

Dehon Charles Regis Nogueira

*Avaliação da qualidade da gasolina através
de medidas elétricas*

Fortaleza – CE

Janeiro / 2003

Copyright 2003 Dehon Charles Regis Nogueira.

Este documento é distribuído nos termos da licença descrita no arquivo LICENCA que o
acompanha.

Dehon Charles Regis Nogueira

*Avaliação da qualidade da gasolina através
de medidas elétricas*

Dissertação apresentada à Coordenação do
Mestrado em Engenharia e Ciência de Mate-
riais da Universidade Federal do Ceará para
a obtenção do título de Mestre em Engenha-
ria e Ciência de Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra

MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CENTRO DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza – CE

Janeiro / 2003

Dissertação de Mestrado sob o título “*Avaliação da qualidade da gasolina através de medidas elétricas*”, defendida por Dehon Charles Regis Nogueira e aprovada em 17 de janeiro de 2003, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra
Departamento de Física - UFC
Orientador

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu
Departamento de Engenharia Mecânica - UFC

Prof. Dr. Edval José Pinheiro Santos
Departamento de Eletrônica e Sistemas - UFPE

*Dedico esta dissertação a meus pais,
cujo exemplo de honestidade e trabalho
tem sido um norteador para a minha vida,
e para minha esposa, que tem
me dado apoio nos momentos mais difíceis
e mostrado a simplicidade de ter esperança.*

Agradecimentos

Dedico meus sinceros agradecimentos para:

- o professor doutor Antônio Sérgio Bezerra Sombra, pela orientação e incentivo;
- a equipe do Laboratório de Óptica Não-Linear e Ciência de Materiais do Departamento de Física da UFC, em especial aos colegas doutorandos Rinaldo e Silva de Oliveira e Ana Fabíola Leite Almeida, pela ajuda em diversos momentos;
- o coordenador do curso de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, professor doutor Lindberg Lima Gonçalves, pelo apoio sempre manifestado;
- o professor doutor Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, pela oportunidade de juntar-me à equipe da ANP e à professora doutora Mônica Cavalcante Sá de Abreu pela ajuda, entre outras coisas, na obtenção de amostras;
- o professor doutor Hosiberto Batista de Sant’Ana, pelo auxílio nos tópicos referentes à Engenharia de Petróleo;
- a minha esposa Júlia, pela revisão deste trabalho;
- a Agência Nacional de Petróleo, pela oportunidade de realização deste trabalho;
- o Departamento de Eletrônica e Sistemas da UFPe, nas pessoas do professor doutor Edval J. P. Santos e do mestrando Victor Miranda da Silva, pela recepção e auxílio durante minha estada em Recife;
- o Laboratório de Lubrificantes e Combustíveis da UFC, nas pessoas de Stélio Menezes Rola Jr. e Sandra Lidianne Mota da Silva, pelas amostras fornecidas e pelo auxílio em diversos momentos de dúvida;
- a Lubnor, na pessoa do engenheiro Paulo de Almeida Luz, pelas amostras de combustível fornecidas;
- todos os colegas do Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais da UFC.

*“A atividade da engenharia, enquanto permanecer atividade,
pode levar a criatividade do homem a seu grau máximo;
mas, assim que o construtor pára de construir e se entrincheira
nas coisas que fez, as energias criativas se congelam,
e o palácio se transforma em tumba.”*

Marshall Berman

Resumo

Neste trabalho foram realizadas medidas de constante dielétrica e perda, através da técnica de espectroscopia de impedância, e do parâmetro de transmissão, pela técnica de espectroscopia de microondas, de várias amostras de gasolina C – que possui álcool etílico em sua composição, ao contrário da gasolina A que é isenta de álcool – e de outros líquidos, utilizando uma célula de combustível. Foram coletadas 3 amostras de gasolina C de 5 postos de combustível situados no município de Fortaleza. Entre cada uma das três coletas, houve um período aproximado de 2 meses. A partir dos dados obtidos pelos dois métodos citados, foram elaboradas curvas de atenuação. Além das amostras dos postos locais, também foram estudadas algumas outras provenientes do Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFC, o LCL. Cada uma dessas amostras possui um laudo, o qual descreve suas especificações segundo diversos parâmetros normatizados, cujos resultados foram comparados com o que foi observado através das técnicas de medidas elétricas. Realizou-se, ainda, o estudo de 3 misturas de líquidos: gasolina C com álcool etílico hidratado, gasolina C com solvente aguarrás e álcool etílico com água destilada. O comportamento das propriedades elétricas dessas misturas foi analisado e comparado com modelos teóricos existentes na literatura. Além da gasolina C, os seguintes derivados de petróleo também tiveram suas propriedades elétricas analisadas: uma amostra de óleo diesel, duas amostras de marcas diferentes de querosene, uma de solvente comercial, uma de gasolina tipo A e uma amostra de aguarrás.

Abstract

This dissertation describes the measurements of the dielectric constant and loss by impedance spectroscopy technique and the transmission parameter by the microwave spectroscopy technique using some samples of C gasoline, which has ethanol in its composition, and other liquids using a fuel cell. Three samples of C gasoline were collected in 5 gas stations placed in Fortaleza City. There was a period of two months between each collection. Attenuation curves were set with the information obtained by the two methods described before. Samples obtained by the UFC Fuels and Lubricants Laboratory, LCL, were also studied. Each of these samples had a certificate describing its specifications according to many normative parameters, which results were compared to the information observed using the electrical measurement techniques. There was also the analysis of three liquid mixtures: C gasoline with hydrated ethylic alcohol, C gasoline with *aguarrás* solvent and ethylic alcohol with distilled water. The behavior of the electrical properties of these mixtures was analyzed and compared to theoretical existent models in the literature. Other petroleum derivatives had their electrical properties analyzed: a sample of diesel, two different commercial samples of kerosene, one of commercial solvent, a sample of A gasoline, that has no alcohol in its composition, and an *aguarrás* sample.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Introdução	p. 15
1 Revisão da Literatura	p. 18
1.1 Dielétricos	p. 18
1.1.1 Constante Dielétrica e Perda	p. 18
1.1.2 Polarização	p. 21
1.1.2.1 Definição	p. 21
1.1.2.2 Visão Macroscópica	p. 22
1.1.2.3 Visão Microscópica	p. 25
1.1.3 Equações de Campo de Maxwell	p. 28
1.1.4 Ondas Eletromagnéticas no Espaço Ilimitado	p. 30
1.1.5 Atenuação	p. 33
1.1.6 Modelo de Relaxação de Debye	p. 34
1.1.7 Misturas de Dielétricos	p. 37
1.2 Medidas em Microondas	p. 40
1.2.1 Análise por Microondas	p. 40
1.2.2 Magnitude e Fase	p. 41
1.2.3 Analogia entre o Espectro Visível e RF	p. 41
1.2.4 Linhas de Transmissão	p. 41

1.2.5	Eficiência na Transferência de Potência	p. 42
1.2.6	Linhas de Transmissão Terminadas com Z_0	p. 42
1.2.7	Linhas de Transmissão em Curto ou em Aberto	p. 43
1.2.8	Parâmetros de Reflexão	p. 43
1.2.9	Parâmetros de Transmissão	p. 44
1.2.10	Parâmetros S	p. 44
1.3	Gasolina	p. 47
1.3.1	Histórico	p. 47
1.3.2	Petróleo	p. 48
1.3.3	Os Hidrocarbonetos da Gasolina	p. 48
1.3.3.1	Hidrocarbonetos Saturados	p. 49
1.3.3.2	Hidrocarbonetos Insaturados	p. 50
1.3.4	Os não-hidrocarbonetos	p. 53
1.3.4.1	Sulfurados	p. 53
1.3.4.2	Nitrogenados	p. 54
1.3.4.3	Oxigenados	p. 54
1.3.5	Processos de Refino	p. 54
1.3.6	Ensaio Normalizados	p. 55
1.3.7	Aspectos de saúde e meio-ambiente na utilização da gasolina . .	p. 58
2	Metodologia	p. 60
2.1	Espectro Eletromagnético	p. 60
2.2	Espectroscopia Dielétrica	p. 61
2.3	Materiais e Métodos	p. 62
3	Resultados e Discussões	p. 69
3.1	Introdução	p. 69

3.2	Gasolinas A e C	p. 70
3.3	Misturas	p. 72
3.3.1	Gasolina C x Álcool Etílico	p. 72
3.3.2	Gasolina C x Aguarrás	p. 75
3.3.3	Álcool Etílico x Água	p. 77
3.4	Medidas de Atenuação	p. 77
3.5	Posto 1	p. 82
3.6	Posto 3	p. 85
3.7	Posto 5	p. 87
3.8	Posto 6	p. 87
3.9	Posto 10	p. 89
3.10	Amostras do LCL-UFC	p. 90
3.11	Outras Substâncias	p. 95
Conclusões		p. 101
	Perspectiva de Trabalhos Futuros	p. 103
Referências		p. 105
Anexo		p. 108
	Anexo A - Portaria Nº 309 / ANP	p. 108
	Anexo B - Certificado de Qualidade 29281 - COPENE	p. 113

Lista de Figuras

1	Relação Tensão-Corrente num Capacitor Ideal	p. 19
2	Capacitor Contendo Dielétrico com Perda	p. 20
3	Representação Esquemática da Polarização Dielétrica	p. 23
4	Momento de Dipolo Elétrico $\mu = Q\mathbf{d}$	p. 25
5	Mecanismos de Polarização	p. 27
6	Constante dielétrica, fator de perda, e condutividade de um espectro de relaxação simples na forma normalizada	p. 35
7	Diagrama Cole-Cole de κ^*	p. 36
8	Estruturas equivalentes para dielétricos com conectividades (a) 1-3 e (b) 2-2	p. 39
9	Curvas de (ϵ_m/ϵ_2) versus V_f – Relações de mistura para $\epsilon_2/\epsilon_1 = 10$: curva A, equação 1.92 (fases em série); curva B, equação 1.87 (Maxwell); curva C, equação 1.95 (Lichtenecker); curva D, equação 1.90 (fases em paralelo)	p. 40
10	Reflexão em um dispositivo de uma porta	p. 45
11	Dispositivo de duas portas	p. 46
12	Isooctano	p. 49
13	Ciclohexano	p. 50
14	2-Metil-Buteno	p. 50
15	Benzeno	p. 52
16	Tolueno	p. 52
17	Naftaleno	p. 53
18	Espectro Eletromagnético	p. 60
19	Célula de Combustível - Representação Esquemática	p. 63

20	HP4194A - Vista Frontal	p. 64
21	Agilent 8714ET - Vista Frontal	p. 67
22	Gasolinas A e C: Permissividade	p. 70
23	Gasolinas A e C: Transmissão	p. 71
24	Permissividade da Mistura: Gasolina C x Álcool	p. 72
25	Transmissão na Mistura: Gasolina C x Álcool	p. 73
26	Modelos de Misturas de Dielétricos: Gasolina C x Álcool	p. 74
27	Permissividade da Mistura: Gasolina C x Aguarrás	p. 75
28	Transmissão na Mistura: Gasolina C x Aguarrás – Medida realizada com célula de 24,9 cm de comprimento	p. 76
29	Permissividade da Mistura: Álcool Etílico x Água Destilada	p. 78
30	Atenuação: Amostra 4773 LCL	p. 79
31	Posto 3 Coleta 1 – Atenuação	p. 80
32	Posto 3 Coleta 2 – Atenuação	p. 81
33	Posto 3 Coleta 3 – Atenuação	p. 82
34	Posto 1 – Permissividade	p. 83
35	Posto 1 – Parâmetro de Transmissão	p. 84
36	Posto 1 Coleta 1 – Permissividade	p. 84
37	Posto 3 – Permissividade	p. 85
38	Posto 3 – Parâmetro de Transmissão	p. 86
39	Posto 5 – Permissividade	p. 88
40	Posto 5 – Parâmetro de Transmissão	p. 89
41	Posto 6 – Permissividade	p. 90
42	Posto 6 – Parâmetro de Transmissão	p. 92
43	Posto 10 – Permissividade	p. 93
44	Posto 10 – Parâmetro de Transmissão	p. 93

45	Permissividade das amostras do LCL	p. 94
46	Transmissão nas amostras do LCL	p. 94
47	Permissividade: Gasolina A, Aguarrás, Querosene A, Querosene B, Sol- vente Comercial e Óleo Diesel	p. 96
48	Capacitância Medida em 1 MHz x Permissividade da Literatura	p. 97
49	Permissividade: Água Destilada, Álcool Etílico, Álcool Metílico e Acetona	p. 98
50	Transmissão: Álcool Etílico, Gasolina C e Gasolina A	p. 99
51	Atenuação: Gasolina A, Gasolina C, Mistura Gasolina A x Álcool 50%, Álcool Etílico Hidratado	p. 100
52	Tabela de Especificação	p. 112
53	Certificado de Qualidade de Gasolina A - Nº 29281 COPENE	p. 114

Lista de Tabelas

1	Permissividade e Transmissão: Gasolinas A e C	p. 71
2	Permissividade e Transmissão: Gasolina C x Etanol	p. 73
3	Permissividade e Transmissão: Gasolina C x Aguarrás – Célula de 24,9 cm	p. 77
4	Posto 3 – Atenuação	p. 81
5	Amostras LCL	p. 91
6	Permissividade: Gasolina A, Aguarrás, Querosene A, Querosene B, Sol- vente Comercial e Óleo Diesel	p. 97
7	Água, Acetona e Etanol: Valores Experimentais e Valores Obtidos da Literatura	p. 99
8	Atenuação [dB]: Gasolina A, Gasolina C, Mistura Gasolina A x Álcool Etílico Hidratado 50%, Álcool Etílico Hidratado	p. 100

Introdução

Nos últimos anos aconteceram grandes alterações nas concepções adotadas quanto ao setor petrolífero. Ocorreu a quebra do monopólio da Petrobrás, foi criada uma agência reguladora para o setor e houve diversas alterações nas políticas até então adotadas.

Essas alterações tiveram que levar em conta as diversas mudanças ocorridas no cenário mundial e problemas relativamente novos – ou que tornaram-se mais urgentes devido à opinião pública e à grande competitividade de nossos tempos. Entre os temas que passaram a ter grande destaque, temos a questão da qualidade.

Em qualquer setor industrial, a qualidade é um dos fatores primordiais para assegurar a permanência de uma empresa dentro de certos parâmetros que permitam competir, com alguma chance de êxito, num mercado com disputas cada vez mais acirradas. A busca pela qualidade deve permear toda a cadeia produtiva, tendo que haver um controle dos processos utilizados e dos produtos industriais. No caso do setor petrolífero, onde a livre concorrência não é uma realidade, a Agência Nacional de Petróleo desempenha um importante papel no controle da qualidade.

Na área mais específica do refino de petróleo, é fundamental garantir a qualidade dos produtos com custos compatíveis com os padrões internacionais. Para que isso seja possível, o parque industrial do Brasil deverá passar por diversas reformas e modernizações – o que já começa a ocorrer. Contudo, garantir qualidade apenas na indústria não é suficiente para assegurar a satisfação do consumidor. Ter certeza de que o produto manterá suas especificações, tanto no transporte quanto na distribuição, é fundamental para que o setor desfrute de credibilidade junto à sociedade. Além dos aspectos comerciais e da preocupação com o consumidor, a ANP e o governo federal têm ainda outro grande interesse no que concerne à qualidade de combustíveis: evitar evasão fiscal. Quando um combustível é adulterado, um componente de menor valor comercial e, muitas vezes, livre de taxa é adicionado ao produto principal. Com essa prática, o estado é lesado em seus interesses fiscais.

Assim sendo, a análise dos combustíveis nos pontos de distribuição assume um papel crucial na busca pela qualidade, no controle fiscal e na satisfação do cliente. Várias são as

metodologias utilizadas no controle da qualidade, e diversas são as estratégias adotadas. A Agência Nacional de Petróleo tem feito diversos esforços nesse sentido, inclusive com a criação no Ceará – mais especificamente na Universidade Federal do Ceará – de um laboratório voltado exclusivamente para a análise de combustíveis e lubrificantes: o Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes – LCL, vinculado à Faculdade de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da UFC.

Os métodos utilizados pelo laboratório de combustíveis local baseiam-se nos testes normatizados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT – e pela *American Society for Testing and Materials* – ASTM. Essas análises levam em conta características como aspecto do combustível, sua cor, o teor alcoólico, faixas de destilação, quantidade de resíduo, octanagem e teor de componentes controlados – como o benzeno, o enxofre e os aromáticos. Esses testes são importantes porque indicam se o combustível em questão tem suas propriedades dentro de certos valores pré-estabelecidos pela legislação vigente.

Apesar da qualidade das análises realizadas por esses métodos, que são amplamente difundidos, existe uma séria limitação quanto a sua aplicação: as amostras têm que ser recolhidas nos postos e levadas para o laboratório, o que ocasiona perda de tempo e poderia, em diversos casos, ser evitado.

O objetivo deste trabalho é exatamente auxiliar no desenvolvimento de uma metodologia que possa atuar especificamente na análise do combustível *in loco*, proporcionando uma triagem preliminar das amostras que mereçam uma análise mais detalhada em laboratório, separando-as de outras que não apresentem indícios de adulteração ou contaminação.

A quantidade de contaminantes existente nas amostras – tais como o volume de solventes ou de água, por exemplo – normalmente é elevada; para que haja vantagens econômicas para os fraudadores, é necessário que o teor dessas outras substâncias seja bastante considerável. Assim, técnicas que apresentem bons níveis de sensibilidade poderiam detectar facilmente qualquer adulteração.

Nesse contexto, a análise através de medidas elétricas pode ser uma ferramenta bastante útil na verificação preliminar de amostras de combustível. As propriedades elétricas da gasolina tipo C – que possui teor alcoólico acima de 20% em volume – são muito diferentes daquelas apresentadas tanto por solventes quanto pela água. Assim sendo, a adição de quaisquer destes contaminantes poderia ser facilmente detectada através da análise de algumas dessas propriedades.

Este trabalho concentrou-se na análise de amostras de gasolina provenientes de di-

versas fontes, tais como postos locais e o Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFC, e na comparação dessas amostras com outros líquidos, como solventes, aguarrás, óleo diesel, água, álcool etílico, acetona, metanol, etc. As técnicas utilizadas foram as espectroscopias nas faixas de rádio-freqüência – RF – e de microondas.

Para as freqüências mais baixas – na faixa de RF –, foram analisadas as constantes dielétricas e o fator de perda de cada amostra – sendo que para algumas delas foram feitas também medidas de ganho e fase. Na faixa de microondas, foram realizados ensaios para a medição do parâmetro de transmissão. Esses ensaios fornecem subsídios para a análise da atenuação imposta pelo material.

