements Of Electromagnetics. Oxford University Press, 5^a ed., 2010
- [25] STRICKLAND, J. A. Time-Domain Reflectometry Measurements. Tektronix
- [26] CHENAF, D.; AMARA, N. Time Domain Reflectometry For The Characterization Of Diesel Contaminated Soils. Geo-Engineering Centre, Royal Military College of Canada, Ontario, Canada; 2001

- [27] ENGINEERING, Toolbox; Dielectric Constants of Some Common Liquids Disponível em: http://www.engineeringtoolbox.com/liquid-dielectric-constants-d_1263.html Acessado em Julho de 2014
- [28] ANDREWS, J. R. Time Domain Reflectometry (TDR) and Time domain Transmission (TDT) Measurement Fundamentals. Picosecond Pulse Labs, Application Note AN-15, Novembro de 2004
- [29] AKERLOF, G. Dieletric Constants of Some Organic Solvent-Waterv Mixtures at Various Temperatures. The Journal of American Chemical Society, n. 11, vol, 54, Novembro de 1932
- [30] BAO, J. Z., SWICORD, M. L., DAVIS, C. C. Microwave Dielectric Characterization of Binary Mixtures of Water, Methanol and Ethanol. The Journal Chemical Physics, n. 12, vol, 104, Março de 1995
- [31] SAVI, P.; MAIO, I. A.; FERRARIS S. Time-Domain Reflectometry (TDR) Technique for the Estimation of Soil Permittivity. Principles, Application and Assessment in Soil Science, Dr. Burcu E. Ozkaraova Gungor (Ed.), ISBN: 978-953-307-740-6, InTech, 2011
- [32] JONES, S. B.; WRAITH, J. M.; OR, D. Time Domain Reflectometry Measurement Principles and Applications. Hydrol. Process., 16: 141–153, 2002
- [33] SATO, L. M. et al. Desenvolvimento e Avaliação de Sonda de TDR Para o Manejo Racional da Água em Substratos Utilizados na Produção de Mudas Florestais. Revista Ambiente & Água, Na Interedisciplinary Journal of Applied Science: v. 4, n. 1, p. 117-131, 2009
- [34] CHENAF, D.; AMARA, N. Time Domain Reflectometry For The Characterization of Diesel Contaminated Soils. Proceedings – Second International Symposium and Workshop on Time Domain Reflectometry for Innovative Geotechnical Applications, 2001
- [35] STUCHLY, S. S.; BASSEY, C. E. Microwave Coplanar Sensors for Dielectric Measurements. Meas. Sci. Technol. 9, pág. 1324 – 1329, 1998
- [36] BASSEY, C. E.; BARNARD, J. Planar Transmission Lines for Soil Water Measurements. Antennas and Propagation Society International Symposium, 2007
- [37] SANT'ANA, J. A. do V. et al. Desempenho de Sondas de TDR Manufaturadas de Diferentes Comprimentos de Hastes. R. Brasileira de Ci. Solo, 36:1123 – 1129, 2012

- [38] SUN, Z. J.; YOUNG, G. D. A Cost Effective Soil Moisture Instrument Based On Time-Domain Transmission Measurement. Proceedings – Second International Symposium and Workshop on Time Domain Reflectometry for Innovative Geotechnical Applications, 2001, tradução nossa.
- [39] ACCLIMA; Site da fabricante Acclima. TDT Soil Moisture Sensor for Water Savings.
 Disponível em: http://acclima.com/wd/index.php?option=com_content&view=article&id=11&Ite mid=1 Acessado em Outubro de 2014
- [40] VEGETRONIX; Site da fabricante Vegetronix. Disponível em: http://www.vegetronix.com/ Acessado em Abril de 2013
- [41] L.C.Q.Pq., Laboratório de Controle de Qualidade e Pesquisa Ltda; Alcoometria.
 Disponível em: www.lcqpq.com/downloads/alcool-desinfetante.pdf
 Acessado em Agosto de 2014

APÊNDICE A - INSTRUMENTO VIRTUAL PARA ANÁLISE TDR

Neste apêndice é apresentado o VI (*Virtual Instrument*) desenvolvido com o software LabView para captura e análise de dados do reflectômetro.



Figura A1 – Interface do VI utilizado

Pode-se observar os seguintes campos:

- 1. Escolha da porta de comunicação GPIB;
- 2. Botões de comando:
 - a. *Inicializar*: realiza o processo de inicialização do reflectômetro (que também pode ser realizado manualmente),
 - b. *Aquisição*: botão utilizado para capturar a onda em exibição no reflectômetro e armazená-la em um arquivo no formato ".txt",

- c. Calcular. utilizado para calcular e exibir a permissividade elétrica efetiva (ver campo 3);
- Este campo é utilizado para exibição da permissividade elétrica efetiva. O comprimento de sonda é informado pelo usuário, que também indica manualmente o início e o fim da onda refletida através de cursores móveis;
- Tela de visualização da onda capturada (tensão x tempo). Possui dois cursores móveis;
- Mostradores dos cursores T1 e T2, que indicam a posição X e Y de cada um, assim como a variação no eixo X (tempo);
- 6. Funções de memória.

Análise e Simulação pelo Método FDTD de Sondas para Qualificação de Etanol Combustível Utilizando Reflectometria no Domínio do Tempo

Daniel B. R. Rodrigues, Wesley Becari, Henrique E. M. Peres, Fatima S. Correra Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos Escola Politécnica da Universidade de São Paulo São Paulo, Brazil drodrigues@usp.br, wesley@lme.usp.br, hperes@lme.usp.br, fcorrera@lme.usp.br

Resumo— Neste trabalho são investigados sensores para qualificar etanol combustível empregando a técnica da Reflectometria no Domínio do Tempo (*Time-Domain* Reflectometry – TDR). A simulação das sondas é realizada através do método FDTD (*Finite Difference Time-Domain*). Diferentes geometrias de sondas são analisadas, discutindo-se o efeito de variações de seus parâmetros físicos, tais como comprimento e distância entre condutores sobre sua sensibilidade em discriminar níveis de adulteração de etanol por água. Em especial, quatro geometrias de sensor foram simuladas: bifilar reta, microstrip (planar), coaxial e bifilar helicoidal. Todas as geometrias permitiram a qualificação de etanol adulterado com água, sendo que a sonda bifilar helicoidal apresentou o melhor desempenho.