A sensibilidade desses métodos parece indicar que sua utilização para uma análise preliminar da qualidade de combustíveis é bastante viável, tornando possível a verificação em campo das amostras coletadas diretamente nos postos. Esse procedimento levaria a uma maior velocidade de resposta dos meios de fiscalização na maioria das tentativas de fraude e proporcionaria uma diminuição da carga de utilização dos laboratórios, que empregam as metodologias ditas “tradicionais”, acarretando uma diminuição nos custos totais envolvidos.

1 *Revisão da Literatura*

1.1 Dielétricos

Dielétricos, ou isolantes, caracterizam-se por opor considerável resistência à passagem de corrente elétrica se comparados aos chamados materiais condutores. Esse comportamento tem seus fundamentos em propriedades físicas dessa família de materiais.

Um material dielétrico é um isolante elétrico (não-metálico) e exibe ou pode exibir uma estrutura de dipolo elétrico; ou seja, há uma separação de entidades eletricamente carregadas positiva e negativamente em um nível atômico ou molecular. Como resultado da interação entre os dipolos com campos elétricos, materiais dielétricos são utilizados em capacitores (CALLISTER JR, 1997).

1.1.1 Constante Dielétrica e Perda

Um capacitor conectado a uma fonte de tensão senoidal

$$V = V_0 e^{j\omega t} \quad (1.1)$$

de frequência angular

$$\omega = 2\pi\nu \quad (1.2)$$

armazena, tendo o vácuo como dielétrico, uma carga

$$Q = C_0 V \quad (1.3)$$

e apresenta uma corrente de carga

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = j\omega C_0 V = I_0 e^{j(\omega t + \frac{\pi}{2})} \quad (1.4)$$

divergindo em 90° em relação à tensão (Figura 1). C_0 é a capacitância geométrica (no vácuo) do capacitor.

Um capacitor preenchido com um dielétrico tem sua capacitância aumentada para

$$C = C_0 \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} = C_0 \kappa' \quad (1.5)$$

onde ϵ' e ϵ_0 designam a *permissividade real* ou *constante dielétrica* do dielétrico e do vácuo, respectivamente, e κ' é a *constante dielétrica relativa* do material.

Figura 1: Relação Tensão-Corrente num Capacitor Ideal

Simultaneamente, aparecerá, em adição à corrente de carga I_c , uma corrente de perda

$$I_l = GV \quad (1.6)$$

em fase com a tensão. G representa a condutância do dielétrico. A corrente total através do capacitor é

$$I = I_c + I_l = (j\omega C + G)V, \quad (1.7)$$

inclinada de um ângulo denominado *fator de potência* $\theta < 90^\circ$ em relação à tensão ou de um *ângulo de perda* δ em relação ao eixo $+j$.

A resposta em frequência para este circuito, a qual pode ser expressa pela relação entre a corrente de perda e a de carga, ou seja, o *fator de dissipação* D ou *tangente de perda* $\tan\delta$, que obedece a seguinte relação (para materiais não magnéticos)

$$D \equiv \tan\delta = \frac{I_l}{I_c} = \frac{1}{\omega RC} \quad (1.8)$$

pode não concordar completamente com o que se observa realmente porque o termo de

Figura 2: Capacitor Contendo Dielétrico com Perda

condutância não se atém à migração de portadores de carga, mas pode representar qualquer outro processo de consumo de energia. Costuma-se fazer referência à permissividade complexa como sendo:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1.9)$$

A corrente total I pode ser reescrita como:

$$I = (j\omega\epsilon' + \omega\epsilon'' + \sigma_0) \frac{C_0}{\epsilon_0} V = j\omega C_0 \kappa^* V + \sigma_0 V \frac{C_0}{\epsilon_0} \quad (1.10)$$

onde,

$$\kappa^* \equiv \frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} = \kappa' - j\kappa'' \quad (1.11)$$

é a *permissividade complexa* do material; ϵ'' e κ'' são, respectivamente, o *fator de perda* e o *fator de perda relativo*; e σ_0 é a *condutividade* em corrente contínua.

A tangente de perda (para materiais não magnéticos) torna-se

$$\tan\delta = \frac{\omega\epsilon'' + \sigma_0}{\omega\epsilon'} \quad (1.12)$$

No caso de σ_0 ser desprezível

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\kappa''}{\kappa'} \quad (1.13)$$

Um capacitor de placas paralelas de área A com separação d tem a seguinte capacitância

$$C_0 = \frac{A}{d}\epsilon_0 \quad (1.14)$$

A densidade de corrente J atravessando o condensador sob um campo elétrico $E = \frac{V}{d}$ torna-se:

$$J = (j\omega\epsilon' + \omega\epsilon'' + \sigma_0)E = \epsilon^* \frac{dE}{dt} + \sigma_0 E \quad (1.15)$$

O produto da frequência angular e do fator de perda, somado à condutividade em corrente contínua, é equivalente à *condutividade elétrica*

$$\sigma = \omega\epsilon'' + \sigma_0 \quad (1.16)$$

Esta condutividade elétrica representa a soma de todos os efeitos dissipativos e pode representar tanto a condutividade ôhmica real causada pela migração de transportadores de carga, quanto a perda de energia associada com a dispersão (em frequência) de ϵ' , por exemplo, do atrito derivado da orientação dos dipolos (HIPPEL, 1954).

1.1.2 Polarização

1.1.2.1 Definição

Uma propriedade fundamental de todos os dielétricos é a ocorrência de polarização quando o material está sujeito à ação de um campo elétrico. Define-se por *polarização* um deslocamento dos centros das cargas positivas e negativas na direção do campo elétrico externo aplicado. Essa direção acompanha, ou pelo menos tende a acompanhar, a própria orientação do campo aplicado.

Baseado na grandeza da *constante dielétrica*, pode-se antever o comportamento de um material quanto a sua polarização. O mesmo é válido quanto ao fator de perdas dielétricas, ou simplesmente, *fator de perdas*, no caso em que a polarização existente

em um isolante traz consigo uma elevação de temperatura do mesmo, resultante de um consumo de energia.

Sabendo-se que todos os dielétricos apresentam certo volume reduzido de cargas livres, temos de contar sempre com o aparecimento de uma corrente de dada intensidade, através da seção transversal do isolante, quando ao dielétrico aplicamos uma determinada tensão. O mesmo fenômeno pode ser notado sobre a superfície externa do isolante, o que define duas grandezas isolantes das mais importantes que são, respectivamente, a rigidez dielétrica e a resistência superficial de descarga.

Existem quatro tipos de polarização em dielétricos, as quais agrupam-se nas duas categorias a seguir (HIPPEL, 1954):

a) Se o isolante é constituído de átomos que não apresentam momento dipolar, então o deslocamento dos núcleos das cargas positivas e negativas sob a ação de campos externos é tanto maior quanto mais elevada a intensidade do campo que é aplicado. Uma vez eliminado o campo externo, os átomos voltam a sua posição inicial e a polarização desaparece.

b) Se, numa segunda hipótese, o dielétrico já possuir dipolos em sua constituição (por exemplo, moléculas), a ação do campo elétrico externo tenderá a orientar as partículas de acordo com a própria orientação desse campo. Quanto mais intenso é o campo, tanto mais elevado é o trabalho de orientação das partículas elementares, observando-se de modo mais acentuado a elevação de temperatura, devido à transformação do trabalho de orientação em calor. Dependendo da estrutura do dielétrico, uma polarização pode acontecer perante total ausência de energia externa.

1.1.2.2 Visão Macroscópica

Um material dielétrico aumenta a capacidade de armazenamento de um condensador neutralizando cargas nas superfícies que, de outra maneira, poderiam contribuir para o campo externo. Faraday foi o primeiro a reconhecer o fenômeno da *polarização dielétrica*. Pode-se entender este fenômeno como a ação de cadeias de dipolos as quais se formam sob a influência de um campo aplicado e ligam-se com cargas existentes na superfície do material através de cargas livres em suas extremidades.

Pode-se representar a tensão do capacitor de acordo com a expressão

Figura 3: Representação Esquemática da Polarização Dielétrica

$$V = \frac{Q}{\kappa'} \cdot \frac{1}{C_0} \quad (1.17)$$

A equação acima indica que somente uma fração da *carga total* Q , a *carga livre* Q/κ' , contribui para a tensão, enquanto que o restante, a *carga ligada* $Q(1 - \frac{1}{\kappa'})$, é neutralizado pela polarização do dielétrico.

Para obter uma idéia clara da distribuição de carga e seu efeito no espaço, podemos representar densidades de carga por vetores de campo. A *carga total* (ou *verdadeira*) Q concentrada no capacitor é distribuída pela superfície de área A dos eletrodos metálicos com a densidade s da seguinte maneira

$$Q = \int_A s \, dA \quad (1.18)$$

Representaremos esta densidade verdadeira de carga s pelo vetor \mathbf{D} , a *densidade do*

fluxo elétrico (ou deslocamento dielétrico), tal que a densidade de carga superficial será igual à componente normal de \mathbf{D} , ou

$$s \, dA \equiv D \cos \alpha \, dA \equiv \mathbf{D} \cdot \mathbf{n} \, dA = D_n \, dA \quad (1.19)$$

Um valor positivo do *produto escalar* do vetor \mathbf{D} e do vetor unitário normal \mathbf{n} indica uma carga positiva.

Similarmente, podemos alocar para a *densidade de carga livre* s/κ' um vetor \mathbf{E} (*densidade ou intensidade do campo elétrico*), definindo

$$\frac{s}{\kappa'} \, dA \equiv \epsilon_0 \mathbf{E} \cdot \mathbf{n} \, dA = \epsilon_0 E_n \, dA \quad (1.20)$$

Para a *densidade de carga ligada* temos um vetor \mathbf{P} , chamado de *polarização*

$$s(1 - \frac{1}{\kappa'}) \, dA \equiv \mathbf{P} \cdot \mathbf{n} \, dA = P_n \, dA \quad (1.21)$$

Das equações acima obtemos a relação entre densidade de fluxo dielétrico e campo elétrico

$$\mathbf{D} = \epsilon' \mathbf{E} \quad (1.22)$$

Obtemos também a correlação entre os três vetores de campo

$$\mathbf{P} = \mathbf{D} - \epsilon_0 \mathbf{E} = (\epsilon' - \epsilon_0) \mathbf{E} \equiv \chi \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (1.23)$$

O fator

$$\chi = \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0 \mathbf{E}} = \kappa' - 1 = \frac{\text{densidade de carga ligada}}{\text{densidade de carga livre}} \quad (1.24)$$

é conhecido como *susceptibilidade elétrica* do material dielétrico.

A densidade do fluxo elétrico \mathbf{D} e a polarização \mathbf{P} têm, de acordo com as equações que as definem, a dimensão de “carga por unidade de área”, enquanto que a intensidade do campo elétrico \mathbf{E} pode ter um significado físico diferente porque as dimensões da constante dielétrica podem ser escolhidas. Pode-se tirar partido dessa possibilidade e estender o conceito de campo elétrico no espaço postulando que uma carga elétrica de prova Q' , colocada em um campo eletrostático de intensidade \mathbf{E} , está sujeita a uma força

$$\mathbf{F} \equiv Q'\mathbf{E} \quad (1.25)$$

Assim, a intensidade do campo elétrico torna-se equivalente em magnitude e direção à força por unidade de volume atuando em uma carga detectora, e a constante dielétrica obtém as dimensões

$$[\epsilon] = \left[\frac{\text{carga por unidade de area}}{\text{força por unidade de carga}} \right] \quad (1.26)$$

Duas cargas elétricas de polaridade oposta, $\pm Q$, separadas por uma distância d , representam um *dipolo* de momento

$$\mu = Qd \quad (1.27)$$

Figura 4: Momento de Dipolo Elétrico $\mu = Qd$

Este momento de dipolo elétrico é simbolizado por um vetor de magnitude $|\mu|$ apontando do pólo negativo para o positivo. O vetor polarização \mathbf{P} corresponde em magnitude à densidade superficial de cargas ligadas nos eletrodos pelo dielétrico polarizado, e aponta na direção do campo aplicado. A polarização \mathbf{P} é, portanto, idêntica ao *momento de dipolo elétrico por unidade de volume* do material dielétrico.

1.1.2.3 Visão Microscópica

Um material dielétrico pode reagir a um campo elétrico porque contém portadores de cargas, que podem ser deslocados de um ponto para outro. O fenômeno da polarização foi descrito anteriormente como a formação de cadeias de dipolos, que se alinham paralelamente ao campo e ligam-se a outras cargas nos eletrodos. A densidade das cargas neutralizadas na superfície é representada pelo vetor polarização

$$\mathbf{P} = (\epsilon' - \epsilon_0)\mathbf{E} = (\kappa' - 1)\epsilon_0\mathbf{E} \quad \left[\frac{\text{coul}}{m^2} \right] \quad (1.28)$$

Alternativamente, a polarização \mathbf{P} é equivalente ao momento de dipolo por unidade de volume do material. Esta última interpretação de \mathbf{P} permite uma ligação entre o mundo macroscópico e o microscópico. O momento de dipolo por unidade de volume pode ser entendido como resultado da adição de N momentos de dipolo elementares $\bar{\mu}$,

$$\mathbf{P} = N\bar{\mu} \quad (1.29)$$

O momento de dipolo médio $\bar{\mu}$ das partículas elementares é, também, proporcional à *intensidade do campo elétrico local* \mathbf{E}' que age na partícula

$$\bar{\mu} = \alpha \mathbf{E}' \quad (1.30)$$

O fator de proporcionalidade α , chamado *polarizabilidade*, mede a “flexibilidade elétrica” da partícula, isto é, o momento de dipolo médio por unidade de intensidade de campo.

As equações acima nos dão duas expressões alternativas para a polarização

$$\mathbf{P} = (\kappa' - 1)\epsilon_0 \mathbf{E} = N\alpha \mathbf{E}' \quad (1.31)$$

Assim, é feita a ligação da permissividade medida macroscopicamente com três parâmetros moleculares: o número N de partículas elementares contribuintes por unidade de volume; sua polarizabilidade α ; e o campo elétrico local \mathbf{E}' . Este campo irá normalmente diferir do campo aplicado \mathbf{E} devido à polarização do meio.

Serão discutidos, agora, os diversos mecanismos de polarização. A matéria, eletricamente falando, consiste de núcleos atômicos positivos circundados por nuvens negativas de elétrons. Quando da aplicação de um campo elétrico, os elétrons são deslocados em relação ao núcleo; momentos de dipolo *induzidos* causam a chamada *polarização eletrônica* dos materiais. Quando átomos de diferentes tipos formam moléculas, estes não irão normalmente compartilhar seus elétrons simetricamente, então as nuvens de elétrons irão ser deslocadas excentricamente na direção dos átomos com maior força de ligação. Assim, átomos adquirem cargas de polaridade opostas e um campo externo atuando nessas cargas tende a alterar as posições de equilíbrio dos próprios átomos. Devido a esse deslocamento de átomos carregados ou grupos de átomos em relação uns aos outros, um segundo tipo de momento de dipolo *induzido* é criado. Este fenômeno é chamado de *polarização atômica* dos dielétricos. A distribuição assimétrica de cargas entre as diversas partes de uma molécula é responsável por momentos de dipolo *permanentes*, os quais

existem também na ausência de um campo externo. Esses momentos sofrem um torque quando um campo aplicado tende a orientá-los em sua direção. Consequentemente, uma *polarização de orientação* irá surgir.

Esses três mecanismos de polarização, caracterizados pela *polarizabilidade eletrônica* α_e , pela *polarizabilidade atômica* α_a e pela *polarizabilidade de orientação (ou de dipolo)* α_d , devem-se a cargas que estão ligadas localmente em átomos, em moléculas ou em estruturas de sólidos e líquidos. Em adição, portadores de carga podem migrar dentro do dielétrico. Quando esses portadores são impedidos em seu movimento, porque são pegos em “armadilhas” no material ou nas interfaces; ou porque eles não podem ser descarregados ou substituídos livremente nos eletrodos, temos como resultado a criação de “cargas espaciais” e de distorção macroscópica no campo. Esta distorção aparece para um observador externo como um aumento na capacitância da amostra e pode ser indistingüível de um aumento real da permissividade do dielétrico. Assim, devemos adicionar mais um mecanismo de polarização: a *polarização de carga espacial (ou interfacial)*, caracterizada por uma *polarizabilidade de carga espacial (ou interfacial)* α_s (s da sigla em inglês).

Figura 5: Mecanismos de Polarização

Assumindo que os quatro mecanismos de polarização são independentes uns dos outros, podemos escrever a polarizabilidade total α do material dielétrico como a soma dos termos

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_s \quad (1.32)$$

onde cada termo pode representar a soma de várias contribuições.

Na equação 1.31 a polarizabilidade α é uma grandeza real. Contudo, em campos alternados, uma mudança de fase temporal pode ocorrer entre o campo atuante e a polarização resultante, e uma componente de corrente de perda aparece. Assim, α torna-se complexa, sendo que teremos de adotar uma representação mais geral

$$\mathbf{P} = (\kappa^* - 1)\mathbf{E} = N\alpha\mathbf{E}' \quad (1.33)$$

1.1.3 Equações de Campo de Maxwell

Maxwell postulou que as leis de Ampère e Faraday são válidas no espaço e chegou às equações do campo eletromagnético. Analisando o caso de um capacitor podemos dizer que a densidade de corrente J fluindo no sistema de eletrodos é igual à variação da carga total armazenada no condensador, ou seja,

$$\int_A \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} \, dA = \int_A \frac{ds}{dt} \, dA \quad (1.34)$$

A densidade de carga superficial s origina a densidade de fluxo elétrico \mathbf{D} . Por esta razão

$$\frac{ds}{dt} \, dA = \frac{d\mathbf{D}}{dt} \cdot \mathbf{n} \, dA \quad (1.35)$$

A densidade de corrente pode ser medida como a derivada temporal da densidade do fluxo elétrico na superfície do eletrodo

$$\mathbf{J} = \frac{d\mathbf{D}}{dt} \quad (1.36)$$

Pela postulação de que esta equivalência entre a variação temporal da densidade do fluxo dielétrico e uma corrente elétrica é válida também para o interior de um dielétrico, ou seja, que esta alteração no fluxo produz um campo magnético exatamente como uma corrente de condução, Maxwell chegou ao conceito de que a corrente de condução, carregando um capacitor, encontra sua continuação em uma corrente de campo atravessando o dielétrico,

$$\int_A \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} \, dA = \int_{A'} \frac{d\mathbf{D}}{dt} \cdot \mathbf{n} \, dA \quad (1.37)$$

Esta corrente de campo foi chamada por Maxwell de *corrente de deslocamento*. Incluindo essa corrente de deslocamento na lei de Ampère, tem-se como resultado a primeira equação de campo de Maxwell

$$\oint \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l} = \int_A \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} dA + \int_{A'} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \cdot \mathbf{n} dA \quad (1.38)$$

Com o auxílio do teorema de Stokes, a integral de linha existente no lado esquerdo da equação acima pode ser transformada em uma integral de superfície, obtendo-se a formulação diferencial

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (1.39)$$

A densidade de corrente \mathbf{J} pode ser uma corrente de condução verdadeira obedecendo à lei de Ohm ($\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$). Entretanto, numa visão mais genérica, a condutividade σ pode ser interpretada como a condutividade dielétrica, representando qualquer processo consumidor de energia. Assim, pela introdução da permissividade complexa, a primeira equação de campo pode ser reescrita para campos senoidais e materiais dielétricos lineares e isotrópicos como

$$\nabla \times \mathbf{H} = \epsilon^* \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (1.40)$$

A *segunda equação de campo* é uma generalização da lei da Indução de Faraday e afirma que a variação da densidade de fluxo magnético gera uma força eletromotriz

$$\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = - \int_A \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \cdot \mathbf{n} dA \quad (1.41)$$

Na forma diferencial, temos

$$\nabla \times \mathbf{E} = - \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.42)$$

Se considerarmos que a magnetização leva a uma dissipação de energia e introduzirmos o conceito de permeabilidade complexa, chegaremos a uma formulação simétrica àquela da primeira equação de campo, exceto pelo sinal negativo

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu^* \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (1.43)$$

As equações de campo de Maxwell descrevem a relação entre os vetores de campo elétrico e magnético e sua interação com a matéria no espaço e no tempo.