Palavras-chave— Sensores de Micro-ondas, Análise no Domínio do Tempo, TDR, Qualificação de Combustível, Língua Eletrônica, Simulação Eletromagnética.

I. INTRODUÇÃO

Devido à crescente demanda energética global e ao impacto ambiental do uso de combustíveis fósseis, a indústria automobilística vem adotando fontes alternativas e renováveis para produção de combustível como o etanol (álcool etílico) e biodiesel. O etanol, produzido pela fermentação de cana-deaçúcar no Brasil, tornou-se a principal alternativa aos derivados de petróleo, tendo uma produção em torno de 90 bilhões de litros em 2011 [1]. Entretanto, a prática ilícita de adulteração de combustível compromete a qualidade do produto e desencadeia vários problemas aos consumidores: evasão fiscal pela utilização de componentes mais baratos e acessíveis na mistura, levando à concorrência desleal pelo preço reduzido do produto final (e adulterado); e liberação de gases nocivos ao ambiente e ao ser humano. Além disso, o uso de combustível irregular é responsável pela redução da vida útil do motor, uma vez que as misturas adulteradas costumam resultar em instabilidade térmica durante o processo de combustão.

As análises convencionais de combustível são usualmente realizadas em ambiente laboratorial, exigindo equipamentos como analisadores de ponto de fulgor e cromatógrafos [2], dificultando a análise *in situ* e em tempo real. Portanto, a técnica TDR é proposta como um método simples, compacto, não destrutivo e rápido, complementando os métodos tradicionais de análise de adulteração de etanol.

Estudos prévios indicaram resultados promissores ao considerar esta técnica para caracterização de etanol adulterado com água, também conhecido como etanol "molhado" [3]. Estes estudos são complementados neste trabalho através da otimização das geometrias das sondas TDR por simulação eletromagnética pelo método das diferenças finitas no domínio do tempo (FDTD), que propõe a discretização temporal e espacial das equações de Maxwell.

II. A TÉCNICA TDR

A técnica TDR consiste na medição do "eco" de uma onda eletromagnética aplicada em uma linha de transmissão para determinar as características eletromagnéticas do meio em que a linha está imersa. De acordo com a teoria das linhas de transmissão, uma onda eletromagnética incidente é parcial ou completamente refletida dependendo do descasamento entre as impedâncias elétricas tanto do meio de propagação quanto da carga na extremidade da linha.

O fator-chave para análise das misturas de etanol-água utilizando TDR é a velocidade de propagação da onda eletromagnética no meio. Considerando uma sonda TDR como uma linha de transmissão sem perdas e terminada por uma carga descasada, o tempo de reflexão Δt que uma onda eletromagnética leva para se propagar pela linha e voltar ao seu início é dada por (1) [4, 5]:

$$\Delta t = \frac{2L\sqrt{\varepsilon_{eff}}}{c},\tag{1}$$

no qual *L* é o comprimento da sonda, ε_{eff} é a permissividade elétrica efetiva da amostra e *c* é a velocidade da luz no vácuo. Em (1) pode-se observar a relação direta entre $\Delta t \in \sqrt{\varepsilon_{eff}}$, que representa um parâmetro constitutivo do meio. Dessa forma, diferentes proporções de etanol ($\varepsilon_r = 25$) e água ($\varepsilon_r = 80$), que apresentam constantes dielétricas efetivas distintas, refletem-se

no intervalo de tempo entre a emissão do pulso e o retorno ao reflectômetro.

Em (1) também fica expressa a dependência linear de Δt com o comprimento da linha de transmissão *L*. Esse princípio foi explorado neste trabalho para desenvolver sensores capazes de discriminar diferentes misturas de etanol e água. Foi proposto um sensor bifilar helicoidal cujo comprimento efetivo resulta em maiores tempos de reflexão, o que garante maior sensibilidade na medida.

III. METODOLOGIA

A metodologia consistiu na simulação de geometrias escolhidas para o sensor TDR utilizando o *software* EMPro da Keysight, considerando que o sensor está imerso na amostra a ser caracterizada.

As geometrias de sondas simuladas foram: bifilar reta, *microstrip*, coaxial e helicoidal, ilustradas na Fig. 1. Os três primeiros modelos são comumente utilizados em sensores TDR de umidade de solo [7], enquanto o modelo helicoidal proposto neste trabalho consiste em duas hastes paralelas enroladas em forma helicoidal, permitindo maior comprimento efetivo de sonda ao mesmo tempo em que mantém a mesma altura L dos outros modelos de sonda.

Em se tratando de simuladores eletromagnéticos tridimensionais, a plataforma EMPro foi considerada a mais adequada para este caso, apresentando a opção de utilizar o método FDTD para realizar as simulações. Esta característica de modelamento permite uma convergência mais rápida durante simulações de TDR por realizá-las nativamente no domínio do tempo, e não a obtendo através de soluções em frequência.

As formas de onda TDR refletidas foram então comparadas, caracterizando o comportamento do sinal refletido de acordo com a variação da geometria dos sensores. Adicionalmente, o sensor com maior sensibilidade foi analisado quando submetido a diferentes meios de propagação (proporções de etanol e água) [6].

Para simulações TDR, um sinal em degrau é aplicado entre os condutores da sonda. Inicialmente, cada modelo foi simulado utilizando uma sonda denominada "padrão", com um degrau de entrada com tempo de subida igual a 20 ps. Em seguida, conjuntos de simulações foram executados de acordo com a sonda padrão, variando-se cada um dos parâmetros de interesse isoladamente.

Além disso, foram utilizadas malhas de discretização com diferentes tamanhos de células para a simulação de cada modelo de sonda. A geometria bifilar, mais simples entre os modelos apresentados, foi simulada utilizando células de $0.5 \times 0.5 \times 1$ mm. Uma vez que essa sonda é composta por hastes retas de 10 cm, foram utilizadas células com maior comprimento ao longo do eixo longitudinal de forma a otimizar o tempo de simulação. Procedimento análogo foi realizado com a sonda coaxial, simulada com o mesmo tamanho de malha.