1.1.4 Ondas Eletromagnéticas no Espaço Ilimitado

Para campos senoidais utilizaremos as equações de campo de Maxwell na seguinte forma

$$\nabla \times \mathbf{H} = \epsilon^* \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (1.44)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu^* \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (1.45)$$

Assumindo que o campo não contém cargas nem pólos magnéticos livres, pode-se dizer que

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (1.46)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \quad (1.47)$$

Uma interpretação das equações de campo requer, como primeiro passo, a separação dos vetores de campo \mathbf{E} e \mathbf{H} . Isto pode ser feito diferenciando as equações em relação ao tempo e substituindo uma equação na outra. Assim

$$\frac{\partial}{\partial t}(\nabla \times \mathbf{H}) = \nabla \times \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = -\frac{1}{\mu^*} \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \epsilon^* \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (1.48)$$

Temos, assim, que

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \epsilon^* \mu^* \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (1.49)$$

Do mesmo modo, podemos chegar a uma relação simétrica para o campo magnético

$$\nabla^2 \mathbf{H} = \epsilon^* \mu^* \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} \quad (1.50)$$

As equações acima são conhecidas como *equações de onda do campo eletromagnético*.

Pode-se simplificar ainda mais essas equações, assumindo que os vetores de campo \mathbf{E} e \mathbf{H} dependem somente de x e t , ou seja

$$\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial y} = \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial z} = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial y} = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial z} = 0 \quad (1.51)$$

As equações de onda tornam-se, então

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial x^2} = \epsilon^* \mu^* \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (1.52)$$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial x^2} = \epsilon^* \mu^* \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} \quad (1.53)$$

A solução dessas equações diferenciais conduz a uma onda plana caracterizada por

$$\mathbf{E} = E_0 e^{j\omega t - \gamma x} \quad (1.54)$$

$$\mathbf{H} = H_0 e^{j\omega t - \gamma x} \quad (1.55)$$

Essa onda varia periodicamente com o tempo na frequência

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} \quad (1.56)$$

e avança na direção $+x$ no espaço com um *fator de propagação complexo*

$$\gamma = j\omega\sqrt{\epsilon^*\mu^*} = \alpha + j\beta \quad (1.57)$$

Na equação acima, α é o *fator de atenuação* e β é o *fator de fase* da onda. Introduzindo esses fatores, podemos reescrever as equações da onda plana como

$$\mathbf{E} = E_0 e^{-\alpha x} e^{j2\pi(\nu t - \frac{\beta x}{2\pi})} \quad (1.58)$$

$$\mathbf{H} = H_0 e^{-\alpha x} e^{j2\pi(\nu t - \frac{\beta x}{2\pi})} \quad (1.59)$$

O período temporal é

$$T = \frac{1}{\nu} \quad (1.60)$$

e o período espacial é

$$\lambda = \frac{2\pi}{\beta} \quad (1.61)$$

Superfícies de fase constante são dadas por

$$\nu t - \frac{x}{\lambda} = \text{constante} \quad (1.62)$$

Assim, a onda se propaga com uma *velocidade de fase*

$$\frac{dx}{dt} = v = \nu\lambda = \frac{\omega}{\beta} \quad (1.63)$$

Para um dielétrico sem perda ($\epsilon^* = \epsilon'$, $\mu^* = \mu'$), pode-se dizer que o fator de fase é

$$\beta = \omega\sqrt{\epsilon'\mu'} \quad (1.64)$$

Assim, a *velocidade de fase* em um *meio sem perda e ilimitado* é

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon'\mu'}} \quad (1.65)$$

Para compreender o acoplamento entre os vetores \mathbf{E} e \mathbf{H} , retornemos às equações de campo. Devido à condição da equação 1.51, somente as derivadas em relação a x têm relevância. As restrições impostas pelas equação 1.46 e 1.47 implicam que

$$\frac{\partial E_x}{\partial x} = 0 \quad (1.66)$$

e

$$\frac{\partial H_x}{\partial x} = 0 \quad (1.67)$$

Assim

$$\begin{aligned} 0 &= \epsilon^* \frac{\partial E_x}{\partial t} & 0 &= -\mu^* \frac{\partial H_x}{\partial t} \\ -\frac{\partial H_z}{\partial x} &= \epsilon^* \frac{\partial E_y}{\partial t} & -\frac{\partial E_z}{\partial x} &= -\mu^* \frac{\partial H_y}{\partial t} \\ \frac{\partial H_y}{\partial x} &= \epsilon^* \frac{\partial E_z}{\partial t} & \frac{\partial E_y}{\partial x} &= -\mu^* \frac{\partial H_z}{\partial t} \end{aligned} \quad (1.68)$$

Das equações acima podemos retirar algumas informações:

1. Os componentes em x (longitudinais) dos vetores de campo são independentes do espaço e do tempo, portanto podem ser considerados zero. A onda plana é chamada de *onda eletromagnética transversal* ou TEM (da sigla em inglês) (HIPPEL, 1954).
2. Os componentes \mathbf{E} e \mathbf{H} são perpendiculares um ao outro e formam, com a direção de propagação, um sistema de coordenadas tipo mão-direita de sequência $+x \rightarrow E_y \rightarrow H_z$.
3. A relação entre os vetores de campo elétrico e magnético é

$$\frac{|\mathbf{E}|}{|\mathbf{H}|} = \frac{\gamma}{j\omega\epsilon^*} \equiv Z \quad (1.69)$$

Esta razão Z , chamada de *impedância intrínseca do dielétrico*, pode ser reescrita dos seguintes modos

$$Z = \frac{\gamma}{j\omega\epsilon^*} = \sqrt{\frac{\mu^*}{\epsilon^*}} = \frac{j\omega\mu^*}{\gamma} \quad (1.70)$$

1.1.5 Atenuação

Como a atenuação é um parâmetro importante a ser considerado neste trabalho de caracterização de combustíveis, é conveniente desenvolver a equação 1.57 em função de suas partes real e imaginária. Assim, temos que o fator de atenuação de uma onda eletromagnética transversal (TEM) é (HIPPEL, 1954)

$$\alpha = \frac{\lambda\omega^2}{4\pi} (\epsilon'\mu'' + \epsilon''\mu') \quad (1.71)$$

e o fator de fase

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} = \omega \left\{ \frac{(\epsilon'\mu' - \epsilon''\mu'')}{2} \times \left[1 + \sqrt{1 + \left(\frac{\epsilon'\mu'' + \epsilon''\mu'}{\epsilon'\mu' + \epsilon''\mu''} \right)^2} \right] \right\}^{1/2} \quad (1.72)$$

Para materiais cuja perda magnética pode ser desprezada ($\mu'' = 0$) podemos obter uma expressão simplificada para o comprimento de onda

$$\lambda = \frac{1}{\nu} \frac{1}{\left\{ \frac{1}{2}\epsilon'\mu' \left[1 + \sqrt{1 + \tan^2\delta} \right] \right\}^{1/2}} \quad (1.73)$$

Se considerarmos, ainda, que a permeabilidade do dielétrico é praticamente igual à do vácuo ($\mu' = \mu_0$), a atenuação torna-se

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda_0} \left\{ \frac{1}{2} \kappa' \left[\sqrt{1 + \tan^2 \delta} - 1 \right] \right\}^{1/2} \quad (1.74)$$

A atenuação produzida por um dielétrico é frequentemente expressa como a *distância de atenuação* $1/\alpha$ na qual o campo decai para $1/e = 0,368$ do seu valor original, ou seja

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda_0}{2\pi} \left[\frac{2}{\kappa' (\sqrt{1 + \tan^2 \delta} - 1)} \right]^{1/2} [m] \quad (1.75)$$

Pode-se representar a atenuação produzida pelo material em *decibéis por metro*. Se o campo decai de $E(0)$ para $E(x)$, ou se a potência vai de $P(0)$ para $P(x)$, em uma distância x no dielétrico, a perda em decibéis é

$$20 \log \frac{E(0)}{E(x)} = 10 \log \frac{P(0)}{P(x)} = 8,686\alpha x [dB] \quad (1.76)$$

Assim, a perda em decibéis por metro será

$$8,686\alpha = 8,686 \frac{2\pi}{\lambda_0} \left\{ \frac{1}{2} \kappa' \left[\sqrt{1 + \tan^2 \delta} - 1 \right] \right\}^{1/2} \left[\frac{dB}{m} \right] \quad (1.77)$$

1.1.6 Modelo de Relaxação de Debye

A abordagem clássica para o tratamento de moléculas dipolares na matéria condensada é a de considerar essas moléculas em rotação em um meio no qual existe grande atrito. Neste caso extremo de fracas colisões, pode-se considerar o espectro de relaxação como tendo o seguinte formato (HIPPEL, 1954)

$$\kappa^* = \kappa'_\infty + \frac{\kappa'_s - \kappa'_\infty}{1 + j\omega\tau_e} \quad (1.78)$$

onde κ'_s e κ'_∞ são, respectivamente, a permissividade estática e a permissividade óptica, e τ_e é o tempo de relaxação.

A expressão acima é conhecida como *equação de Debye* e pode ser escrita de várias formas. Separando-a em suas partes real e imaginária, tem-se

$$\kappa' - \kappa'_\infty = \frac{\kappa'_s - \kappa'_\infty}{1 + \omega^2\tau_e^2} \quad (1.79)$$

$$\kappa'' = \frac{(\kappa'_s - \kappa'_\infty)\omega\tau_e}{1 + \omega^2\tau_e^2} \quad (1.80)$$

$$\tan \delta = \frac{\kappa''}{\kappa'} = \frac{(\kappa'_s - \kappa'_\infty)\omega\tau_e}{\kappa'_s + \kappa'_\infty\omega^2\tau_e^2} \quad (1.81)$$

Introduzindo uma nova variável $z = \ln \omega\tau_e$, pode-se reescrever as equações na forma normalizada

$$\frac{\kappa' - \kappa'_\infty}{\kappa'_s - \kappa'_\infty} = \frac{1}{1 + e^{2z}} = \frac{e^{-z}}{e^z + e^{-z}} \quad (1.82)$$

$$\frac{\kappa''}{\kappa'_s - \kappa'_\infty} = \frac{1}{e^z + e^{-z}} \quad (1.83)$$

$$\frac{\tan \delta}{\kappa'_s - \kappa'_\infty} = \frac{1}{\kappa'_\infty e^z + \kappa'_s e^{-z}} \quad (1.84)$$

que estão plotadas na figura 6.

Figura 6: Constante dielétrica, fator de perda, e condutividade de um espectro de relaxação simples na forma normalizada

Uma possível representação gráfica da equação de Debye (figura 7) consiste em plotar κ'' contra κ' , resultando em um semicírculo com centro em $\frac{\kappa'_s + \kappa'_\infty}{2}$ (COLE; COLE, 1941). A equação 1.78, reescrita nesse formato, torna-se

$$(\kappa^* - \kappa'_\infty) + j(\kappa^* - \kappa'_\infty)\omega\tau_e = \kappa'_s - \kappa'_\infty \quad (1.85)$$

O primeiro membro do lado esquerdo corresponde a um vetor \mathbf{u} ; o segundo membro, representa um vetor \mathbf{v} ; a soma é a diagonal do círculo.

O fator de perda κ'' atinge seu máximo na frequência crítica

$$\omega_m = \frac{1}{\tau_e} \quad (1.86)$$

na qual a polarização dipolar cai pela metade.

Figura 7: Diagrama Cole-Cole de κ^*

1.1.7 Misturas de Dielétricos

As propriedades das misturas de fases dependem da distribuição dos componentes. O conceito de “conectividade” é útil na classificação de diferentes tipos de mistura. A base desse conceito é que qualquer fase em uma mistura pode estar auto-conectada em nenhuma, uma, duas ou três dimensões. Assim partículas dispersas e separadas têm uma conectividade igual a zero enquanto que o meio que as envolve tem uma conectividade igual a três. Um disco contendo uma fase em forma de bastão que se estende entre suas superfícies principais tem uma conectividade igual a um com respeito aos “bastões” e uma igual a três em relação à fase principal. Uma mistura consistindo de uma pilha de placas de duas fases diferentes estendendo-se umas sobre as outras em toda a sua área tem uma conectividade 2-2. Ao todo, são possíveis dez diferentes conectividades para misturas de duas fases (0-0, 1-0, 2-0, 3-0, 1-1, 2-1, 3-1, 2-2, 3-2, 3-3). Há 20 possibilidades de misturas de 3 fases e 35 para misturas de 4 fases (MOULSON; HERBERT, 1990).

O caso mais comum a ser analisado é o de sistemas 3-0. Maxwell deduziu que a permissividade ϵ_m de uma dispersão aleatória de esferas de permissividade ϵ_1 em uma matriz de permissividade relativa ϵ_2 é dada por

$$\epsilon_m = \epsilon_2 \left\{ 1 + \frac{3V_f(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2 - V_f(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \right\} \quad (1.87)$$

onde V_f é a fração de volume ocupada pelas partículas dispersas. O resultado é independente do tamanho das partículas dispersas. Para $\epsilon_2 \gg \epsilon_1$ e $V_f \leq 0,1$ a equação 1.87 reduz-se a

$$\epsilon_m \approx \epsilon_2 \left(\frac{1 - 3V_f}{2} \right) \quad (1.88)$$

Esta fórmula pode ser utilizada para converter os valores de permissividade encontrados em corpos porosos para o valor esperado para corpos sem poros.

A equação 1.87 dá bons resultados em medidas onde V_f é menor que aproximadamente 0,1V. Uma razão para essa limitação reside na conectividade da fase dispersa. Em concentrações volumétricas maiores a fase dispersa forma estruturas contínuas que têm uma conectividade maior do que 0.

Um capacitor contendo um dielétrico bifásico com conectividade 1-3 constituído de barras de permissividade ϵ_1 estendendo-se de um eletrodo a outro em um meio de permissividade ϵ_2 é equivalente em comportamento ao conjunto mostrado na figura 8(a). A

estrutura da figura 8(a) consiste de dois capacitores em paralelo tal que

$$\frac{\epsilon_m A}{h} = \frac{\epsilon_1 A_1}{h} + \frac{\epsilon_2 A_2}{h} \quad (1.89)$$

ou seja,

$$\epsilon_m = (1 - V_f)\epsilon_2 + V_f\epsilon_1 \quad (1.90)$$

Um dielétrico com conectividade 2-2 com os planos principais e as fases paralelas aos eletrodos é equivalente à estrutura mostrada na figura 8(b). Neste caso há efetivamente dois capacitores em série tal que

$$\frac{h}{A\epsilon_m} = \frac{h_1}{A\epsilon_1} + \frac{h_2}{A\epsilon_2} \quad (1.91)$$

e

$$\epsilon_m^{-1} = (1 - V_f)\epsilon_2^{-1} + V_f\epsilon_1^{-1} \quad (1.92)$$

As equações 1.90 e 1.92 representam duas estruturas com diferenças extremas para dielétricos. Ambas podem ser representadas pela equação

$$\epsilon_m^n = (1 - V_f)\epsilon_2^n + V_f\epsilon_1^n \quad (1.93)$$

onde $n = \pm 1$, ou para uma multiplicidade de fases ou volumes parciais $V_{f1}, V_{f2}, \dots, V_{fi}$,

$$\epsilon_m^n = \sum_i V_{fi} \epsilon_i^n \quad (1.94)$$

A aproximação $x^n = 1 + n \ln x$ é válida somente para pequenos valores de x e n , mas, mesmo assim, aplicando a equação 1.93 temos

$$\ln \epsilon_m = \sum_i V_{fi} \ln \epsilon_i \quad (1.95)$$

Embora a base teórica da equação 1.95 possa ser considerada pobre, ela serve como uma regra de uso geral. Esta relação foi proposta originalmente por K. Lichtenecker em 1926 e pode ser aplicada tanto para condutividade elétrica e térmica quanto para permeabilidade magnética das fases misturadas. As equações 1.87, 1.92, 1.90 e 1.95 estão plotadas na figura 9. Pode-se perceber que as curvas de Lichtenecker e Maxwell representam valores intermediários entre aqueles obtidos com as fórmulas de capacitores em série e paralelo.

rag replacements

€
€

Figura 8:
Es-
tru-
tu-
tu-
ras
equi-
va-
len-
tes
para
dielétricos
com
co-
nec-
tivi-
da-
des

Figura 9: Curvas de (ϵ_m/ϵ_2) versus V_f – Relações de mistura para $\epsilon_2/\epsilon_1 = 10$: curva A, equação 1.92 (fases em série); curva B, equação 1.87 (Maxwell); curva C, equação 1.95 (Lichtenecker); curva D, equação 1.90 (fases em paralelo)

1.2 Medidas em Microondas

1.2.1 Análise por Microondas

Analisemos um problema através da teoria em baixa frequência e o comparemos a uma situação análoga na faixa de microondas. Suponha um gerador de voltagem $E = E_0 e^{j\omega t}$ e impedância interna Z_G conectado através de uma rede de quatro terminais a uma carga de impedância Z_L . A rede consiste de um arranjo de impedâncias interconectadas. Poder-se-ia querer calcular a potência entregue à carga usando propriedades da rede, as quais podem ser estabelecidas através de medidas ou por cálculos quando conhecemos sua estrutura interna. Há várias maneiras pelas quais as propriedades de uma rede linear passiva podem ser expressas em termos de quatro quantidades complexas. Pode-se utilizar os *parâmetros* Z , que relacionam tensões e correntes de entrada e saída segundo a expressão (HEWLETT-PACKARD COMPANY, 1998)

$$[V] = [Z] [I] \quad (1.96)$$

A grande diferença entre as medidas a baixas frequências e em microondas provém do tamanho dos circuitos em relação ao comprimento de onda. Por exemplo, uma onda eletromagnética a 50 Hz tem um comprimento no espaço de 6000 Km. A baixas frequências, mudanças de fase ao longo do comprimento de um condutor podem ser negligenciadas e a análise pode ser realizada em termos de tensões entre os condutores e correntes ao longo deles. Já na faixa de microondas, onde o comprimento de onda é de poucos centímetros – ou menos –, a situação é diferente e temos que analisar os circuitos em termos de ondas viajando, que podem ser parcialmente refletidas a cada descontinuidade.

1.2.2 Magnitude e Fase

Em muitas situações, medidas somente de magnitude são suficientes. Por exemplo, o simples ganho de um amplificador pode fornecer todas as informações necessárias. Contudo, existem certas situações nas quais a fase é um elemento crítico de análise. A completa caracterização de dispositivos e redes envolve a medição tanto da fase quanto da magnitude.

1.2.3 Analogia entre o Espectro Visível e RF

O conceito mais fundamental da análise de redes em alta frequência envolve a incidência, a reflexão e a transmissão de ondas viajando através de linhas de transmissão. É útil pensar em ondas propagando-se através de linhas de transmissão em termos de uma analogia com a luz visível. Podemos imaginar a luz incidente colidindo com algum componente óptico, como lentes transparentes. Uma parte da luz é refletida pela superfície da lente, mas a maior parte dela continua atravessando-a. Se a lente tem superfícies espelhadas, então a maior parte da luz será refletida e uma pequena parte será transmitida. Este conceito também é válido para sinais na faixa de rádio frequência.

A análise de redes preocupa-se com a medição acurada da relação entre o sinal incidente e o refletido (ou transmitido). Deve ser salientado que as medições se dão na faixa de rádio frequência e que os dispositivos em teste são componentes elétricos.

1.2.4 Linhas de Transmissão

A necessidade de transferência eficiente de potência em rádio frequência é uma das principais razões do uso de linhas de transmissão. A baixas frequências, onde o comprimento de onda dos sinais é muito maior que o comprimento dos condutores do circuito, um simples fio é suficiente para a transferência de potência. A corrente atravessa o fio facilmente, e tensão e corrente são as mesmas não importando onde seja feita a medida ao longo do fio.

Em altas frequências, entretanto, os comprimentos de onda dos sinais são comparáveis ou muito menores que o comprimento dos condutores. Neste caso, a transmissão de potência é feita mais adequadamente em termos de propagação de ondas, ou seja, através de *linhas de transmissão*. Uma linha de transmissão é, portanto, um dispositivo para guiar ondas eletromagnéticas e essas linhas podem ter diversas geometrias.

De crítica importância é o fato de que linhas de transmissão sem perdas têm uma impedância característica; ou seja, uma linha infinita aparece como uma carga resistiva. A geometria da linha determina sua impedância. Para situações de baixa potência (TV a cabo, por exemplo), linhas de transmissão coaxiais são projetadas para ter uma impedância característica de 75Ω para obter baixas perdas. Para aplicações de rádio frequência e microondas, onde trabalha-se com altas potências, linhas de transmissão coaxiais são projetadas para ter impedância característica de 50Ω , um compromisso entre transmissão de potência e mínima perda.

1.2.5 Eficiência na Transferência de Potência

Vamos analisar a máxima transferência de potência em uma carga, dada uma fonte de impedância Z_s . Quando Z_l – a impedância da carga – é igual a Z_s , tem-se a máxima potência dissipada na carga. Esta condição é verdadeira tanto se o estímulo for uma tensão contínua quanto uma onda na faixa de rádio frequência.

Para uma máxima transferência de energia de uma fonte para uma carga em uma linha de transmissão, as impedâncias da fonte e da carga devem coincidir com a impedância característica da linha (Z_0). Em geral, os dispositivos envolvidos nessa rede devem possuir essa mesma impedância.

Quando a impedância da fonte não é puramente resistiva, a máxima transferência de potência ocorre no momento em que a impedância da carga é igual ao conjugado complexo da impedância da fonte. Esta condição é encontrada invertendo o sinal da parte imaginária da impedância. Por exemplo, se $Z_s = 2.1 + j0.5$, então o seu conjugado ser $Z_s = 2.1 - j0.5$. Às vezes a impedância da fonte é ajustada para ser o conjugado complexo da impedância da carga. Por exemplo, no caso de antenas, a impedância da fonte é determinada pelas características da antena.

1.2.6 Linhas de Transmissão Terminadas com Z_0

Quando uma linha de transmissão termina em sua impedância característica, temos uma máxima transferência de potência para a carga e nenhum sinal refletido. Este resultado é o mesmo encontrado se a linha de transmissão fosse infinitamente longa.

1.2.7 Linhas de Transmissão em Curto ou em Aberto

Vamos considerar uma linha terminada em curto. Desde que elementos puramente reativos não podem dissipar potência, e não há nenhum outro local por onde a energia pode fluir, uma onda refletida é lançada de volta pela linha em direção à fonte. Para que a lei de Ohm seja satisfeita (nenhuma voltagem através do curto), esta onda refletida deve ser igual em magnitude de voltagem em relação à onda incidente e com uma diferença de fase de 180° . Isto satisfaz a condição de que a tensão total deve ser igual a zero no plano do curto circuito. As ondas incidentes e refletidas devem ser idênticas em magnitude, porém viajando em direções opostas.

Consideremos uma linha terminando em aberto. Neste caso, a lei de Ohm diz que a terminação em aberto não suporta corrente. Portanto, a corrente refletida deve estar fora de fase em 180° em relação à onda incidente (a tensão deve estar em fase com a onda incidente). Isto garante que a corrente será zero na terminação aberta. A onda refletida e a incidente serão idênticas em magnitude, mas viajando em sentidos opostos. Para ambos os casos (em aberto ou em curto), será formado um perfil de onda estacionária na linha de transmissão.

1.2.8 Parâmetros de Reflexão

Na análise de ondas refletidas, o primeiro aspecto a considerar é o coeficiente de reflexão gama (Γ), sendo sua magnitude chamada de ρ . O coeficiente de reflexão é a relação existente entre a tensão (sinal) refletida e a tensão (sinal) incidente. Por exemplo, uma linha de transmissão terminada em Z_0 terá toda a energia transmitida para a carga; portanto $V_{refl} = 0$ e $\rho = 0$. Quando a impedância da carga não é igual à Z_0 , uma parte da energia é refletida e ρ torna-se maior que zero. Quando tem-se um circuito aberto ou em curto, toda a energia é refletida e $\rho = 1$. Assim, ρ deve variar sempre entre 0 e 1.

Já que é bastante conveniente mostrar a reflexão em escala logarítmica, um outro modo de lidar com a reflexão é através da perda. A perda é uma grandeza escalar expressa em decibéis. Sua definição inclui um sinal negativo para que seu valor seja sempre positivo (quando mede-se reflexão em um analisador de rede, se ignorarmos o sinal de menos teremos a perda). Essa perda pode ser entendida como o número de dB em que o sinal refletido é inferior ao incidente. A perda varia entre infinito para uma impedância igual a Z_0 e 0 dB para um circuito aberto ou em curto.

1.2.9 Parâmetros de Transmissão

O coeficiente de transmissão T é definido como a tensão transmitida pela tensão incidente. Se $|V_{trans}| > |V_{inc}|$ haverá ganho, e se $|V_{trans}| < |V_{inc}|$ haverá atenuação, ou perda (HEWLETT-PACKARD COMPANY, 1998).

$$\mathbf{T} = \frac{V_{trans}}{V_{inc}} \quad (1.97)$$

$$\mathbf{T} \text{ (dB)} = 20 \log \left| \frac{V_{trans}}{V_{inc}} \right| \quad (1.98)$$

1.2.10 Parâmetros S

A definição de parâmetros S pode ser introduzida com a idéia simples de um coeficiente de reflexão.

Observando a figura 10, podemos considerar uma linha de transmissão, na qual somente um modo pode se propagar, terminada em dispositivo de uma porta, o qual assume-se que seja linear e passivo.

Pode-se selecionar um plano \mathbf{T} na linha de transmissão e fazê-lo a origem de um sistema de coordenadas z , medido ao longo do eixo que liga a linha ao dispositivo. A tensão em qualquer ponto da linha, suficientemente longe do dispositivo, é dada por

$$V = a e^{-j\beta z} + b e^{+j\beta z} \quad (1.99)$$

Escolhendo adequadamente a impedância característica da linha, tem-se

$$I = a e^{-j\beta z} - b e^{+j\beta z} \quad (1.100)$$

Assume-se um fator temporal $e^{j\omega t}$ que é suprimido em todas as expressões. O termo $a e^{-j\beta z}$ representa uma onda viajando na direção do dispositivo – incidente –, enquanto que o termo $b e^{+j\beta z}$ representa uma onda distanciando-se do dispositivo, ou seja, refletida. A relação entre a onda incidente e a refletida é chamada de *coeficiente de reflexão*

$$\Gamma = \frac{b}{a} \quad (1.101)$$

Figura 10: Reflexão em um dispositivo de uma porta

O dispositivo de uma porta pode ser completamente caracterizado pelo coeficiente de reflexão Γ . A situação torna-se mais complexa para dispositivos com mais de uma porta (figura 11).

Figura 11: Dispositivo de duas portas

Se a relação b_1/a_1 for medida, o resultado será dependente das condições da porta 2. Na verdade, as quatro grandezas a_1 , a_2 , b_1 e b_2 podem ser consideradas linearmente relacionadas. Pode-se expressar as ondas que saem do dispositivo em função daquelas que nele entram (BAILEY, 1989)

$$b_1 = S_{11}a_1 + S_{12}a_2 \quad (1.102)$$

$$b_2 = S_{21}a_1 + S_{22}a_2 \quad (1.103)$$

As grandezas S_{11} , S_{12} , S_{21} e S_{22} são chamadas de *parâmetros S*, sendo que as equações acima podem ser escritas na forma matricial

$$[b] = [S][a] \quad (1.104)$$

ou

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \quad (1.105)$$

O dispositivo de duas portas é completamente caracterizado se os quatro parâmetros, que em geral são números complexos, são conhecidos na(s) frequência(s) de interesse.

Se não há sinal incidente na porta 2, $a_2 = 0$, $S_{11} = b_1/a_1$ e $S_{21} = b_2/a_1$. Nessa condição, S_{11} e S_{21} são, respectivamente, os coeficientes de reflexão e de transmissão.

1.3 Gasolina

A gasolina é um derivado do petróleo de grande valor comercial, sendo composta por hidrocarbonetos que possuem de 3 a 12 carbonos. Suas especificações são controladas por testes normatizados. A gasolina encontrada nos postos de combustível é do tipo C, que possui álcool etílico anidro em sua composição. A mistura é realizada nas distribuidoras a partir da gasolina tipo A, isenta de álcool.

A importância da gasolina na indústria do petróleo pode ser resumida pela seguinte citação encontrada na literatura:

“**Gasolina** – Em uma indústria de muitos produtos, gasolina é o principal deles.”
(NELSON, 1958)

1.3.1 Histórico

No final do século XIX, os mais adequados combustíveis para automóveis eram destilados de alcatrão de carvão e frações leves da destilação do óleo cru. No começo do século XX, as companhias de óleo produziam gasolina como um simples destilado do petróleo, mas os motores automotivos foram sendo melhorados rapidamente e passaram a requerer um combustível mais apropriado. Nos anos de 1910, devido a leis norte-americanas proibindo a estocagem de gasolina, foi testado um motor a querosene. Esse motor apresentou sintomas de detonação, o que motivou o estudo desse fenômeno. Descobriu-se que alguns compostos de chumbo melhoravam as características anti-detonantes do combustível. Por volta de 1930, as indústrias já sabiam que as moléculas maiores de hidrocarbonetos traziam um resultado adverso na octanagem da gasolina. A partir de 1940, com o desenvolvimento da indústria petroquímica, a composição da gasolina tornou-se mais controlada, proporcionando um controle mais consistente de sua qualidade.

Nos anos 50 do século XX, houve um aumento na taxa de compressão dos motores, requerendo octanagens maiores dos combustíveis. Isto ocasionou uma elevação da octanagem, dos níveis de chumbo e da pressão de vapor e diminuição da quantidade de enxofre e de olefinas nos combustíveis. Alguns novos processos de refino (como o hidrocrackeamento) foram criados para prover a gasolina com hidrocarbonetos com boa resposta ao chumbo e alta octanagem. Por razões ambientais, na década de 1970 foram introduzidos combustíveis sem chumbo (ou com níveis menores dessa substância tóxica). Entretanto, em diversos países, houve um aumento no teor de aromáticos da gasolina no intuito de manter elevada a octanagem. Esse aumento no uso de aromáticos pode resultar em danos a elastômeros, ao meio-ambiente e à saúde dos usuários de combustíveis – principalmente daqueles que manipulam gasolina diariamente (HAMILTON, 1996).

1.3.2 Petróleo

O petróleo é uma mistura de muitas substâncias, freqüentemente difíceis de separar, as quais podem ser separadas em diversos produtos (gases liquefeitos, gasolina, querosene, gasóleo, óleo combustível, lubrificantes, betume, ...).

Essas substâncias são compostas principalmente de dois elementos, carbono (C) e hidrogênio (H), e são chamadas freqüentemente de hidrocarbonetos. Alguns elementos encontram-se em pequenas quantidades, podendo, contudo, ter efeitos indesejáveis nos produtos petrolíferos (é o caso do enxofre, S). Existem dois tipos de processos para a produção de derivados de petróleo: os baseados em métodos físicos e os baseados em métodos químicos. Nos processos físicos, os hidrocarbonetos são simplesmente separados em diversos grupos, não havendo quebra das moléculas. Nos métodos químicos, hidrocarbonetos mais complexos são quebrados em outros mais simples e rearranjados de diferentes modos, de acordo com sua utilização posterior.

1.3.3 Os Hidrocarbonetos da Gasolina

Hidrocarbonetos são quaisquer moléculas que contêm apenas hidrogênio e carbono, sendo que ambos são combustíveis, pois podem ser queimados, formando água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2). Se a combustão não for completa, haverá formação de monóxido de carbono (CO). Como o CO pode ser queimado, também é um combustível.

O modo pelo qual o hidrogênio e o carbono se ligam determina a qual família de hidrocarbonetos eles irão pertencer. Se há somente ligações simples, teremos hidrocar-

bonetos saturados (porque não poderão ser absorvidos hidrogênios adicionais). Se existirem duplas-ligações entre os carbonos, haverá a formação de compostos insaturados, que podem ser convertidos em hidrocarbonetos saturados pela adição de hidrogênio à dupla-ligação. Deve ser lembrado que o carbono é tetravalente, o oxigênio é bivalente e o hidrogênio é monovalente.

A gasolina contém aproximadamente 500 hidrocarbonetos que podem ter entre 3 e 12 carbonos, e uma faixa de ebulição que varia em torno de 30°C a 220°C na pressão atmosférica.

1.3.3.1 Hidrocarbonetos Saturados

- estáveis, sendo os principais componentes das gasolinas com chumbo;
- tendem a queimar com uma chama clara;
- número de octanas depende da ramificação e do número de carbonos.

1. Alcanos

- normal \rightarrow cadeia contínua de carbonos (C_nH_{2n+2}), baixa octanagem, diminuindo com o aumento da cadeia de carbonos.

normal heptano C-C-C-C-C-C-C C_7H_{16}

- iso \rightarrow cadeia ramificada de carbonos (C_nH_{2n+2}).

isooctano (2,2,4-trimetilpentano) C_8H_{18}

Figura 12: Isooctano

2. Cíclicos

Possuem uma cadeia cíclica de carbonos (C_nH_{2n}) e altas taxas de octanagem. Como exemplo, pode-se citar o *ciclohexano*:




Figura 13: Ciclohexano

1.3.3.2 Hidrocarbonetos Insaturados

- instáveis, são os componentes remanescentes da gasolina;
- tendem a queimar com uma chama “suja”.

1. Alcenos

São as olefinas. Têm ligações duplas entre carbonos.

- são instáveis e limitam-se a apenas uma pequena porcentagem do volume total da gasolina;
- tendem a ser reativos e tóxicos, mas possuem altas taxas de octanagem.

Um exemplo desse tipo de hidrocarboneto é o 2-metil-2-butenos (C_5H_{10}):




Figura 14: 2-Metil-Buteno

2. Alcinos

Possuem ligação tripla entre carbonos. São bastante instáveis, sendo encontrados

apenas traços de alcinos na gasolina (somente naquelas pobremente refinadas).

Acetileno



3. Aromáticos

- Podem chegar a mais de 40% do volume da gasolina. Existe uma tendência (principalmente nos países desenvolvidos) de redução dos aromáticos na gasolina devido a restrições ambientais. Contudo, em diversos locais, o teor de aromáticos tem aumentado (chegando a mais de 50% em alguns casos), em substituição aos compostos de chumbo.
- Geralmente são bastante tóxicos, apresentando, contudo, alto número de octanas.

Figura 15: Benzeno

Figura 16: Tolueno

4. Aromáticos Polinucleares

Os aromáticos polinucleares geralmente apresentam um ponto de ebulição mais elevado e estão presentes em quantidades muito pequenas na gasolina. Possuem vários anéis de benzeno. O mais simples, e menos tóxico, é o naftaleno (existem apenas traços dele na gasolina). Os aromáticos polinucleares maiores são altamente tóxicos e não estão presentes na gasolina (HAMILTON, 1996).

Figura 17: Naftaleno

1.3.4 Os não-hidrocarbonetos

Embora em pequena quantidade, alguns não-hidrocarbonetos têm uma considerável influência na qualidade dos produtos petrolíferos. Em muitos casos eles têm efeitos nocivos ou indesejáveis e devem ser removidos ou convertidos em compostos mais adequados. Em alguns casos especiais, sua presença é benéfica, devendo ser mantidos.

Os elementos (excetuando o hidrogênio e o carbono) mais importantes que ocorrem no petróleo são o enxofre (S), o nitrogênio (N) e o oxigênio (O). Em alguns óleos crus há pequenas quantidades de metais, como o vanádio (V), o níquel (Ni), o sódio (Na) e o potássio (K).

1.3.4.1 Sulfurados

Muitos tipos de compostos sulfurados ocorrem em óleos crus, sendo que sua fração percentual varia de 0.2% em alguns campos a 6% em outros.

Deve ser feita uma distinção entre os compostos sulfurados corrosivos e os não-corrosivos. Os corrosivos são: o enxofre livre, o sulfito de hidrogênio (H_2S) e as *mercaptans* (RSH – similares ao sulfito de hidrogênio, mas com um radical carbônico no lugar de um hidrogênio). Possuem um odor muito desagradável. Dentre os compostos não-corrosivos temos os sulfitos – que se diferenciam do H_2S por possuírem grupos de hidrocarbonetos no lugar do hidrogênio –, os dissulfitos e os tiofenos.