Fig. 1. Geometrias de sonda simuladas: (a) bifilar, (b) microstrip, (c) coaxial e (d) helicoidal. Nas simulações, adotou-se como material dos condutores o cobre (cinza escuro), enquanto o meio (ou amostra – indicado em cinza claro) foi considerado um material arbitrário de permissividade elétrica, e, variável. A sonda microstrip possui um material adicional utilizado como substrato.

Para se obter um modelo geométrico discretizado adequado, a sonda *microstrip* foi simulada utilizando uma malha adaptativa composta por diferentes regiões. Enquanto a amostra foi modelada por células de tamanho $1.5 \times 1.5 \times 2.5$ mm, a sonda foi dividida em células de $0.1 \times 0.1 \times 2$ mm (substrato) e $0.1 \times 0.02 \times 2$ mm (entre substrato e trilha), devido à ordem de grandeza das variações de espessura e largura envolvidas. A sonda bifilar helicoidal, devido à sua geometria tridimensional, foi simulada utilizando uma malha com células de $0.5 \times 0.5 \times 0.5$ mm.

Os parâmetros físicos estudados para cada sonda e seus valores padrão são apresentados na Tabela 1.

1	22
---	----

Sensor Bifilar					
Parâmetro	Valor padrão				
Diâmetro da haste D	1,5 mm				
Distância entre hastes d	4 mm				
Diâmetro do meio Dm	40 mm				
Comprimento L	100 mm				
Permissividade elétrica do meio \mathcal{E}_r	25 (etanol)				
Sensor Microstrip					
Parâmetro	Valor padrão				
Largura do condutor (trilha) We	0,6 mm				
Largura do substrato <i>Ws</i>	6 mm				
Espessura do condutor T	0,1 mm				
Espessura do substrato H	1,5 mm				
Diâmetro do meio Dm	40 mm				
Comprimento L	100 mm				
Permissividade elétrica do substrato \mathcal{E}_s	4,6 (fibra FR-4)				
Permissividade elétrica do meio \mathcal{E}_r	25 (etanol)				
Sensor Coas	sial				
Parâmetro	Valor padrão				
Diâmetro do condutor interno Di	2 mm				
Diâmetro do condutor externo Do	18 mm				
Espessura do condutor externo So	2 mm				
Comprimento L	100 mm				
Permissividade elétrica do meio \mathcal{E}_r	25 (etanol)				
Sensor Helicoidal					
Parâmetro	Valor padrão				
Diâmetro das hastes D	1,5 mm				
Distância entre hastes d	6 mm				
Número de anéis n	5				
Diâmetro dos anéis LD	14 mm				
Diâmetro do meio Dm	40 mm				
Comprimento L	100 mm				
Permissividade elétrica do meio \mathcal{E}_r	25 (etanol)				

TABELA I. PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DAS SONDAS PROJETADAS

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os gráficos ilustrando as respostas simuladas TDR para a sonda bifilar podem ser vistos na Fig. 2. Nessa figura a curva em preto representa a resposta da sonda padrão considerando como meio o etanol. As demais curvas correspondem à resposta da sonda quando uma das suas dimensões é variada, mantendo-se as demais como na sonda padrão.

Em relação à forma de onda da sonda padrão, pode-se observar que ao reduzir-se o comprimento L da sonda de 100 mm para 60 mm, o tempo de reflexão sofreu uma redução de aproximadamente 40%. Confirmando a forte dependência entre o tempo de reflexão e o comprimento efetivo da sonda.





Para um diâmetro de haste D igual a 1 mm, menor do que o valor padrão, a onda refletida apresentou um desvio de altura do patamar de tensão. Essa variação ocorreu devido à maior impedância característica da sonda em relação à curva padrão. Similarmente, quanto menor for a distância d entre o centro das hastes, menor será a impedância da linha, fazendo com que o patamar de tensão refletida se reduza. Verifica-se, então que tanto a distância entre hastes quanto o seu diâmetro são parâmetros que interferem na impedância da linha, contudo não afetam diretamente o tempo de reflexão da onda.

Na Fig. 3 são apresentadas as curvas de resposta da sonda *microstrip*, considerando como meio o etanol. O comprimento L da sonda, assim como no caso da geometria bifilar, é responsável por grande variação no tempo de reflexão.



Fig. 3. Resposta do sensor TDR para a sonda microstrip, variando-se independentemente suas dimensões.

Quanto à largura das trilhas condutoras Wc, uma diferença desprezível pode ser vista no tempo de reflexão da onda. Embora os patamares apresentem níveis ligeiramente distintos, sendo menores quanto maior a largura da trilha (menor impedância). Comportamentos semelhantes valem para a espessura da trilha T, a espessura do substrato H e a largura do substrato Ws.

Os resultados para as simulações da sonda coaxial, considerando como meio o etanol, podem ser vistos na Fig. 4. De forma análoga às distâncias envolvidas na sonda bifilar, tanto uma diminuição do diâmetro do condutor interno Di, quanto um aumento no diâmetro do condutor externo Doimplicam em maior distância entre condutores, aumentando a impedância da linha e elevando o nível de tensão refletida. Da mesma forma, a variação na distância L tem o mesmo comportamento daquele visto nos outros modelos: quanto menor o comprimento, menor o tempo de reflexão (representando menor sensibilidade do sensor).



Fig. 4. Resposta do sensor TDR para a sonda coaxial, variando-se independentemente suas dimensões.

Na Fig. 5 as curvas de tensão refletidas para o caso da sonda bifilar helicoidal, considerando como meio o etanol, são apresentadas. O comportamento da distância entre hastes e diâmetro de cada haste, explicado nos casos anteriores, pode ser visto nas curvas azul e vermelha respectivamente (para valores menores do que o padrão).

Quanto à variação do diâmetro das espiras (ou anéis), observa-se que para *LD* menor do que o padrão há menor Δt , pois espiras menores possuem comprimento efetivo de linha menor. Assim tal como o diâmetro das espiras, o número de voltas interfere diretamente no comprimento efetivo da sonda (uma mola com 9 voltas tem maior comprimento efetivo do que uma mola com 5 voltas, ainda que ambas tenham a mesma altura *L*), como pode ser observado na curva lilás. Embora mais espiras signifiquem maior tempo de reflexão, observou-se nas simulações que um número excessivo de espiras pode fazer com que interferências surjam no sinal e dificultem a detecção do momento de reflexão (como as oscilações observadas no final do patamar de tensão). Tal efeito indica que muitas espiras em um certo comprimento *L* tornam-se muito próximas umas das outras, o que favorece o acoplamento eletromagnético entre as diferentes voltas das hastes.