Os compostos sulfurados não-corrosivos, embora não causem corrosão diretamente, podem sofrer decomposição a altas temperaturas e transformar-se em compostos corrosivos. Desse modo, os compostos sulfurados são indesejáveis na maioria dos produtos. Quando um combustível é queimado, o enxofre será transformado em óxidos, os quais, juntamente com a água proveniente da combustão, podem resultar em ácidos (sulfuroso e sulfúrico) que são muito corrosivos (SHELL, 1983).

1.3.4.2 Nitrogenados

Os compostos nitrogenados podem representar de 0.1 a 2% em massa dos óleos crus. Esses compostos são complexos e, na maior parte, não identificados, mas na destilação eles dão origem a bases nitrogenadas. Essas bases freqüentemente causam descoloração em gasolinas pesadas e querosenes. Na gasolina, podem ocasionar a formação de uma crosta no motor (SHELL, 1983).

1.3.4.3 Oxigenados

O que diferencia os hidrocarbonetos dos oxigenados é que estes últimos contêm oxigênio, o qual não é capaz de liberar energia. A estrutura desses compostos proporciona uma certa capacidade anti-detonante ao combustível sendo, assim, bons substitutos para os aromáticos. Levando em consideração questões ambientais, tal substituição é bem-vinda. A maior parte dos oxigenados utilizados na gasolina são álcoois ($C_x - O - H$) ou éteres ($C_x - O - C_y$), e contém de 1 a 6 carbonos. Pode-se citar como exemplo de álcool adicionado ao combustível, o etanol (C_2H_5OH). Álcoois têm sido utilizados na gasolina desde 1930 em diversos países. Os oxigenados podem ser produzidos através de combustíveis fósseis ou de biomassa.

Oxigenados são adicionados à gasolina para reduzir a reatividade das emissões, mas eles serão úteis somente se as frações de hidrocarbonetos forem cuidadosamente modificadas para utilizar as propriedades de octanagem e volatilidade dessas substâncias. Se as frações de hidrocarbonetos não forem corretamente modificadas, os oxigenados podem aumentar a formação de fumaça e a toxicidade das emissões. Oxigenados não reduzem necessariamente todas as toxinas da exaustão (SHELL, 1983).

1.3.5 Processos de Refino

O óleo cru contém uma larga faixa de hidrocarbonetos, organometálicos e outros compostos contendo enxofre, nitrogênio, etc. Os hidrocarbonetos possuem entre 1 e 60 átomos de carbono, sendo que a gasolina contém algo entre 3 e 12 desses átomos, arranjados de modo específico para obter as propriedades desejáveis.

Uma refinaria irá destilar o óleo cru em diversas frações e, dependendo do produto final desejado, irá aplicar outros processos a essas frações. Entre os produtos obtidos nas refinarias temos: gases combustíveis (como o GNV), gases liquefeitos (GLP), butano,

gasolinas automotiva e de aviação, óleos, lubrificantes e ceras. Boa parte dos processos utilizados na refinaria visam uma maior e melhor produção de gasolina. Alguns desses processos típicos são:

- Craqueamento catalítico: quebra de grandes moléculas de hidrocarbonetos perante um catalisador, gerando uma gasolina contendo aproximadamente 30% de aromáticos e de 20 a 30% de olefinas;
- Hidrocraqueamento: quebra e adiciona hidrogênio às moléculas, produzindo uma gasolina mais saturada e estável;
- Isomerização: aumenta a octanagem da gasolina convertendo cadeias retas em isômeros ramificados;
- Reforma: converte hidrocarbonetos saturados, de baixa octanagem, em outros com maior quantidade de octanas contendo aproximadamente 60% de aromáticos;
- Alquilação: reage olefinas gasosas com isobutano para produzir um líquido composto por iso-alcanos com alta octanagem.

1.3.6 Ensaios Normalizados

O controle das propriedades dos combustíveis é realizado através de ensaios normalizados “que são métodos de medida nos quais o modo operatório foi normalizado por grandes organismos de normatização”, tais como (SANT’ANA, 2001):

- A.S.T.M. - American Society for Testing and Materials;
- I.P. - Institute of Petroleum;
- O.I.S. (ou ISO) - Organisation Internationale de Standardisation.

Os ensaios normalizados tanto podem referir-se a medidas físico-químicas quanto a ensaios de simulação (os quais colocam o produto em condições próximas àsquelas encontradas em sua utilização).

Os ensaios normalizados utilizados para aferir a qualidade da gasolina são agrupados nas seguintes famílias:

1. Ensaaios relacionados à volatilidade

Os ensaios que controlam a volatilidade da gasolina (como de qualquer outro produto petrolífero) têm como objetivos caracterizar por completo sua volatilidade (como a destilação ASTM, por exemplo) ou então determinar os teores de constituintes leves e pesados. Na limitação de leves, pode ser citado o ensaio de ponto de fulgor (*ponto flash*), que é a “temperatura à qual é preciso levar um produto petrolífero líquido para que ele emita, nas condições normatizadas, vapores em quantidade suficiente para que eles possam inflamar-se em presença de uma centelha” (SANT’ANA, 2001). Um importante parâmetro na caracterização da gasolina é a quantidade de componentes pesados em sua constituição (ensaio de Ponto Final ASTM ou de Resíduo ASTM).

As especificações definem as temperaturas nas quais diversas percentagens evaporam. Os limites de destilação incluem a máxima temperatura em que 10% do total é evaporado, o mesmo acontecendo para 50% e 90% (podendo indicar, além da temperatura máxima, a mínima). Outras indicações importantes são os pontos inicial e final de ebulição – PIE e PFE, respectivamente. Na análise da qualidade também é considerado o máximo resíduo de destilação permitido. Além disso, são ainda verificados os limites de pressão de vapor.

A pressão de vapor é uma indicação da pressão que o material irá desenvolver dentro de um recipiente fechado e é particularmente importante para materiais cujos pontos de ebulição são tão baixos que não podem ser destilados em pressão atmosférica sem sérias perdas. O teste é importante com relação à segurança no transporte, isolamento do vapor em sistemas de alimentação de gasolina, tipos de tanque de estocagem utilizados, e nas características de partida de combustíveis de motores (NELSON, 1958, p. 22).

O Ponto de Ebulição Inicial representa a temperatura do vapor quando a primeira gota de condesando cai do condensador. O Ponto Final de Ebulição é a máxima temperatura atingida.

2. Ensaaios relacionados à combustão

A qualidade da combustão é um fator de grande importância tanto em relação à durabilidade e conservação dos motores quanto às questões de cunho ambiental. Existem diversos ensaios que controlam a combustão de produtos petrolíferos. Com relação à gasolina, pode-se destacar os ensaios de octanagem.

O índice de octano é uma propriedade essencial da gasolina, caracterizando a aptidão desta em queimar num motor de ignição por centelha sem provocar detonação (a chamada batida de pino). Esse índice é determinado através dos ensaios RON e MON para motores de ignição por centelha.

A “batida de pino” é consequência da combustão instantânea do combustível em um ponto da câmara de combustão, ao invés de uma combustão progressiva e rápida com a propagação normal da frente de chama, que é oriunda da centelha da vela (SANT’ANA, 2001, p. 18).

Para um determinado combustível, a aparição da “batida de pino” depende de diversos fatores, tais como: pressão e temperatura locais, geometria da câmara de combustão, regulação da injeção/carburação, rotação do motor, regulagem do avanço da chama e taxa de compressão do motor. Deve-se salientar, entretanto, que, para um determinado motor, funcionando sob certas condições, a ocorrência da detonação depende **somente do combustível utilizado**.

Os valores de referência da octanagem foram determinados utilizando o **n-heptano**, que favorece o surgimento da “batida de pino”, como valor 0 e o **isooctano (2,2,4-trimetilpentano)**, que apresenta grande resistência à detonação, como valor 100.

Existem dois métodos normatizados para determinar a octanagem da gasolina: RON (*Research Octane Number*) e MON (*Motor Octane Number*). O método MON utiliza condições de teste mais severas que o RON, resultando em valores menores de octanagem. A diferença entre os valores RON e MON é uma propriedade dos combustíveis chamada de sensibilidade. A sensibilidade do combustível determina se este é capaz ou não de trabalhar adequadamente em diversas condições de operação. Na determinação da qualidade da gasolina, um dado importante é o Índice Antide-tonante (IAD), que é o resultado da média aritmética entre os valores MON e RON ($IAD = (RON + MON)/2$).

3. Ensaio relacionados ao estoque e escoamento de produtos petrolíferos

A propriedade essencial a ser estudada nesses ensaios é a viscosidade. Os métodos utilizados analisam tanto a viscosidade dinâmica, que leva em consideração o atrito entre as partículas do fluido, quanto a viscosidade cinemática, que, além do atrito interno, leva em consideração a densidade do fluido.

4. Ensaio normatizados relacionados à poluição atmosférica e corrosão

Os compostos sulfurados são os principais responsáveis pelos problemas de corrosão causados por produtos petrolíferos e também têm acentuada responsabilidade

quanto à poluição ambiental. Em geral, todo o enxofre existente nos combustíveis se transforma em SO_2 , responsável por diversos problemas do meio-ambiente. Para reduzir a poluição, tem-se limitado a quantidade permitida de enxofre na gasolina. Para as gasolinas de tipo C, o máximo permitido é de 0,10%.

Um ensaio importante relacionado à corrosão e analisado na apuração da qualidade da gasolina é o de corrosividade à lâmina de cobre. Uma lâmina de cobre fica exposta ao combustível sob certas condições e por um período de tempo determinado. Passado esse tempo, ela é comparada visualmente a alguns padrões. Dependendo da coloração da lâmina, o combustível indica uma maior ou menor quantidade de elementos corrosivos.

5. Ensaaios relacionados à estabilidade e à natureza química

Para a gasolina, existem alguns testes importantes com relação à estabilidade e natureza química. Pode-se citar os teores de gomas, de água, de insolúveis e a cor.

As gasolinas provenientes do processo de craqueamento catalítico (com alta octanagem) contêm altos teores de olefinas (podendo conter até mesmo uma pequena quantidade de diolefinas). Esses produtos são os menos estáveis da gasolina. Assim, quando em contato com o oxigênio dissolvido no combustível, reações químicas podem conduzir a uma polimerização, formando as chamadas **gomas**. Os ensaios relacionados às gomas tanto descrevem a quantidade existente no momento da análise (Goma Atual) quanto à possibilidade de sua formação. Para determinação deste último parâmetro, existe o ensaio de período de indução, que “corresponde ao tempo a partir do qual se observa uma queda de pressão de oxigênio que corresponde a uma degradação do produto” (SANT’ANA, 2001, p. 38).

1.3.7 Aspectos de saúde e meio-ambiente na utilização da gasolina

Existem diversas substâncias tóxicas conhecidas na gasolina (HAMILTON, 1996), algumas das quais são confirmadamente cancerígenas. As mais famosas dessas toxinas são o chumbo e o benzeno – que possuem teor regulado. Outros aromáticos e algumas olefinas tóxicas são também controlados. Entretanto, os teores permitidos de aromáticos nas gasolinas atualmente comercializadas no Brasil estão em níveis elevados, sendo um fator de risco para os usuários de combustíveis e trabalhadores do setor.

A remoção de compostos de chumbo da gasolina certamente reduziu o nível de emissões

tóxicas em motores com modernos sistemas de exaustão providos de catalisadores. Contudo, se esses catalisadores não forem utilizados, outras emissões tóxicas podem aumentar. Na substituição do chumbo, com o intuito de manter altos os valores de octanagem, foram adicionados aromáticos, que são, em geral, bastante tóxicos. Os catalisadores automotivos, como qualquer outro equipamento, têm vida limitada, e não são normalmente substituídos – devido a seu alto custo e à pequena fiscalização dos órgãos oficiais – quando estão inutilizáveis. Assim, a utilização de altos teores de aromáticos na gasolina – como é o caso atualmente –, na ausência de catalisadores eficientes, também pode gerar diversos problemas de saúde à população.

Os compostos sulfurados, corrosivos e não-corrosivos, são indesejáveis na gasolina (o teor de enxofre é limitado). Quando um combustível é queimado, o enxofre será transformado em óxidos, os quais, juntamente com a água proveniente da combustão, podem resultar em ácidos (sulfuroso e sulfúrico) que são muito corrosivos e provocam danos ao meio-ambiente (chuva ácida, por exemplo).

2 Metodologia

2.1 Espectro Eletromagnético

A classificação de ondas eletromagnéticas de acordo com a frequência chama-se espectro eletromagnético, que é mostrado na figura 18.

Figura 18: Espectro Eletromagnético

Ondas eletromagnéticas com frequência acima de vários milhares de ciclos por segundo

classificam-se como ondas de rádio. A banda (faixa) de radiodifusão está na região de um megaciclo. A banda de televisão VHF começa a cerca de 50 MHz. Depois vem a banda de UHF, seguida pela banda SHF e pela banda EHF. As ondas de mais alta frequência geradas por osciladores eletrônicos são as chamadas microondas. Os correspondentes comprimentos de onda são de somente alguns centímetros ou mesmo milímetros. Ondas eletromagnéticas de frequências ainda mais altas podem ser produzidas por oscilações moleculares e atômicas. A radiação eletromagnética no intervalo de frequência que vai de $4,3 \cdot 10^{14}$ cps até $7 \cdot 10^{14}$ cps pode ser detectada pelo olho humano e é chamada luz visível. As frequências que estão acima do espectro visível são chamadas, em escala ascendente, de ultravioleta, raios X e raios gama.

2.2 Espectroscopia Dielétrica

A espectroscopia dielétrica é um método relevante para a caracterização da qualidade de produtos petrolíferos. Existem casos na literatura (FOLGERO, 1998) onde esse método é utilizado para o monitoramento da qualidade de óleos crus e suas frações.

Óleos crus têm baixa permissividade e perda, longos tempos de relaxação, e amplas regiões de dispersão. A diferença na permissividade entre óleos de qualidade diferente é pequena. Assim, o sistema deve ser capaz de medir a permissividade com grande acuracidade, precisão, e repetibilidade em uma larga faixa de frequência. (FOLGERO, 1998, p. 881)

Esse mesmo autor diz que normalmente a abordagem tradicional para medições em uma grande faixa de frequência consiste em combinar diversas técnicas de medida e várias células diferentes. Em frequências inferiores a megahertz, a permissividade é determinada através de medidas de impedância. Em frequências maiores, a permissividade é normalmente encontrada por medições do coeficiente de reflexão usando diversas células com diferentes comprimentos de condutores internos. Entretanto, essa metodologia possui alguns inconvenientes. A sensibilidade acima de 100 MHz é muito baixa, devido ao pequeno tamanho da célula e ao baixo volume da amostra. Medidas mais estáveis e com maior precisão são obtidas por transmissão através de células coaxiais. Medidas de transmissão são menos sensíveis a efeitos de ressonância. Assim, uma célula longa com maior volume de amostra deve ser utilizada. Devido a essa razão, a célula utilizada no Laboratório de Dispositivos e Nanoestruturas da UFPe tem um comprimento e um volume maiores que a célula originalmente utilizada, hoje pertencente ao Laboratório de Óptica Não-Linear e Ciência de Materiais da UFC.

No trabalho de Folgero foram utilizadas três técnicas diferentes para cobrir uma faixa de frequência que ia de 1 KHz a 6 GHz:

- De 1 KHz a 10 MHz foram feitas medidas de admitância;
- De 10 MHz a 100 MHz foi medido o coeficiente de reflexão;
- De 100 MHz a 6 GHz foi medido o coeficiente de transmissão.

Segundo o autor, o tamanho da célula é determinado por um compromisso entre sensibilidade e estabilidade mecânica. Uma célula mais longa proporciona alta sensibilidade devido ao grande volume de amostra em seu interior e sua alta capacitância geométrica. Entretanto, uma célula longa torna-se mecanicamente instável, o que pode reduzir a repetibilidade das medidas.

2.3 Materiais e Métodos

O trabalho teve início através da elaboração de uma metodologia de coleta e de procedimentos para preparação controlada das amostras. A metodologia de coleta consistiu em elaborar um mapa estratégico de coleta de amostras visando atingir diversas áreas do município de Fortaleza. Pensava-se, a princípio, em coletar combustível de 10 postos (todos com bandeira BR). Contudo, após contatos com o Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFC, os planos foram ligeiramente alterados. O Laboratório de Combustíveis ofereceu a possibilidade de analisar através de medidas elétricas diversas amostras que já haviam passado por um processo de verificação de qualidade, possuindo, cada uma delas, um laudo do referido laboratório. Poder-se-ia, assim, comparar os laudos obtidos com as medidas realizadas através das técnicas de espectroscopia de impedância e de microondas.

Desse modo, foram escolhidos para a coleta das amostras 5 postos de bandeira BR situados em diversos pontos de Fortaleza. De cada posto deveriam ser retiradas 3 amostras diferentes, sendo estipulado o período de 2 meses entre cada coleta. Assim, as coletas foram realizadas num intervalo aproximado de 6 meses. A legislação acerca da porcentagem em volume de álcool acrescentado à gasolina foi alterada durante o referido período, levando a uma interessante análise da variação dos parâmetros.

Além das amostras coletadas nos postos de combustível, foram analisadas outras provenientes do Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFC. Cabe ressaltar que todas essas amostras possuem laudo com os respectivos ensaios lá realizados.

De outros postos foram coletadas amostras de gasolina e outros combustíveis, como o diesel e o álcool etílico hidratado. Da praça local foram adquiridas amostras de solventes, como *thinner* e aguarrás, além de querosenes. Foram, ainda, analisadas outras substâncias a título de calibração e verificação do método. Entre elas pode-se citar a água destilada, a acetona, o etanol, o metanol e o pentano.

As amostras foram acondicionadas em recipientes de vidro de cor âmbar, possuindo tampa e batoque. Após o acondicionamento, foram armazenadas em baixa temperatura até que as medidas fossem realizadas. Antes da realização da medição, as amostras eram retiradas do local refrigerado com o intuito de atingirem uma temperatura igual ao do ambiente. Assim, as mostras que seriam analisadas em um determinado dia eram retiradas da refrigeração na véspera. Como a temperatura em Fortaleza é relativamente uniforme durante o ano e o local de medida possui condicionamento térmico, considera-se irrelevantes as variações das propriedades decorrentes de alterações na temperatura ambiente.

As análises de líquidos são realizadas através de uma *célula de combustíveis* confeccionada em cobre. A célula possui aberturas para a deposição de líquidos e vedação adequada. Em cada uma de suas extremidades possui um conector do tipo N. O volume necessário para o seu total preenchimento, a fim de evitar que o ar fique presente em seu interior, é de aproximadamente 50 ml. O comprimento da célula, fator importante na análise da atenuação é de 121,9 milímetros. Uma representação esquemática da célula é mostrada na figura 19.

Figura 19: Célula de Combustível - Representação Esquemática

Várias medições foram realizadas em um mesmo dia. Entre cada uma das medições, a célula era lavada com o líquido que teria suas propriedades medidas a seguir e esperava-se

um pequeno intervalo de tempo para sua secagem.

O Laboratório de Dispositivos e Nanoestruturas utiliza em suas análises uma célula similar à acima descrita, possuindo aproximadamente 100 mililitros de volume.

Para a realização das medidas na faixa de rádio-frequência, foi utilizado o impedancímetro HP 4914A que possui uma faixa de varredura de 100 Hz a 40 MHz. Contudo, para a medição com líquidos, foi usado um equipamento auxiliar, um *probe*, para o acoplamento da célula de combustíveis. Com esse acessório, é possível atingir um intervalo de 100 Hz a 100 MHz de varredura. Abaixo, localiza-se a foto do referido equipamento.

Figura 20: HP4194A - Vista Frontal

O impedancímetro fornece diversos parâmetros de leitura, como a própria impedância do dispositivo, sua reatância, etc. Para o trabalho em questão, foram analisados principalmente dois parâmetros: a capacitância C_p e a tangente de perda, ou fator de dissipação, D ($\tan \delta$). Com esses parâmetros à disposição, é possível determinar as propriedades desejadas do combustível.

Outros dois parâmetros também foram medidos em algumas amostras a título de comparação entre as técnicas. Mediu-se diretamente o ganho e a fase de determinados líquidos, o que forneceu uma outra maneira de calcular a atenuação.

Um capacitor cilíndrico coaxial, no vácuo, tem sua capacitância determinada pela seguinte expressão

$$C = \frac{2\pi\epsilon_0 l}{\ln(b/a)} \quad (2.1)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo (igual a 8.854 pFm^{-1}), l é o comprimento da célula

(121,9 mm), a é o raio do condutor interno (1,3175 mm) e b o raio do condutor externo (11,5 mm). Para a célula de combustíveis utilizada, a capacitância (no vácuo) calculada foi de 3,13 pF.

Nossa célula foi considerada um capacitor coaxial. Entretanto, essa análise introduziu erros, pois sua geometria não é exatamente a utilizada no equacionamento acima. Assim, para uma determinação mais acurada da capacitância do combustível, devemos levar em consideração a *capacitância residual da célula*.

Na medição da capacitância com a célula vazia, consideramos a permissividade relativa do ar aproximadamente igual à do vácuo, ou seja, $\kappa_{ar} \approx 1$. Assim, a capacitância total medida deve ser

$$C = C_R + C_C \quad (2.2)$$

onde C é a capacitância medida da célula tendo o ar como dielétrico, C_R é a *capacitância residual* e C_C a capacitância do cilindro coaxial (3,13 pF). Assim, $C_R = C - 3,13$.

Para cada frequência medida tem-se um valor de C diferente. Assim, a capacitância residual é função da frequência. Como mostrado no Capítulo 1, um capacitor preenchido com um determinado dielétrico tem sua capacitância elevada em relação àquela medida no vácuo. Esse aumento é proporcional à constante dielétrica relativa κ' do dielétrico considerado obedecendo à expressão

$$C = C_0 \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} = C_0 \kappa'$$

No nosso caso específico, o valor da constante dielétrica relativa do líquido em análise é

$$\kappa' = \frac{C_p - C_R}{3,13} \quad (2.3)$$

onde C_p é o valor da capacitância da célula quando preenchida com a referida substância.

Determinado o valor da permissividade dielétrica do líquido na faixa de frequência analisada pelo impedancímetro e tendo o valor da perda \mathbf{D} , é simples calcular a constante dielétrica ϵ'

$$\epsilon' = \kappa' \epsilon_0 \quad (2.4)$$

e o fator de perda ϵ''

$$\epsilon'' = \epsilon' D \quad (2.5)$$

De posse de todos os dados citados acima, frequência ν , permissividade ϵ' e fator de

perda ϵ'' , pode-se calcular a atenuação sofrida pelo sinal ao percorrer o dielétrico α através da equação 1.77 (lembrando que α é dependente da frequência, pois é função de ϵ' e ϵ'')

$$8,686\alpha = 8,686 \frac{2\pi\nu}{c} \left\{ \frac{1}{2} \kappa' \left[\sqrt{1 + \tan^2 \delta} - 1 \right] \right\}^{1/2} \left[\frac{dB}{m} \right]$$

sendo $c = 3.10^8 \text{ ms}^{-1}$ a velocidade da luz no vácuo e $\epsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ a permissividade do vácuo.

Com a utilização do impedancímetro, foram realizadas 3 medidas de cada uma das amostras, cada uma delas em um dia diferente. Dessas três valores foi tirada a média que é utilizada neste trabalho. Essas diversas medidas tiveram o mérito de verificar a variação no valor da permissividade medida em diferentes ocasiões. Através da análise dessas divergências, pôde-se averiguar a precisão do método. Assim, diferenças superiores a 1% são consideradas acima da precisão do método. Estabelecido um valor padrão para a constante dielétrica, foi estipulada uma margem de segurança equivalente $\pm 1\%$ do valor medido da constante dielétrica.

Determinado o valor da atenuação de cada amostra através da técnica de espectroscopia de impedância, é possível comparar esses valores com aqueles obtidos através de medidas de ganho e fase – com o próprio impedancímetro – e da análise de microondas. Para as medições nessa última faixa de frequência, foi utilizado o Analisador de Redes Agilent 8714ET (foto abaixo) pertencente ao Laboratório de Dispositivos e Nanoestruturas da Universidade Federal do Pernambuco. Esse equipamento possibilitou uma varredura dos parâmetros de transmissão e reflexão de um sinal na faixa de frequência de 300 KHz a 3 GHz.

Através da análise dos parâmetros de transmissão pôde-se determinar a atenuação imposta pelo líquido ao sinal incidente. O equipamento retorna o parâmetro de transmissão medido ($|S_{21}|_{dB}$), que é dado pela seguinte relação

$$T [dB] = 10 \log\left(\frac{P_{trans}}{P_{inc}}\right) \quad (2.6)$$

O parâmetro de transmissão medido pelo analisador de redes é negativo, caso haja atenuação; ou positivo, se houver ganho. Nas amostras medidas, temos valores menores que zero, ou seja, perda.

De posse dos valores de transmissão das amostras, foi calculada a atenuação através

Figura 21: Agilent 8714ET - Vista Frontal

da expressão

$$8,686\alpha \text{ [dBm}^{-1}] = -\frac{T}{l} \quad (2.7)$$

onde l é a distância entre os planos de medição.

Determinada a atenuação medida com a técnica de impedância de microondas, procedeu-se a sua comparação com os valores provenientes da análise em rádio-freqüência.

Após concluída a análise da gasolina proveniente dos postos BR através de medidas elétricas, procedeu-se a uma comparação dos valores medidos com os dados de outras amostras fornecidas pelo Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL) da UFC. Esse laboratório cedeu diversas de suas amostras para estudo e suas propriedades foram comparadas com aquelas dos combustíveis originários dos postos.

O laudo recebido do LCL contém as seguintes análises:

- Aspecto: se a gasolina apresenta aspectos límpido e sem impurezas;
- Cor;
- Teor Alcoólico;
- Densidade;
- Faixas de destilação: PIE, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95% e PFE;

- Resíduo em ml;
- Índices de octanagem MON e RON;
- IAD: Índice Anti-Detonante = $((\text{MON} + \text{RON})/2)$;
- Teor de Benzeno (porcentagem em volume);
- Olefinas;
- Aromáticos;
- Saturados;
- Enxofre.

Além da análise com gasolina, procedeu-se a um estudo com outros líquidos, tais como: óleo diesel, querosene, solventes, aguarrás, etanol, metanol e acetona.

Foi feito, ainda, um estudo com as seguintes misturas:

- Gasolina C e Álcool Etílico Hidratado;
- Gasolina C e Aguarrás;
- Álcool Etílico Hidratado e Água.

Para as duas primeiras misturas foi feita uma análise tanto da permissividade quanto do parâmetro de transmissão. O álcool etílico e o aguarrás foram adicionados à gasolina em diversas dosagens e a variação dos parâmetros desejados foi observada.

No caso da mistura de álcool etílico e água, apenas a constante dielétrica foi analisada. Diversas amostras foram analisadas, sendo que a fração de cada componente variou de 0 a 100% do volume.

Além disso, foram analisados os valores do parâmetro de transmissão para células com comprimentos diferentes.

3 Resultados e Discussões

3.1 Introdução

Realizadas as medidas das propriedades elétricas das diversas amostras, passaremos a analisar os resultados obtidos. Serão discutidas primeiramente as características das gasolinas A e C e interpretados os resultados das medidas realizadas com elas.

Em seguida, serão verificados os comportamentos de três misturas: Gasolina C com Álcool Etílico Hidratado, Álcool Etílico Hidratado com Água e Gasolina C com Aguardente. As medições das duas primeiras misturas serão comparadas com modelos de misturas existentes na literatura.

Serão também estudados os valores da atenuação, obtidos de três modos diferentes, para algumas amostras, sendo discutida a viabilidade desse tipo de análise.

A seguir serão analisados os dados provenientes das amostras coletadas junto aos postos BR, chamados aqui de Posto 1, Posto 3, Posto 5, Posto 6 e Posto 10. Essa lista é composta por 10 postos, dos quais 5 foram escolhidos para ter seu combustível analisado.

Na sequência, será feita a verificação dos dados obtidos das amostras provenientes do Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFC. É ilustrativo verificar se as amostras rejeitadas apresentam variações significantes das propriedades elétricas com relação às aprovadas pelo LCL.

Ao final, serão apresentados alguns resultados de medições feitas com outros combustíveis e diversos líquidos, o que pode dar uma boa noção das diferenças entre suas propriedades elétricas e as das gasolinas tipos A e C.

Para diversas das análises citadas acima, foram realizadas medidas tanto na faixa de rádio-freqüência – através de um impedancímetro – quanto na de microondas – com um analisador de redes.

3.2 Gasolinas A e C

As figuras 22 e 23 apresentam as curvas de permissividade e do parâmetro de transmissão para duas amostras de gasolina dos tipos A e C.

Figura 22: Gasolinas A e C: Permissividade

A gasolina A provém das refinarias de petróleo e é isenta de álcool etílico. Seus valores de permissividade são mais baixos que aqueles observados para a gasolina C – encontrada nos postos de combustível – que possui álcool etílico misturado em sua composição. O parâmetro de transmissão é mais elevado na gasolina A do que na C. O teor de etanol obedece à legislação vigente e variou no decorrer das coletas aqui estudadas. Essa variação e suas implicações serão apresentadas com mais detalhes posteriormente.

A tabela 1 apresenta os valores de permissividade – em 10 MHz – e do parâmetro de transmissão – em 3 GHz – para as duas amostras de gasolina A e C mostradas nas figuras 22 e 23. Pode-se perceber a grande diferença entre os resultados encontrados. A presença de álcool na gasolina C altera bastante as propriedades elétricas do combustível. O valor da permissividade é mais que duplicado enquanto que o parâmetro de transmissão – um indicador do quanto o material é capaz de atenuar um sinal eletromagnético – vai de um nível de -2,6 dB para a gasolina A, até valores menores que -18,4 dB para a gasolina C (utilizando a célula de 12 cm de comprimento).

Os valores de permissividade exibidos pela figura 22 mostram um crescimento com a

Figura 23: Gasolinas A e C: Transmissão

	Transmissão [dB]	Permissividade
Gasolina A	-2,6	2,19
Gasolina C	-18,4	5,41

Tabela 1: Permissividade e Transmissão: Gasolinas A e C

freqüência, comportamento este discordante do esperado. Uma possível explicação para esse fenômeno é que, devido às características geométricas da célula, o aumento da permissividade nessa faixa de freqüências é ocasionado pela aproximação de uma ressonância. Em sessão posterior, serão mostrados gráficos de permissividade para diversas substâncias que apresentam ressonância na faixa de freqüência entre 1 e 100 MHz.

O gráfico da gasolina A na figura 23 apresenta um aspecto ondulado porque a célula utilizada foi projetada para medição com gasolina C. Essa ondulação aparecerá quando houver altos valores de transmissão. Para transmissões menores, os gráficos terão comportamento similar ao da gasolina C nessa mesma figura.

3.3 Misturas

3.3.1 Gasolina C x Álcool Etílico

As figuras 24 e 25 mostram o comportamento de uma amostra de gasolina C à qual é adicionado um certo volume de álcool etílico hidratado. Inicia-se com um valor pequeno de etanol, apenas 0,5% em volume, passando depois para 1%, 2%, 3%, 4% e finalmente chegando a 5%.

Figura 24: Permissividade da Mistura: Gasolina C x Álcool

Pode-se perceber que a simples adição de 0,5% em volume de álcool provoca uma al-

Figura 25: Transmissão na Mistura: Gasolina C x Álcool

teração considerável nos valores dos gráficos, o que demonstra a sensibilidade dos métodos de análise de propriedades elétricas. Em 10 MHz, o valor da constante dielétrica da amostra com 100% de gasolina C é de 5,38. Quando adiciona-se meio por cento de álcool, a permissividade torna-se 5,61, ou seja, uma diferença de aproximadamente 4%. No caso do parâmetro de transmissão, para uma variação de 0,5% em volume, temos uma diminuição da ordem de 6,8% – de -17,3 dB para -18,5 dB. A tabela 2 mostra os valores da constante dielétrica – em 10 MHz – e do parâmetro de transmissão – em 3 GHz – para cada uma das concentrações acima referidas (utilizando a célula de 12 cm de comprimento).

Gasolina [% em Vol]	Permissividade - 10 MHz	Transmissão [dB] - 3 GHz
100	5,38	-17,33
99,5	5,61	-18,50
99	5,69	-18,78
98	5,91	-19,63
97	6,00	-20,19
96	6,20	-20,99
95	6,36	-21,95

Tabela 2: Permissividade e Transmissão: Gasolina C x Etanol

Pelos gráficos das figuras 24 e 25 podemos perceber o constante aumento da permissividade e a diminuição do parâmetro de transmissão com a correspondente elevação do teor de álcool na mistura. O álcool etílico hidratado apresenta uma constante dielétrica bem

mais elevada do que a gasolina C – algo em torno de 27 contra 5,4 da gasolina. Essa maior tendência de polarização também se mostra no parâmetro de transmissão. A atenuação sofrida na transmissão do sinal é bem mais elevada no etanol do que na gasolina. Assim sendo, os resultados encontrados para essas misturas estão de acordo com o esperado.

A figura 26 mostra o aumento da constante dielétrica – determinada experimentalmente – de uma amostra de gasolina C misturada com álcool etílico à medida que o teor alcoólico vai aumentando. Esses dados experimentais são comparados com os valores obtidos pelos modelos teóricos mostrados nas equações: 1.92 para fases em série; 1.90 para fases em paralelo; 1.87 para o modelo de Maxwell; e 1.95 para o modelo de Lichtenecker – com os teores alcoólicos de 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4% e 5%.

Figura 26: Modelos de Misturas de Dielétricos: Gasolina C x Álcool

Pela figura 26 podemos observar que o comportamento dos valores experimentais obtidos para a mistura *gasolina C x álcool* assemelha-se bastante àquele descrito pelo modelo de fases em paralelo, obtido pela equação 1.90. Dos modelos apresentados, o que mais se distanciou dos dados observados foi o modelo de fases em série. Os modelos de Maxwell e de Lichtenecker têm comportamentos muito similares, apresentando valores intermediários entre os modelos de fases em paralelo e em série.

3.3.2 Gasolina C x Aguarrás

Segundo a definição encontrada na página do *Petroportal* na Internet

Aguarrás – Produto obtido pelo processo de destilação atmosférica do petróleo no intervalo de temperatura (150°C-210°C), classificado numa faixa de destilação intermediária entre a nafta pesada e o querosene. É um solvente muito utilizado na indústria de ceras, graxas e tintas.

Após as medições efetuadas com álcool etílico e gasolina, foi realizada uma análise da mistura de gasolina C com aguarrás.

Figura 27: Permissividade da Mistura: Gasolina C x Aguarrás

As figuras 27 e 28 mostram os gráficos de permissividade e do parâmetro de transmissão para diversos valores de mistura entre a gasolina C e uma amostra de aguarrás obtida no mercado local. A constante dielétrica do aguarrás é de ordem muito próxima àquela encontrada na gasolina tipo A. Como a gasolina C possui álcool etílico em sua composição, sua permissividade é superior à da gasolina A. Assim sendo, a adição de aguarrás à gasolina C deveria provocar uma diminuição de sua constante dielétrica. Podemos observar esse fenômeno na figura 27.

A figura 27 mostra a variação da constante dielétrica de uma mistura gasolina C x aguarrás. Pode-se perceber que, com o aumento do teor de aguarrás na mistura, a

Figura 28: Transmissão na Mistura: Gasolina C x Aguarrás – Medida realizada com célula de 24,9 cm de comprimento

permissividade vai sendo reduzida, como esperado. A partir de uma certa fração, o valor da constante dielétrica reduz-se de maneira aproximadamente uniforme.

Foi observado nas medidas de impedância que, para pequenas frações volumétricas de aguarrás na mistura, o valor da constante dielétrica aumentava, ao invés de diminuir, como seria esperado. Após um certo teor de aguarrás, a permissividade iniciava um processo de redução constante. Esse fenômeno também foi observado nas medidas de microondas. Quando o teor de aguarrás era da ordem de 1% ou 2%, o valor do parâmetro de transmissão da mistura chegava a ser menor que o da gasolina C. Com o aumento do volume de aguarrás, o parâmetro de transmissão começava a aumentar.

A figura 28 mostra a variação do parâmetro de transmissão na mistura gasolina C x aguarrás. Percebe-se um aumento do parâmetro de transmissão com a elevação da quantidade de aguarrás na mistura.

A tabela 3 mostra os valores da constante dielétrica – em 10 MHz – e do parâmetro de transmissão – em 3 GHz – para cada uma das concentrações analisadas.

Gas C [% em Vol]	κ' - 10 MHz	Gas C [% em Vol]	Transmissão [dB] - 3 GHz
100	5,46	100	-32,73
93	5,23	94	-28,96
91	5,05	91	-25,12
87	4,66	86	-20,66
83	4,38	75	-14,36
77	3,81	-	-

Tabela 3: Permissividade e Transmissão: Gasolina C x Aguarrrás – Célula de 24,9 cm

3.3.3 Álcool Etílico x Água

Foram realizadas medições envolvendo a mistura de álcool etílico, adquirido em um posto local, e água destilada. As misturas utilizadas tiveram composições que variaram de 0% a 100% de cada um dos dois componentes envolvidos.

A figura 29 apresenta o comportamento dos dados experimentais e dos modelos teóricos descritos na Revisão Bibliográfica – fases em série, fases em paralelo, Maxwell e Lichtenecker.