Ou seja, diferente dos modelos anteriores, onde L coincide com o comprimento físico efetivo da linha (ou o tamanho das hastes quando esticadas), uma sonda bifilar helicoidal com um mesmo raio e número de espiras terá um comprimento efetivo muito próximo, independentemente de L. Porém, linhas helicoidais com menor L têm seus anéis mais comprimidos e próximos uns dos outros, podendo apresentar interferências por acoplamento, limitando a altura L mínima da linha neste tipo de topologia.



Fig. 5. Resposta do sensor TDR para a sonda bifilar helicoidal, variando-se independentemente suas dimensões.

A Fig. 6 exibe a comparação entre os diferentes modelos de linhas com *L* igual 100 mm em todos os casos, considerando amostras simuladas com 100% etanol. Pelos motivos já discutidos anteriormente, a sonda bifilar helicoidal apresenta maiores tempos de reflexão (em torno de 8 ns para o etanol no caso da sonda padrão), enquanto a sonda coaxial e a sonda bifilar apresentam resultados semelhantes (com Δt próximos de 4 ns), e a sonda *microstrip* (planar) tem tempo de reflexão menor (2 ns) devido ao substrato que possui permissividade menor do que o meio.



Fig. 6. Comparação entre sondas TDR com comprimento L igual a 100 mm.

Por fim, a Fig. 7 apresenta as curvas simuladas com diferentes proporções de água em etanol para a sonda bifilar helicoidal. Como demonstrado, a sonda bifilar helicoidal possui a maior sensibilidade para variações da permissividade elétrica do meio.



Fig. 7. Análise TDR de diferentes frações de água em etanol para sonda bifilar helicoidal.

É possível observar um aumento no tempo de reflexão para maiores frações de água em etanol. Esse resultado é esperado conforme (1), posto que a água possui maior permissividade elétrica. A medida em que a água é adicionada ao etanol o valor de Δt tende a aumentar, possibilitando à sonda atuar como sensor para qualificação de misturas e adulterações de etanol combustível.

Comportamento similar é verificado nos demais sensores estudados. No entanto, o sensor bifilar helicoidal apresentou maior faixa dinâmica (5,8 ns), comparado com os sensores bifilar reto (aproximadamente. 2,6 ns), *microstrip* (1,2 ns) e coaxial (aproximadamente 2,7 ns), o que sugere maior sensibilidade deste modelo.

V. CONCLUSÃO

A técnica TDR foi proposta como uma metodologia para qualificação de álcool combustível empregando diferentes sondas. Quatro geometrias de sensores TDR foram analisadas quanto à influência de seus parâmetros físicos no tempo de reflexão do pulso por meio de simulações empregando o método FDTD. Os resultados das simulações mostraram que a sonda bifilar helicoidal, proposta nesse trabalho, apresenta tempo de reflexão duas vezes maior do que as sondas com topologias tradicionais, não evidenciando nenhuma distorção considerável devido ao acoplamento eletromagnético entre suas espiras. Diferentes misturas de etanol-água foram analisadas com a sonda bifilar helicoidal, que apresentou faixa dinâmica de tempo de reflexão superior às obtidas com as demais sondas. Dessa forma, a sonda bifilar helicoidal é uma alternativa para a qualificação de combustíveis utilizando um sensor simples, compacto, com rápida resposta e empregando volumes de amostra relativamente pequenos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro a este trabalho. Agradecimentos também à Keysight Technologies pela disponibilização do *software* EMPro.

REFERÊNCIAS

- F.O. Licht, World Ethanol and Biofuels Report, vol. 10, no. 16, pp. 323 April 2012.
- [2] M. P. Pedroso, L. A. F. Godoy, E. C. Ferreira, R. J. Poppi, F. Augusto, "Identification of Gasoline Adulteration Using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Combined to Multivariate Data Processing," Vol. 1201, Issue 2, 8, pp. 176-182, August 2008.
- [3] D. B. R. Rodrigues, W. Becari, H. E. M. Peres, "Ethanol Fuel Analysis by Time-Domain Reflectometry," International Microwave and Optoelectronics Conference – IMOC 2013.
- [4] Y. J. Park, "Short-Ended Coaxial Cylinder Probe Measuring Bulk Dielectric Constant Using TDR," Microwave And Optical Technology Letters / Vol. 51, No. 7, July 2009.
- [5] B. Will, M. Gerding, "Characterization of Dielectric Profiles by Using Microwave Delay Time Measurements," in Microwave Conference, pp.917-920, 2008.
- [6] J.-Z. Bao, M. L. Swicord, and C. C. Davis, "Microwave dielectric characterization of binary mixtures of water, methanol, and ethanol," J. Chem. Phys. 104, 4441, 1996.
- [7] P. A. Ferré, J. H. Knight, D. L. Rudolph, G. Kachanoski, "A Numerically Based Analysis of the Sensivity of Conventional and Alternative Time Domain Reflectometry Probes," Water Resources Research, vol. 36, no. 9, pp. 2461-2468, september 2000.

Progress In Electromagnetics Research Letters, Vol. 61, 105–109, 2016

Analysis of Different Probe Geometries for Ethanol Fuel Qualification Using Time-Domain Reflectometry

Daniel B. R. Rodrigues^{*}, Wesley Becari, Henrique E. M. Peres, and Fatima S. Correra

Abstract—This paper proposes sensors based on the time-domain reflectometry (TDR) technique for qualifying ethanol fuel. Four different probe geometries were proposed: bifilar, microstrip, coaxial, and helical. All probes allowed qualification of ethanol adulterated with water. Helical probe showed the best response. Thus, this proposal contributes to the development of electronic tongues.

1. INTRODUCTION

Ethanol has become an important fuel for the automotive industry in several countries. Alcohol has been considered an alternative to fossil nonrenewable fuels, with a world production of almost 90 billion litters in 2011 [1]. However, the illegal adulteration of automotive fuel can cause two kinds of problems: firstly, there is the pollution resulting from irregular fuel burning. Whereas fuel burning naturally produces toxic gases, the use of adulterated products results in more dangerous pollution, with consequences for the environment and even for human health. Secondly, adulterated fuel leads to reduced engine lifetime. Effects such as detonation may damage the engine pieces and affect its performance. In addition, fuel adulteration impacts countries economy due to tax evasion and unfair competition.

Besides, usual fuel analysis methodologies require relatively complex laboratory equipment, including the use of flash point tester, conductivimeter, and gas chromatograph [2]. Hence, the TDR technique is proposed here as an auxiliary to the analysis, since it is a simple, fast, compact, and non-destructive method for ethanol qualification. Previous studies already showed promising results regarding this technique for characterizing ethanol adulterated with water [3]. We further expand the studies by proposing geometry variations in the probes, aiming at higher sensitivity and performance of the sensors for ethanol fuel analysis.

2. TDR TECHNIQUE

The TDR technique consists in applying electromagnetic wave pulses over a transmission line and measuring its time-dependent response or echo [4,5]. This method is based on transmission-line principles in which a reflection of the incident wave occurs if there is an impedance mismatch between the load and the line characteristic impedance. The main factor that allows analyzing fuel or other medium by TDR is the speed of the electromagnetic signal propagation [5]. Considering a TDR probe as a lossy transmission line, the reflection time Δt that an electromagnetic wave takes to travel forth and back to the beginning of the line is [7]:

$$\Delta t = \frac{2L\sqrt{\varepsilon_{eff}}}{c} \tag{1}$$

Received 19 May 2016, Accepted 9 July 2016, Scheduled 22 July 2016

^{*} Corresponding author: Daniel Bras Rochinha Rodrigues (drodrigues@usp.br).

The authors are with the Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

126

where L is the probe length, ε_{eff} the effective electrical permittivity of the sample, and c the speed of light in vacuum. Equation (1) expresses the direct relationship between time variation Δt and ε_{eff} , which represents a constitutive parameter of the medium [6–8]. Also, the equation presents a linear behavior between Δt and probe length L.

3. METHODOLOGY

The methodology consisted in simulating some probe geometries using the Agilent EMpro software, the fabrication of the probes, and the characterization with different ethanol-water proportions. We designed four different probe geometries: bifilar, coaxial, microstrip, and helical lines, as shown in Fig. 1. The first three kinds of lines are commonly used for soil moisture TDR sensors [9], while the fourth one, the helical (proposed here), consists of two wires twisted in parallel in order to obtain a greater effective length. The helical probe was made of copper wires with diameter of 1.5 mm. The wires were manually coiled around a metallic tube with diameter of 9 mm (the same size of the loop diameter LD).



Figure 1. Simulated probe geometries: bifilar, microstrip line on FR4 substrate, coaxial, and helical, sequentially.

Table 1. Probe geometrical parameters.

Bifilar Sensor		Coaxial Sensor		
Rod diameter D	$1.5\mathrm{mm}$	Inner conductor diameter Di	$1.5\mathrm{mm}$	
Distance between rods d	$1\mathrm{mm}$	Outer conductor diameter Do	$18\mathrm{mm}$	
Length L	$10\mathrm{cm}$	Length L	$10\mathrm{cm}$	
Microstrip Sensor		Helical Sensor		
Conductor width Wc	0.6 mm	Rod diameter D	$1.5\mathrm{mm}$	
Substrate width Ws	$6\mathrm{mm}$	Distance between rods d	$2\mathrm{mm}$	
Conductor thickness T	$0.1\mathrm{mm}$	Number of loops N	5	
Substrate thickness H	$1.5\mathrm{mm}$	Loops diameter LD	$9\mathrm{mm}$	
Length L	$10\mathrm{cm}$	Length L	$10\mathrm{cm}$	

Reflectometer



Figure 2. Experimental setup for ethanol fuel analysis.

The distance between the loops was controlled with help of a paquimeter. As a requirement, all the probes were designed with the same length, fitting the test container. The parameters for each probe are shown in Table 1.

The experimental setup is illustrated in Fig. 2. It employs a reflectometer Tektronix 11801B with a TDR sampling head controlled by a Virtual Instrument developed with LabVIEW from National Instruments. The reflectometer generates a step signal with a rise time of 7 ps and an uncertainty of 0.005 ps. A stainless steel tube with 20 mm diameter and 200 mm length was used as the samples container. The probes were soldered to SMA connectors, which were connected to the reflectometers sampling head by a 50 Ω coaxial cable.

A digital weighing scale was used for preparing the sample. The samples were then prepared in the proportions: 99.5%, 95.4%, 93.95%, 92.5%, 85.7%, 79.45%, 73.54%, 67.88%, 42.51%, and 0% m/m (ethanol/total mass).

4. RESULTS AND DISCUSSION

The TDR response for each topology is illustrated in Fig. 3. The overshoot indicated as probe start corresponds to a mismatch between the SMA connector and the probe itself (the soldering point) and permits to visualize the beginning of the electromagnetic signal traveling. The reflection time is given as the time between the "probe start" and the intersection point of the estimated regression lines fitting the base and the rise sections of each curve.

The microstrip line showed the lower reflection time (less than 2 ns from the start of the probe). This behavior can be explained by the influence of the substrate: FR-4 is a glass fiber with ε_r about 4.6 (less than both water and ethanol). Part of the energy injected in the probe travels along the substrate, while another part goes through the sample around, such that the average travel time decreases due to an effective permittivity.

Both coaxial and bifilar lines were responsible for a reflection time close to 3 ns, which is higher than the microstrip for the same probe length (L = 10 cm). The helical topology presented the highest reflection time among the probes, around 5.5 ns; whereas all of the lines were made with the same

107

Rodrigues et al.



1.5 1 99.5% ethand 0.5 Output (V) 0 -0.5 99.5% ethanol 95.4% ethanol 93.95% ethanol 92.5% ethanol 85.7% ethanol 79.45% ethanol -1 73.54% ethanol 67.88% ethanol 42.51% ethanol 0% ethanol -1.5 0 10 2 4 6 8 12 Time (ns)

Figure 3. TDR response for 99.5% ethanol. Comparison among the probes. The reflection time Δt of the helical probe is indicated to illustrate its determination.