De maneira similar ao que foi observado na análise da mistura de gasolina C e álcool etílico, nota-se que o comportamento dos dados experimentais assemelha-se bastante, pelo menos na faixa que vai de 0% a 25% de água destilada, ao obtido através do modelo de fases em paralelo – equação 1.90. O modelo que mais se distancia do observado é o de fases em série – equação 1.92. Os modelos de Maxwell – equação 1.87 – e de Lichtenecker – equação 1.95 – apresentam valores intermediários de permissividade.

Para as misturas com teores de água superiores a aproximadamente 25%, nenhum dos modelos representa adequadamente o comportamento da mistura. Contudo, como o objetivo deste trabalho é a análise de combustíveis e não da água, e visto que 25% de água em um combustível qualquer representa uma contaminação bastante considerável, o modelo de fases em paralelo representa com considerável precisão o comportamento da mistura *etanol x água*.

3.4 Medidas de Atenuação

Para todas as amostras coletadas dos postos de combustível, além das medidas de permissividade e do parâmetro de transmissão, foram também analisadas as curvas de atenuação para esses mesmos dados.

Figura 29: Permissividade da Mistura: Álcool Etílico x Água Destilada

As curvas de atenuação provenientes das medições de impedância, através dos parâmetros capacitância e tangente de perda, foram determinadas pela equação 1.77, enquanto que as curvas obtidas através das medidas de microondas são provenientes da equação 2.7. Uma relação similar a esta última também foi utilizada para a determinação da atenuação pelos parâmetros de ganho e fase utilizando o impedancímetro. Deve-se lembrar que as medidas de impedância foram realizadas numa faixa de frequência que vai de 1 MHz a 100 MHz, enquanto que as de microondas estendem-se de 300 kHz a 3 GHz.

A figura 30 mostra as três curvas de atenuação para uma amostra de gasolina obtida junto ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFC – LCL –, denominada 4773.

Pode-se perceber que existe uma tendência geral de aumento da atenuação com a frequência, embora os dados obtidos por microondas estejam menos estáveis. Para todas as amostras estudadas neste trabalho, a faixa inicial do espectro varrido pela técnica de microondas apresentou valores que seguem o padrão observado na figura 30: nos primeiros pontos, uma diminuição da atenuação seguida por um aumento que, como pode ser deduzido pela análise dos diversos gráficos do parâmetro de transmissão, ocorre para todas as demais frequências. Entretanto, apenas esta estreita faixa de frequência – de 1 a 100 MHz – é comum aos dois métodos e a instabilidade dos valores obtidos por microondas dificulta qualquer comparação que vise a uma análise da qualidade.

Figura 30: Atenuação: Amostra 4773 LCL

As duas outras curvas da figura 30 foram feitas utilizando um impedancímetro, sendo diferentes apenas os parâmetros medidos. A curva obtida pela medição de ganho e fase resulta mais diretamente da medição experimental, pois os dados são coletados já em decibéis. É levado em consideração apenas o comprimento da célula. Já a curva obtida através dos parâmetros capacitância e perda resulta da utilização da equação 1.77.

As figuras 31, 32 e 33 representam a comparação entre a atenuação obtida através da análise de impedância – capacitância e perda – e da análise de microondas para as amostras do Posto 3. Os valores exibidos nos gráficos estão mostrados na tabela 4. No caso das coletas 2 e 3, o teor alcoólico da gasolina é de $24 \pm 1\%$, enquanto que na coleta 1 é de $22 \pm 1\%$.

Há dois fatos importantes a ressaltar na análise dos gráficos e da tabela:

1. Observa-se claramente que a atenuação, quando medida por impedância, apresenta um valor maior nas amostras 2 e 3 do que na amostra 1. Esse comportamento era esperado, pois, como a constante dielétrica dessas amostras mais recentes é maior, pois o teor alcoólico aumentou em 2% com relação à amostra 1, a atenuação provocada por elas também deve aumentar. Deve-se salientar, contudo, que as medidas de $\tan \delta$ – que é um componente importante no cálculo da atenuação, como pode ser visto na equação 1.77 –, apresentaram menor repetibilidade do que as

de permissividade. Entretanto, essas variações nas medições da tangente de perda foram parcialmente compensadas pelo fato de κ' também figurar na equação 1.77. Ainda assim, pelas curvas de atenuação obtidas para os demais postos, através da análise de impedância, e que não estão mostradas neste trabalho por serem bastante redundantes, pode-se afirmar que a medida da permissividade é mais recomendável do que a de perda como índice de balizamento da qualidade da gasolina.

2. Os valores de atenuação derivados das medidas em microondas não apresentam consistência nessas baixas frequências. Deve-se lembrar que os pontos de convergência entre as duas técnicas estão situados na faixa de 1 a 100 MHz. A técnica de microondas aqui utilizada varreu o espectro de 0,3 MHz a 3 GHz. Assim, a intersecção entre os dois métodos é muito restrita. Como pode ser visto na figura 38, só existe uma diferenciação no parâmetro de transmissão – cujo valor está diretamente relacionado à atenuação – entre as amostras 1, 2 e 3 na parte final do espectro. Assim, os valores iniciais não se distinguem muito uns dos outros. Existem referências (FOLGERO, 1998) em que o parâmetro de transmissão não é utilizado na faixa de frequências abaixo de 100 MHz. Assim sendo, medidas de atenuação utilizando a técnica de microondas não apresentam, para as frequências mais baixas, definição suficiente para serem utilizadas na distinção entre diversas amostras de combustível.

Figura 31: Posto 3 Coleta 1 – Atenuação

Figura 32: Posto 3 Coleta 2 – Atenuação

Valores de Atenuação [dB/m]						
	Posto3C1	Posto3C1	Posto3C2	Posto3C2	Posto3C3	Posto3C3
Freq [MHz]	Imp	Trans	Imp	Trans	Imp	Trans
1	0,0053	1,9503	0,0097	1,7226	0,0077	1,9139
10	0,0159	1,4586	0,0228	1,4768	0,0278	1,3311
30	0,0575	0,9213	0,0712	1,1217	0,0925	1,3402
45	0,1344	1,1854	0,1648	1,1581	0,1996	1,1581
60	0,2617	0,2657	0,3241	0,3477	0,3705	0,6391
75	0,4673	1,4677	0,5665	1,2491	0,6215	1,5405
90	0,7991	1,1854	0,9453	1,0215	1,0085	1,1672
100/105	1,1000	1,2856	1,3019	1,5223	1,3784	1,4130

Tabela 4: Posto 3 – Atenuação

Figura 33: Posto 3 Coleta 3 – Atenuação

As amostras dos demais postos de combustível reforçam o que já foi exposto, ou seja, que tanto na análise da atenuação derivada de medidas de impedância, quanto naquela proveniente de medidas de microondas, a atenuação não mostrou ser um parâmetro confiável, pelo menos na faixa de 1 a 100 MHz, segundo os métodos aqui utilizados, para a determinação da qualidade da gasolina. Assim, no estudo dos postos feito a seguir, serão utilizados como forma de comparação apenas valores de permissividade e do parâmetro de transmissão em suas respectivas faixas de frequência.

3.5 Posto 1

A figura 34 mostra a variação da parte real da permissividade relativa (κ') da gasolina C comum coletada no Posto 1. A faixa de frequência utilizada nessa análise vai de 1 MHz a 100 MHz. Vale ressaltar que todas as medidas de constante dielétrica em “baixa frequência”, mostradas neste trabalho, foram realizadas utilizando esse mesmo intervalo. As amostras em questão são as provenientes das coletas 2 e 3. No período dessas coletas, o teor de álcool etílico utilizado era de 24% em volume. Na frequência de 10 MHz, por exemplo, a amostra 2 tem um valor de $\kappa' = 5,45$, enquanto que a amostra 3 apresenta um valor de $\kappa' = 5,42$, o que resulta em uma diferença percentual inferior a 0,6%. Esse valor está dentro da faixa de erro do método, indicando uma consistência dos valores obtidos

das duas amostras.

Figura 34: Posto 1 – Permissividade

A figura 35 mostra o resultado da análise em microondas do parâmetro de transmissão para as mesmas amostras 2 e 3 do Posto 1. Pode-se verificar que, como no caso da análise na faixa de rádio-frequência, os valores obtidos são bastante próximos. A 3 GHz, por exemplo, a amostra 2 apresenta um valor do parâmetro de transmissão de aproximadamente $-17,34$ dB, enquanto que a amostra 3 possui um valor de $-17,21$ dB, o que resulta em uma diferença de $0,76\%$, valor inferior ao erro considerado.

Vale explicar o porquê do fato de terem sido analisadas acima apenas as amostras das coletas 2 e 3 do Posto 1. A amostra da coleta 1 estava nitidamente fora das especificações. Com um simples exame visual era possível observar que se tratavam de duas fases distintas. Quando medida a permissividade dessa amostra, os valores obtidos apresentaram sempre grande variação, dependendo de qual das fases estava em maior quantidade no momento da análise. A figura 36 mostra a variação ocorrida entre as várias medições. Pode-se perceber que, em determinados momentos, os valores da constante dielétrica aproximam-se de 5 (em 10 MHz), o que está próximo do esperado. Contudo, em outros momentos, a permissividade cai para níveis próximos a 3, indicando a presença maior de uma substância com constante dielétrica baixa, possivelmente um solvente.

Figura 35: Posto 1 – Parâmetro de Transmissão

Figura 36: Posto 1 Coleta 1 – Permissividade

3.6 Posto 3

No gráfico da figura 37, encontramos um comportamento entre as amostras 2 e 3 semelhante ao observado na figura 34. Os valores das permissividades relativas são próximos: na frequência de 10 MHz, $\kappa' = 5,45$ e $\kappa' = 5,42$ para as amostras 2 e 3 do Posto 1, respectivamente, enquanto que $\kappa' = 5,47$ e $\kappa' = 5,52$ para as respectivas amostras do Posto 3.

Apesar de as amostras do Posto 3 apresentarem valores próximos, é preciso notar que a constante dielétrica da amostra 3 é relativamente elevada, situada fora da faixa considerada como “normal”.

Dentro das medições de permissividade com amostras consideradas “dentro das especificações”, pôde-se constatar que valores próximos a 5,43 (na frequência de 10 MHz) foram os mais representativos. Considerando um erro estimado para o método da ordem de $\pm 1\%$, temos um intervalo “de segurança” variando de aproximadamente 5,37 a 5,49.

Assim sendo, a amostra 3 do Posto 3, que tem, a 10 MHz, um valor de κ' igual a 5,52 revela certos “indícios” que poderiam ser melhor esclarecidos por um laboratório equipado para analisar a qualidade de combustíveis através de procedimentos normatizados.

Figura 37: Posto 3 – Permissividade

A figura 38 descreve a variação do parâmetro de transmissão para as amostras do

Posto 3. Aqui, novamente, temos consistência entre esses dados, que representam valores pertencentes até a faixa de microondas, com aqueles provenientes da análise através de impedância. Novamente podemos ver que a amostra 3 apresenta um “descolamento” da amostra 2, tendo um menor valor de transmissão na frequência de 3 GHz ($-18,27$ dB comparado a $-17,90$ dB). Isso significa que o sinal que atravessa a amostra 3 é mais atenuado pelo combustível do que aquele viajando pela amostra 2.

Através da análise de constante dielétrica por impedância, constatamos que a amostra 3 apresenta valores maiores que a 2. Por transmissão, vemos que a atenuação naquela amostra também é superior à desta.

Figura 38: Posto 3 – Parâmetro de Transmissão

Um fato muito importante, e fortuito, deve agora ser salientado. Durante o decorrer deste trabalho de análise, ocorreu uma mudança na legislação quanto ao teor alcoólico máximo permitido na gasolina. Quando as amostras 1 de cada posto foram recolhidas, o nível máximo tolerado de álcool era de $22\% \pm 1\%$. Na época de recolher as amostras 2 e 3, a legislação discriminava um teor limite de $24\% \pm 1\%$. Essa alteração de 2% no teor alcoólico representou uma grande diferença no valor da permissividade e também, pelas razões anteriormente citadas, do parâmetro de transmissão. Isso pode ser facilmente verificado com a análise das figuras 37 e 38. Pode-se perceber um nítido descolamento da amostra 1 em relação às amostras 2 e 3.

Essa variação ascendente de 2% no teor alcoólico ocasionou um aumento de apro-

ximadamente 10% no valor da constante dielétrica – κ' passou de 4,94 para 5,47 com relação à amostra 2. Fala-se em valor aproximado de 10% porque essas amostras estão sob análise, não podendo ser utilizadas como parâmetros precisos. Contudo, verifica-se nos outros postos um comportamento bastante semelhante a este.

A alteração de 2% no teor alcoólico também ocasionou alteração no parâmetro de transmissão. Para a amostra 1, a 3 GHz, temos um valor de $-15,53$ dB, enquanto que para a amostra 2, na mesma frequência, temos $-17,90$ dB. Essa elevação é ainda maior que a registrada pela permissividade, sendo de aproximadamente 15%

3.7 Posto 5

Analisando a figura 39, relativa à permissividade observada nas amostras do Posto 5, pode-se perceber novamente a diferença existente entre as amostras 2 e 3 e a amostra 1. Como já foi dito anteriormente, essa variação deve-se à menor quantidade de álcool etílico presente na primeira.

Podemos perceber, contudo, que, diferentemente dos postos 1 e 3, onde havia grande proximidade entre as amostras 2 e 3 – ainda que no Posto 3 o valor da terceira amostra tenha sido muito elevado –, no caso do Posto 5, os números são bastante diferentes. Na frequência de 10 MHz, temos que, para a amostra 2, o valor de κ' é de 5,49, situado ainda dentro dos limites de nossa “faixa segura”. A amostra 3 apresenta, na mesma frequência, um valor para a permissividade de $\kappa' = 5,38$, também dentro do intervalo considerado normal. Assim, apesar de serem números bastante distintos, ambas situam-se dentro da faixa de tolerância, ainda que nos extremos opostos.

Analisando a figura 40, vemos que o parâmetro de transmissão para a amostra 2 apresenta valores bem menores do que os verificados na amostra 3.

Para a amostra 2, a 3 GHz, o parâmetro de transmissão é de $-17,94$ dB, enquanto que para a amostra 3, nessa mesma frequência, é de $-17,01$ dB, ambos situados entre -17 e -18 dB.

3.8 Posto 6

A figura 41 mostra os valores da constante dielétrica para as três amostras do Posto 6. Neste caso, temos praticamente a sobreposição das curvas das amostras 2 e 3, o que

Figura 39: Posto 5 – Permissividade

revela valores muito próximos de permissividade. Novamente, a amostra 1 tem um valor inferior ao das outras, pois possui um menor teor alcoólico.

Na frequência de 10 MHz, o valor da permissividade da amostra 2 é de 5,42 e o da amostra 3 é de 5,43. A diferença entre as duas medidas é inferior a 0,2%. Para se ter uma idéia, essa diferença é menor do que aquela observada entre duas medidas consecutivas – realizadas num intervalo de 24 horas – de uma mesma amostra. Deve-se salientar, ainda, que ambas situam-se muito próximas ao valor médio obtido com amostras aprovadas pelo Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes, sendo que a amostra 3 apresenta justamente o mesmo valor (5,43).

Com relação à medida do parâmetro de transmissão, a sobreposição das curvas não é tão clara (figura 42). Mesmo assim, os valores estão muito próximos.

Para a amostra 2, o valor do parâmetro de transmissão é de $-17,29$ dB, enquanto que para a amostra 3 é de $-17,59$ dB. A diferença é de aproximadamente 1,7%. Como pode ser observado, essa variação é bastante superior àquela verificada com o método de impedância.

A amostra 1 apresenta um valor para o parâmetro de transmissão de $-16,28$ dB, que é cerca de 5,8% inferior ao obtido com a amostra 2.

Figura 40: Posto 5 – Parâmetro de Transmissão

3.9 Posto 10

A figura 43 apresenta os gráficos da constante dielétrica das amostras do Posto 10. Pode-se perceber que os valores de permissividade das amostras 2 e 3 estão bastante próximos, principalmente na faixa final do espectro.

O valor da permissividade da amostra 2 a 10 MHz é de 5,46, enquanto que o da amostra 3 é de 5,41. Ambos os valores situam-se próximos de 5,43, estando dentro da faixa tolerada.

A figura 44 apresenta os valores do parâmetro de transmissão para as amostras do Posto 10. Os resultados novamente são compatíveis com aqueles obtidos através da análise por impedância. A amostra 2 apresenta um valor menor do parâmetro de transmissão do que o da amostra 3.

O valor do parâmetro de transmissão da amostra 2, a 3 GHz, é de $-17,45$ dB, enquanto que a amostra 3 apresenta um valor de $-17,20$ dB na mesma frequência.

Figura 41: Posto 6 – Permissividade

3.10 Amostras do LCL-UFC

Passaremos agora à análise das amostras provenientes do Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFC. As amostras estudadas são as seguintes: 13075, 4644, 4646, 4665, 4773 e 4791.

A amostra 13075 não está presente nas figuras que se seguem porque o laudo respectivo a ela não pôde ser providenciado em tempo hábil. Contudo, seus valores de permissividade estão fora da faixa tida como normal.

A tabela 5 apresenta os dados referentes à análise das amostras obtidas junto ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFC.

Das cinco amostras representadas na tabela 5, duas apresentam valores fora dos padrões estabelecidos pela norma. Os valores de referência utilizados nessa análise correspondem àqueles discriminados na Portaria Nº 309, de 27 de dezembro de 2001, da ANP – Agência Nacional de Petróleo. Posteriormente, o valor máximo tolerado de álcool na gasolina C passou de $22 \pm 1\%$ para $24 \pm 1\%$. As descrições das técnicas a serem utilizadas, das normas a serem seguidas e dos valores de referência discriminados pela Portaria Nº 309 estão em anexo.

As amostras 4644 e 4665 representadas na tabela 5 possuem valores fora da tolerância

Análises	Unidade	4644	4646	4665	4773	4791
Tipo de Gasolina		Comum	Aditivada	Comum	Aditivada	Comum
Aspecto	-	LIMS *	LIMS *	LIMS *	LIMS *	LIMS *
Teor Alcoólico	% vol	23	25	25	23	23
Cor	-	Amarela	Amarela	Verde	Amarela	Verde
Dens (20/4°C)	-	0,7559	0,749	0,7626	0,7554	0,7555
Destil. PIE	°C	42	40	42	40	43
Destil. 5%	°C	52	50	52	51	47,5
Destil. 10%	°C	55,5	54	55,5	54,5	53
Destil. 20%	°C	61	60	62	61	59
Destil. 30%	°C	66	65,5	67	66	-
Destil. 40%	°C	70	70	71	70	-
Destil. 50%	°C	73	73	73,5	73	72
Destil. 60%	°C	75	75,5	76	76	75,5
Destil. 70%	°C	126	123	130	127	-
Destil. 80%	°C	147	148	152	152	139
Destil. 90%	°C	181	174	174	180	168,5
Destil. 95%	°C	-	196	-	209	188
Destil. PFE	°C	229	207	216	214,5	209
Residuo	ml	3	1,2	3,2	1	1,2
MON	-	83,3	82,9	83,9	83,4	83,1
RON	-	99	98,9	100,7	99,4	99,1
IAD	-	91,1	90,9	92,3	91,4	91,1
Benzeno	%vol	0,97	0,47	0,72	0,5	0,4
Olefinas	-	25,9	18,5	17,1	23,1	20,6
Aromáticos	-	21,9	18,3	26,2	19,4	18,1
Saturados	-	26,7	36,3	29	31,4	35,4
Enxofre	%m/m	0,02	-	-	-	-

Tabela 5: Amostras LCL

Figura 42: Posto 6 – Parâmetro de Transmissão

permitida pela legislação vigente.