Figure 4. TDR response of helical probe for different water contents in ethanol. The reflection time increases directly with the decreasing of ethanol fraction.



Figure 5. Reflection time for different TDR probes and ethanol-water concentrations.

physical length, the twisted wires for the helical probe were designed in order to achieve a greater effective length.

Figure 4 shows the TDR response for the helical probe. It is possible to visualize the relation between electrical permittivity and reflection time. One can verify that ethanol samples are responsible for faster echoes since its electrical permittivity is lower than water. The curves closer to the 99.5% of ethanol indicate acceptable contents of water in ethanol, according to the Brazilian regulation, while the curves with proportion greater than 92.5% of ethanol represent adulterated samples. Similar curves were acquired for the four different probe geometries. Then, the reflection times were obtained for each probe and each ethanol concentration.

Figure 5 presents the curves of the reflection time vs. ethanol concentration for all probes. Uncertainty was calculated as ± 0.2 ns for the reflection time and $\pm 2 \times 10^{-5}\%$ for ethanol mixtures. The experimental results show that the helical probe has much greater reflection time, which indicates higher dynamic range and precision than any of the other probes. In contrast, the microstrip probe shows

Progress In Electromagnetics Research Letters, Vol. 61, 2016

lower reflection times as consequence of the substrate. Bifilar and coaxial lines presented intermediary response, with similar reflection times for 99.5% ethanol. Fig. 5 also presents well-defined trend lines for all probes in the whole concentration range, showing slightly higher sensitivity for higher concentrations of ethanol. The curve for helical probe presents sensitivity about 0.05 ns/1% in this range, in such way that the proposed methodology is promising. Naturally, improvements must be made to minimize the uncertainties in the range of interest for ethanol fuel qualification (from 92.5% to 95.4%).

5. CONCLUSIONS

The TDR technique is proposed as a methodology for fuel qualification. The technique is investigated by studying variations in the probe geometries. Four different geometries were designed and simulated, including typical geometries and the so-called helical geometry originally proposed here. Prototypes of these probes were fabricated and tested for ethanol with different contents of water. The experimental results showed that the helical topology presented a range of response about 2 to 3 times bigger than the others, without any considerable distortion in the TDR signal for this unusual 3D TDR probe. This characteristic may enable the use of the probe with detection circuits working at lower frequencies.

Another factor worth mentioning is that the probes studied may be applicable not only to fuel qualification, but also to the analysis of different mediums involving variations in their electrical permittivity, making it a contribution to the development of electronic tongues.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

REFERENCES

- 1. Licht, F. O., World Ethanol and Biofuels Report, Vol. 10, No. 16, 323, Apr. 2012.
- Pedroso, M. P., L. A. F. Godoy, E. C. Ferreira, et al., "Identification of gasoline adulteration using comprehensive two-dimensional gas chromatography combined to multivariate data processing," *Journal Chromatography A*, Vol. 1201, 176–182, Aug. 2008.
- Rodrigues, D. B. R., W. Becari, and H. E. M. Peres, "Ethanol fuel analysis by time-domain reflectometry," *International Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC)*, 2013.
- Deparis, N., N. Rolland, and P. A. Rolland, "Monolithic 10 GHz TDR/TDT analyser with novel architecture," *Electronics Letters*, Vol. 43, No. 1, 38–39, Jan. 2007.
- Cataldo, A., L. Tarricone, F. Attivissimo, et al., "A TDR method for real-time monitoring of liquids," *IEEE Trans. on Instrum. and Meas.*, Vol. 56, No. 5, 1616–1625, Oct. 2007.
- Pandey, G., E. T. Thostenson, and D. Heider, "Electric time domain reflectometry sensors for non-invasive structural health monitoring of glass fiber composites," *Progress In Electromagnetics Research*, Vol. 137, 551–564, 2013.
- Cataldo, A., G. Cannazza, E. De Benedetto, and N. Giaquinto, "Experimental validation of a TDRbased system for measuring leak distances in buried metal pipes," *Progress In Electromagnetics Research*, Vol. 132, 71–90, 2012.
- Will, B. and M. Gerding, "Characterization of dielectric profiles by using microwave delay time measurements," *Microwave Conference*, 917–920, 2008.
- Ferré, P. A., J. H. Knight, D. L. Rudolph, et al., "A numerically based analysis of the sensitivity of conventional and alternative time domain reflectometry probes," *Water Resources Research*, Vol. 36, No. 9, 2461–2468, Sep. 2000.

109

Ethanol Fuel Analysis Using Artificial Neural Networks

Daniel B. R. Rodrigues, Wesley Becari, Alexandre L. Neto, Péricles F. N. de Oliveira, William E. da Silva, Henrique E. M. Peres

> Department of Electronic System Engineering Polytechnic School of the University of São Paulo São Paulo, Brazil

drodrigues@usp.br, wesley@lme.usp.br, hperes@lme.usp.br

Abstract- Brazil is a country with a high production of automotive fuel, producing almost 29 billion liters of ethanol in 2014. However, the illegal adulteration of automotive fuel can cause numerous problems: there is the pollution resulting from irregular fuel (burning of adulterated products results in more dangerous pollution); there are health issues (methanol used to adulterate ethanol can cause death in sufficiently large doses) [1]; there are mechanical problems (adulterated fuel conduces to reduced engine lifetime); and also economic issues (tax evasion and unfair competition are consequences of adulteration with cheaper and illegal substances). Besides, usual ways of fuel analysis require relatively complex laboratory methodologies and equipment [2]. Hence, this work proposes a classification methodology of ethanol fuel using an Artificial Neural Network (ANN) algorithm embedded in a microcontroller, using the data from four sensors, and testing it with water-adulterated ethanol. For analysis, the ANN utilizes a Multilayer Perceptron (MLP) model trained with backpropagation for qualifying ethanol based on four different sensing methods: time-domain reflectometry (TDR), conductivity measurement, infrared absorbance (based on spectroscopy studies) [3] [4], and density measurements (obtained from a pressure sensor). In contrast to the current fuel qualification methods using chemical-analytical techniques, in this work we use a unique set of electrical sensors for the analysis, contributing to the portability of the system proposed. Sixteen samples of ethanol adulterated with various proportions of water were prepared. Nine of them were used for training the ANN (to classify samples between "approved" or "reproved"), while the other ones were used for validation of the system.

The results have shown that the system was able to detect a variation of 2 % (volume/volume %) of water in the ethanol samples. Therefore, the proposed methodology can classify ethanol fuel adulteration and can be useful for *in situ* ethanol fuel qualification.

Keywords-Ethanol Fuel, Artificial Neural Network, Time-Domain Reflectometry.

REFERENCES

- B. Megarbane; S. W. Borron; F. J. Baud, "Intensive Care Medicine", 2005, 31, p.189-195
- [2] N. K. L. Wiziack, "Desenvolvimento de Sistemas Multissensoriais Híbridos, Língua e Narizes Eletrônicos Para a Avaliação de Combustiveis, Doctorate thesis – Department of Electronic Systems Engineering of Polytechnic School of University of São Paulo, São Paulo – SP, 2010
- [3] I. P. Chagas, "Desenvolvimento De Um Fotômetro Portátil NIR Para Determinação Do Teor De Água No Álcool Combustivel E Do Teor De Etanol Na Gasolina", Doctorate thesis – Chemistry Institute of State University of Campinas, Campinas – SP, 2006
- [4] E. C. L do Nascimento. "Um Fotômetro Microcontrolado LED-NIR Portátil e de Baixo Custo para Análise Screening de Gasolinas Tipo C", Doctorate thesis – Center of Exact and Natural Sciences of Chemistry Department, Federal University of Paraíba, João Pessoa - PB, 2008

ANEXO D – TRABALHO PUBLICADO – IMOC 2013

ETHANOL FUEL ANALYSIS BY TIME-DOMAIN REFLECTOMETRY

Daniel B. R. Rodrigues, Henrique E. M. Peres, Wesley Becari Laboratório de Microeletrônica Escola Politécnica da USP São Paulo, Brazil

daniel.rochinha@yahoo.com.br, hperes@lme.usp.br, wesley@lme.usp.br

Abstract— The technique of Time Domain Reflectometry (TDR) is applied for qualifying ethanol adulterated with water and *i* or methanol. We used the commercial TDR model VG400, which was originally developed for determining soil moisture, making this study an original approach for qualifying fuels. Several samples of alcohol with the addition of its main contaminants (water and methanol) were prepared and measured with the TDR sensor. The results indicate good response linearity, showing the TDR technique is a promising technique for fuel qualification.

Keywords—Time-Domain Reflectometry, TDR, Fuel Qualification

I. INTRODUCTION

There are numerous problems caused by illegal adulteration of automotive fuel commercialized in Brazil. First, adulterated fuel results in reduced engine lifetime. In extreme cases, the socalled "engine knocking" or "detonation" can occur, when the combustion process loses its synchrony [1]. This effect can make some of the engine parts (such as the piston) bum completely, rendering them useless.

Another problem involves the pollution resulting from "bad" fuel burning. The production of toxic gases is unavoidable in fuel combustion, but the use of adulterated products results in far more dangerous pollution. Methanol, used to adulterate ethanol, can cause permanent blindness or even death in sufficiently large doses.

The country national economy also suffers due to adulterated fuels. One of the main reasons why occurs is the different amount of tax revenue (illegal compounds are cheaper). Tax evasion results in the creation of unfair competition and irregular tax payment.

Usual fuel analyses often involve the use of large and expensive equipment and require destructive chemical methods. This work introduces studies of the TDR (Time-Domain Reflectometry) technique as an auxiliary to the analysis, proposing a fast, simple, compact and non-destructive method for alcohol qualification. Being a widely known method in telecommunications, with "cable-tester", and in geotechnical studies, the relation between the TDR technique and the electrical permittivity of the medium under analysis might indicate it for fuel qualification.

II. TDR TECHNIQUE

This technique consists in the application of electromagnetic wave pulses between two parallel conductive tracks and observing its time-dependent response [2]. Its operation is based on transmission-lines principles in which, by impedance mismatching between load and the line characteristic impedance, there is partial or total reflection of the incident wave. The key factor that allows the analysis of fuel, as well as soil, by TDR is the electromagnetic signal propagation speed v_p [3]:

$$v_p = c/(\varepsilon_r \mu_r)^{1/2}$$
(1)

In equation (1), the effect of the conductivity of the medium was ignored, c is the vacuum propagation speed of light, ε_r is the relative permittivity of the medium (or dielectric constant) and μ_r is the relative magnetic permeability of the medium.

It is worth mentioning that the permeability is considered the same for the mediums involved in this study and, as a result, the wave propagation speed can be said to depend mainly on the permittivity.

In a TDR probe with constant length L, the variation time Δt that a wave takes to travel and reflect back to the origin of the line should be:

$$\Delta t = [2L(\varepsilon_{\rm r}\mu_{\rm r})^{1/2}]/c \tag{2}$$

This expression (2) shows the direct relationship between the time variation and the electric permittivity of the medium.

There is a relationship between the permittivity of a sample of soil and its moisture because there is a large contrast between the involved permittivities (the permittivity of water is typically 20 times as high as that of any other component of a clean soil) [4]. The same can be considered for alcohol fuel, in which the water relative permittivity is 80 whereas it is 24.3 for ethanol and 33.1 for methanol [5].

III. METHODOLOGY

The experimental setup used in the study (shown in Figure 1) consisted of a moisture TDR sensor model VG400 from Vegetronix (see Table 1), a symmetric power supply E3631A (Agilent), and a digital multimeter 34401A (Agilent) for monitoring VG400 output. As indicated by the manufacturer, this sensor doesn't need any *internal* calibration to work [6], thus, the output depends only on the medium surrounding the probe (the samples) and the supply voltage (stipulated at 5V for convenience). Also, the sensor have an output of 3V for completely wet mediums.

TABLE I. TDR REFLECTOMETER SPECIFICATIONS - VG400 SERIES [6]

TDR VG400 Sensor				
Power Consumption	<800µА			
Supply Voltage	3,3 a 20 VDC			
Power on to Output stable	400ms			
Output Impedance	100kΩ			
Operational Temperature	-40 a 80 °C			
Output	0 a 3 VDC			
Probe length	10cm			

A stainless steel tube of approximately 20 cm in height and 1.8 cm in diameter was constructed to serve as a container for the fuel samples and it was electrically grounded to the power supply to avoid external interferences. Fig. 1 shows the experimental setup.



Fig. 1. Experimental setup

For sample preparation, an alcoholmeter (type floating densimeter, from INCOTERM) graduated in °GL (Gay-Lussac) and a digital weighing scale mod. MARTE AL500 were used. For handling the compounds, mainly methanol, we used a chemical bench with exhaust fume hood, gloves, a burette beaker, and syringes.

Ethanol/water samples were prepared from a 97.5° GL ethanol (analytical grade, from Synth). The other samples (up to 70° GL) were prepared by gradually adding distilled deionized water and by monitoring the mixture through the alcoholmeter. To avoid possible errors caused by temperature

Samples with methanol were prepared with the aid of the digital weighing scale. Initially measuring the mass of ethanol, water and methanol were added in their proper mass proportions to complete the total mass of the sample (stipulated at 50g), as indicated in the graph of Fig. 4. The stabilized temperature was 25°C for all measurements.

All the samples were inserted into the container through a burette of ± 0.05 ml of uncertainty and with 50 ml capacity. The study of the sensor immersion was made from the empty tube, gradually adding 2 ml of liquid (via burette) to obtain new samples. In the tests, the sensor output was measured 10 times for each sample, and it was removed and immersed again in the sample between each reading.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 2 illustrates the study of TDR sensor immersion. From the volume of 30ml, the sensor starts to be influenced by the samples, whereas, for smaller volumes, its output is constant (influenced only by the air in the tube and its wall). A good linearity of the relationship between the immersion of the sensor and its output (correlation coefficients R^2 are shown in the graph) can be observed. Its sensitivity is demonstrated by the slope of the curves, which corresponds to approximately 8mm for each 2ml of immersion.

The voltage difference between the situations "100% water" and "100% ethanol," becomes even more evident as the sensor is immersed in the sample, limited only by saturation (3V). Based on this graph, the volume of 48ml was chosen for the studies of alcohol mixtures with water and methanol. In this volume, there is a variation of the sensor output V between 2.05 (100% ethanol) to 2.50 V (100% water).



Fig. 2. TDR VG400 immersion analysis

The study of water-adulterated ethanol samples is presented in Fig. 3. Concentrations in °GL (alcohol volume/total volume) were converted to °INPM (alcohol mass/total mass) by using alcoholmetry concepts [7]. From Fig. 3, we verify the response of the TDR sensor about -7.4 mV/°INPM, with a nearly linearity ($R^2 \approx 0.963$).



Fig. 3. TDR Response for Ethanol/water mixtures

Fig. 4 shows the study considering the adulteration of pure ethanol by methanol and ethanol, methanol and 20% water. Whereas ethanol/methanol mixtures have approximately linear response (~2.3mV/methanol %), the addition of water appears to have less linearity, and higher output voltages, suggesting an "offset" of the line for higher output values of output.

This also strengthens the relationship between the permittivity of the medium with the TDR sensor output, and for a small variation of the permittivity (between pure and methanol-adulterated ethanol samples). There is a small increase in the sensor output, but with a great permittivity variation (from absolute ethanol to water addition) there is a larger variation in the output voltage of the probe.



Fig. 4. TDR response for ethanol/water/methanol mixtures

V. CONCLUSION

The purpose of this study was to characterize the TDR VG400 sensor for qualifying ethanol fuel adulteration with water and/or methanol..

For water-only adulteration, we verified a sensitivity of -7.4 mV / °INPM. For samples with added methanol, the sensitivity obtained is about 2.3mV/(methanol %) with an offset of about +0.15 V at the output, by the introdution of 20% water. In general, the variation of the output voltage (by the order of hundreds of millivolts) can be considered adequate for characterizing the fuel when the repeatability of the sensor is taken into account (represented by the order of errors shown in the graph). Other attractive characteristics of TDR technique are: simple mounting; ability to work in different tank geometries; intrinsically safe operation; reusable sensor; no sensor drift or poisoning; and non-destructive analysis.

It is also worth mentioning that the commercial sensor used for this study was designed to qualify soil moisture. The development of a sensor dedicated to the analysis of fuel is believed to optimize the results from this work, making it a new approach to fuel qualification.

REFERENCES

 OFICINA BRASIL, site. "Nesta Matéria Desvendaremos O Mistério da Batida de Pinos"

Available in: http://www.oficinabrasil.com.br/index.php/reportagenstecnicas/2472-nesta-materia-desvendaremos-o-misterio-da-batida-depino-dos-motores Accessed in April 2013

- [2] COLE, Robert H.; "Time Domain Reflectometry"; Department Of Chemistry, Brown University, Providence, Rodhe Island; 1977
- [3] SADIKU, Matthew N.O.; "Elements Of Electromagnetics", Oxford University Press, 5^a ed., 2010
- [4] CHENAF, Djauida; Amara, Nabil; "Time Domain Reflectometry For The Characterization Of Diesel Contaminated Soils", Geo-Engineering Centre, Royal Military College of Canada, Ontario, Canada; 2001
- [5] ENGINEERING, Toolbox; "Dielectric Constants of Some Common Liquids" Available in: <u>http://www.engineeringtoolbox.com/liquiddielectric-constants-d_1263.html</u> Acessed in April 2013
- [6] VEGETRONIX; VG400 manufacturer site. Available in: <u>http://www.vegetronix.com/Products/VG400/Soil-Moisture-Probe-FAQ.phtml</u> (see question 9 for calibration matters). Acessed in April 2013
- [7] L.C.Q.PQ., Laboratório de Controle de Qualidade e Pesquisa Ltda; "Alcoometria".
 - Available in: www.lcqpq.com/downloads/alcool-desinfetante.pdf Acessed in April 2013
- [8] NETO, Alexandre Liondas; Rodrigues, Daniel B. R.; Oliveira, Péricles N. F. de; Silva, William Euclides da; "Qualificação de Combustíveis Líquidos por Método Eletrônico Utilizando Redes Neurais Artificiais" Fac-Fito, Osasco, 2012