A amostra 4644 apresentou um ponto final de ebulição de 229 °C, onde a especificação indica um limite de 220 °C. Essa elevação na temperatura final de ebulição indica a presença de constituintes “mais pesados” na gasolina, ou seja, de moléculas maiores. Sabemos que os solventes e outros contaminantes de origem petrolífera apresentam moléculas maiores que as da gasolina. Um alto PFE pode indicar a presença de algumas dessas substâncias. Além disso, a amostra 4644 apresentou uma quantidade maior de resíduos, ao final do processo de destilação, maior do que a permitida, o que também indica a presença excessiva de componentes mais pesados que os da gasolina.

As alterações apresentadas pela amostra 4665 em relação ao que determina a legislação dizem respeito apenas ao volume máximo de resíduos. A indicação legal é de um limite de 2% do volume total. No caso dessa amostra, o valor é de 3,2%, o que representa um nível bastante alto de elementos pesados.

Os gráficos comparativos das análises através de medidas elétricas das amostras provenientes do LCL encontram-se nas figuras 45 e 46.

A figura 45 representa os valores de permissividade para as várias amostras na faixa de 0 a 100 MHz. Pode-se perceber que as amostras aprovadas – 4646, 4773 e 4791 – têm valores muito próximos. Em 10 MHz, a amostra 4646 apresenta $\kappa' = 5,44$; a amostra

Figura 43: Posto 10 – Permissividade

Figura 44: Posto 10 – Parâmetro de Transmissão

Figura 45: Permissividade das amostras do LCL

Figura 46: Transmissão nas amostras do LCL

4773 $\kappa' = 5,41$; e a amostra 4791 $\kappa' = 5,44$. Percebe-se que a diferença máxima entre elas é da ordem de 3 centésimos, o que equivale a aproximadamente 0,5% – valor inferior ao erro considerado para o método. As amostras reprovadas apresentam valores bastante diferentes das outras. A amostra 4644 apresenta um valor bem inferior de permissividade quando comparado ao esperado. Em 10 MHz, $\kappa' = 5,25$, que está abaixo do valor mínimo – $\kappa' = 5,37$. Deve-se salientar que nesta amostra foi constatado um ponto de ebulição final superior ao prescrito pela legislação, indicando a presença de componentes pesados na gasolina. Esses componentes, como os solventes, apresentam, geralmente, valores baixos de constante dielétrica, o que reduziria a permissividade da mistura. A amostra 4665 apresenta valores de permissividade em 10 MHz ($\kappa' = 5,58$) bastante acima do valor máximo da faixa permitida ($\kappa' = 5,49$). O último componente da gasolina existente nessa amostra sofreu ebulição a 216 °C. Entretanto, os resíduos de destilação representam 3,2% do volume total. Deduz-se, portanto, que dentro do resíduo de destilação existe um componente com alto valor de constante dielétrica e alto ponto de ebulição.

A figura 46 mostra a variação do parâmetro de transmissão para as mesmas amostras. Pode-se perceber que a amostra 4665, tendo maiores valores de permissividade, apresenta um parâmetro de transmissão menor, e uma conseqüente atenuação maior, que o das outras amostras. Esperava-se que ocorresse também uma separação dos valores da amostra 4644 com relação àquelas aprovadas pelo LCL. Pode-se observar que o parâmetro de transmissão da amostra 4644 em comparação ao das amostras aprovadas é visivelmente inferior nas frequências mais baixas do gráfico. Entretanto, na parte final do espectro, a diferença deixa de ser considerável. Ainda assim, é possível perceber que o comportamento dessa amostra não é similar ao das demais.

3.11 Outras Substâncias

Passaremos agora à análise da constante dielétrica de diversas substâncias estudadas. A figura 47 apresenta valores de permissividade para as seguintes substâncias: Gasolina A proveniente da Copene – Certificado de Qualidade de número 29281, cujo laudo encontra-se em anexo; Querosene obtido no comércio local, chamado de agora em diante de Querosene A; Querosene obtido no comércio local (de outro fabricante), denominado agora de Querosene B; Aguarrrás Comercial; Solvente Comercial; Óleo Diesel de posto localizado em Fortaleza.

Pode-se observar pela análise da figura 47 que o óleo diesel apresenta um valor maior

Figura 47: Permissividade: Gasolina A, Aguarrás, Querosene A, Querosene B, Solvente Comercial e Óleo Diesel

de permissividade que as demais substâncias. O menor valor de constante dielétrica apresentado é o do solvente comercial. Os dois querosenes, produzidos por diferentes fabricantes, apresentam um comportamento similar, principalmente nas frequências mais baixas. A gasolina tipo A e o aguarrás também possuem valores muito próximos, sendo impraticável realizar a distinção entre os dois através dessa metodologia de ensaio.

É importante salientar que quaisquer dessas substâncias que fossem adicionadas à gasolina C provocaria uma sensível redução de sua constante dielétrica, pois a gasolina comercializada apresentou uma permissividade da ordem de 5,4, enquanto que essas substâncias têm valores na faixa entre 2,1 e 2,3, na frequência de 10 MHz.

A tabela 6 apresenta os valores da permissividade dessas substâncias em 10 MHz.

As figuras 48 e 49 apresentam valores medidos de capacitância e permissividade para amostras de água destilada, álcoois metílico e etílico para análise e acetona para análise.

A figura 48 apresenta a relação entre a capacitância das amostras medidas na frequência de 1 MHz e o valor obtido da literatura para a constante dielétrica nessa mesma frequência. Pode-se perceber um alinhamento quase perfeito entre a capacitância medida e os valores da literatura, indicando que a precisão da análise se mantém para diversos valores de constante dielétrica. A linha tracejada mostra os dados depois de um tratamento

Substância	Permissividade [10 MHz]
Gasolina A	2,16
Querosene A	2,21
Querosene B	2,21
Aguarrás	2,15
Solvente Comercial	2,12
Óleo Diesel	2,29

Tabela 6: Permissividade: Gasolina A, Aguarrás, Querosene A, Querosene B, Solvente Comercial e Óleo Diesel

Figura 48: Capacitância Medida em 1 MHz x Permissividade da Literatura

com o software *Microcal Origin*, não diferindo muito da reta original. Esse tipo de análise é útil, pois, definida a equação de uma reta como essa, bastaria ler a capacitância de uma amostra qualquer para calcular, através da função da reta, o valor da permissividade.

Figura 49: Permissividade: Água Destilada, Álcool Etílico, Álcool Metílico e Acetona

A figura 49 mostra os valores de permissividade na faixa de 1 a 100 MHz para as quatro substâncias. Pode-se perceber que cada uma das amostras apresenta ressonância – característica da célula de combustível – dentro do espectro analisado e que quanto maior a constante dielétrica, menor é esta frequência. Para a água, esta é aproximadamente 53 MHz, para o metanol em torno de 76 MHz, para o etanol é cerca de 85 MHz e para a acetona temos o valor mais elevado de 97 MHz. Este comportamento fornece uma explicação para o fato da permissividade da gasolina aumentar com a frequência na faixa entre 1 e 100 MHz. Como a gasolina tem um valor menor de permissividade que o das substâncias mostradas na figura 49, a ressonância – para a célula utilizada neste trabalho – ocorrerá após a frequência de 100 MHz. Assim, a permissividade aumenta devido à aproximação da frequência de ressonância da célula – para a gasolina C, algo próximo a 195 MHz.

A tabela 7 mostra os valores da capacitância e da permissividade medidas e da constante dielétrica da literatura (ASI INSTRUMENTS INC., 2002) para a frequência de 1 MHz.

Foram realizadas medidas do parâmetro de transmissão com outras substâncias além

Substância	Cp Medida [pF]	K' Experimental	K' (ASI Instr.)
Água	262,3	81,4	80,4
Metanol	114,9	34,3	32,6
Etanol	89,1	26,1	24,3
Acetona	75,0	21,6	20,7

Tabela 7: Água, Acetona e Etanol: Valores Experimentais e Valores Obtidos da Literatura

da gasolina tipo C. A figura 50 nos mostra as diferentes curvas obtidas com a gasolina A, a gasolina C e o álcool etílico – obtido junto a uma distribuidora de combustíveis. Observa-se que o parâmetro de transmissão para o álcool é muito menor que o das demais substâncias, indicando uma atenuação do sinal muito maior devido à polarização de suas moléculas. Na frequência de 3 GHz, o parâmetro de transmissão do álcool etílico tem valor de $-99,6$ dB, enquanto o da gasolina C analisada é de $-18,4$ dB e o da gasolina A é de $-2,6$ dB. Pode-se perceber que a atenuação do sinal na gasolina A é muito pequena. Isso se justifica pelo fato da gasolina A ser composta praticamente apenas de hidrocarbonetos, moléculas em geral muito pouco polares.

Figura 50: Transmissão: Álcool Etílico, Gasolina C e Gasolina A

A figura 51 mostra os valores da atenuação – em dB – medidos através da técnica de impedância – ganho e fase – para quatro amostras: gasolina tipo A, gasolina tipo C, uma mistura com 50% de gasolina A e 50% de álcool etílico hidratado e uma amostra pura

desse mesmo álcool.

Figura 51: Atenuação: Gasolina A, Gasolina C, Mistura Gasolina A x Álcool 50%, Álcool Etílico Hidratado

Pode-se perceber que para as amostras de gasolina tipos A e C os valores em decibéis são muito semelhantes, como os mostrados na tabela 8. Para a amostra com 50% de álcool etílico misturado à gasolina A, percebe-se um aumento na atenuação, que é ainda mais acentuado quando analisamos a amostra de álcool hidratado.

Substância	20 MHz	50 MHz	80 MHz
Gasolina A	0,47	0,76	0,90
Gasolina C	0,47	0,69	0,92
Gas A x Etanol 50%	0,60	1,87	3,95
Etanol	2,22	10,27	18,28

Tabela 8: Atenuação [dB]: Gasolina A, Gasolina C, Mistura Gasolina A x Álcool Etílico Hidratado 50%, Álcool Etílico Hidratado

Nos casos das gasolinas A e C, existem frequências onde a atenuação observada na gasolina A é superior àquela medida na C. Nos casos onde existe grande quantidade de álcool envolvida fica fácil distinguir os valores das diferentes amostras. Assim, pelos resultados de atenuação observados para as amostras de gasolina A e C na faixa de frequência analisada pelo impedancímetro, ficou claro que a análise de ganho e fase não apresenta uma definição comparável com aquela observada pela análise da permissividade.

Conclusões

As medidas de permissividade – através da técnica de espectroscopia de impedância – e as do parâmetro de transmissão – utilizando a espectroscopia de microondas – mostraram, para praticamente todas as amostras aqui analisadas, uma grande similaridade. Os comportamentos relativos das amostras obtidas, segundo uma das técnicas, encontraram correspondência nos valores conseguidos através da outra.

Através da repetição das medidas de permissividade com uma mesma amostra em dias diferentes, observou-se que havia uma erro inerente à técnica de medição, que pôde ser mensurado em torno de $\pm 1\%$.

O valor da permissividade encontrado para a gasolina tipo C, com teor alcoólico da ordem de $24\% \pm 1\%$, na frequência de 10 MHz, foi de $5,43 \pm 1\%$. Ou seja, a constante dielétrica de qualquer amostra com essas características, em 10 MHz, deve estar dentro da faixa que vai de 5,37 a 5,49.

Observou-se que o parâmetro de transmissão medido nas amostras de gasolina tipo C, com teor alcoólico de $24\% \pm 1\%$, oscilou na faixa que vai de -17 a -18 dB (para a célula de 12,2 cm de comprimento).

As primeiras amostras coletadas de cada posto – coleta 1 –, apresentaram valores de permissividade e do módulo do parâmetro de transmissão bastante inferiores àqueles observados nas amostras das coletas 2 e 3. Este fato é explicado pelo aumento no teor alcoólico da gasolina determinado pela legislação vigente na época das duas últimas coletas. Houve um aumento de 2% na quantidade de álcool permitida, passando de $22\% \pm 1\%$ para $24\% \pm 1\%$.

As medições de impedância e do parâmetro de transmissão realizadas nas amostras com laudo provenientes do Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFC – LCL – são compatíveis com as análises físico-químicas de controle. As amostras aprovadas pelo LCL também foram aprovadas pela análise através de medidas elétricas. Contudo, a análise dos dados de permissividade mostrou que esta técnica é mais recomendável como índice de balizamento da qualidade da gasolina.

Na mistura de gasolina C e álcool etílico observou-se, como esperado, que, com o aumento do teor de álcool, houve uma elevação da permissividade, bem como um crescimento da absorção. Como o álcool é uma molécula polar, ao contrário dos hidrocarbonetos da gasolina, quando um campo elétrico é aplicado, ocorre polarização da sua estrutura. Esse comportamento pode ser comprovado pela maior constante dielétrica encontrada na gasolina C em relação à gasolina A. Existe também uma atenuação maior, observada pela diminuição do parâmetro de transmissão, com a elevação do teor alcoólico. Com relação aos modelos de mistura analisados, observou-se que a mistura *gasolina C x etanol* apresenta um comportamento bastante similar ao descrito pelo modelo de fases em paralelo – pelo menos nas dosagens aqui analisadas.

Na mistura de gasolina C com o solvente aguarrás, verificou-se a redução da constante dielétrica, pois o aguarrás tem uma permissividade muito parecida com a da gasolina tipo A. Houve também um aumento do parâmetro de transmissão, indicando uma redução da atenuação, o que é também bastante natural. Entretanto, como os valores de constante dielétrica e do parâmetro de transmissão entre a gasolina C e o aguarrás são bem mais próximos que os existentes entre a gasolina C e o álcool etílico, a dosagem necessária de aguarrás na gasolina, para que haja uma detecção através dos métodos de medidas elétricas, é maior.

Na mistura entre água destilada e álcool etílico, observou-se que o comportamento da mistura assemelhou-se àquele descrito pelo modelo de fases em paralelo até aproximadamente a fração de 75% de álcool. Com o aumento do teor de água, o comportamento da mistura difere de todos os modelos analisados.

Na análise de outros derivados de petróleo, observou-se que todos têm valores de constante dielétrica muito próximos aos da gasolina A. O óleo diesel apresentou os maiores valores de permissividade, seguidos pelos querosenes – de marcas diferentes –, que tiveram comportamentos bastante similares. O aguarrás e a gasolina A apresentaram valores muito próximos. E a menor constante dielétrica foi detectada no solvente comercial.

Na medida realizada com líquidos de permissividade conhecida, de qualidade assegurada, verificou-se um comportamento linear entre os valores de constante dielétrica teórica e a capacitância medida. Esse fato demonstra que é possível determinar, com precisão satisfatória, a permissividade de outras amostras através da capacitância e da equação da reta obtida empiricamente.

A atenuação calculada através dos valores medidos de C_p e D mostrou valores menores que aqueles apresentados pelas técnicas diretas (por transmissão e por ganho e fase),

enquanto que a atenuação medida por transmissão apresentou os valores mais altos.

Os métodos de medidas elétricas apresentaram boa precisão e consistência em seus resultados. Para uma análise mais precisa dos valores de constante dielétrica e de transmissão, seria necessário um maior controle das condições de medição – como a temperatura, por exemplo. Para análise em campo, essas condições são impraticáveis. Mesmo assim, os métodos mostraram precisão suficiente para serem utilizados, principalmente se pudermos comparar os valores esperados com um padrão proveniente da distribuidora. Assim, a análise deve ser feita tomando-se por base valores relativos das propriedades, comparados a um padrão, e não valores absolutos.

Uma equipe de campo, tendo em mãos a análise de uma amostra proveniente da distribuidora, poderia rastrear esse lote e comparar o valor da gasolina medida nos postos com esse valor de referência. A precisão observada por este trabalho é suficiente para detectar diversas formas de adulteração, pois os valores das propriedades elétricas dos adulterantes são bastante diversos daqueles da gasolina C e a quantidade usada na adulteração normalmente não é pequena, pois, em caso contrário, não haveria vantagens comerciais.

Assim, a análise das propriedades elétricas, quando realizada em campo, em condições não controladas, é útil como forma de triagem da gasolina C. Caso haja algum problema, a amostra seria encaminhada para um laboratório, onde se utilizariam os testes normatizados e seria elaborado um parecer mais detalhado.

Perspectiva de Trabalhos Futuros

Como sugestão para possíveis trabalhos futuros, tem-se:

- Realização de um estudo comparativo entre as absorções experimentais medidas pelas diversas técnicas, utilizando-se células com diferentes geometrias;
- Estudo da atenuação e da constante dielétrica para outros combustíveis e derivados de petróleo;
- Estudo das propriedades elétricas de outras substâncias utilizadas na indústria ou produzidas por ela;
- Estudo da correlação entre as propriedades elétricas de um combustível, ou outra substância de uso industrial, com diversas propriedades físico-químicas;

- Estudo de um modelo teórico que descreva mais adequadamente as propriedades experimentais das misturas.

Referências

- AGILENT TECHNOLOGIES. *Agilent Technologies 8712ET and 8714ET RF Network Analyzers User's Guide*. USA, June 2000.
- ANDERSON, J. C. *Dielectrics*. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1964.
- ANP. *Portaria Nº 309*. [S.l.], 27 de dezembro de 2001.
- ASI INSTRUMENTS INC. *Dielectric Constant Reference Guide*. <http://www.asiinstr.com/dc1.html>, 2002.
- BAILEY, A. E. (Ed.). *Microwave Measurements*. 2nd.. ed. London, United Kingdom: Peter Peregrinus Ltd., 1989.
- BAKER-JARVIS, J.; JANEZIC, M. D. Analysis of a two-port flanged coaxial holder for shielding effectiveness and dielectric measurements of thin films and thin materials. *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, v. 38, n. 1, p. 67–70, February 1996.
- BAKER-JARVIS, J. et al. Analysis of an open-ended coaxial probe with lift-off for nondestructive testing. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, v. 43, n. 5, p. 711–718, October 1994.
- BAKER-JARVIS, J.; JANEZIC, M. D.; JONES, C. A. Shielded open-circuited sample holder for dielectric measurements of solids and liquids. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, v. 47, n. 2, p. 338–344, April 1998.
- BAKER-JARVIS, J.; VANZURA, E. J.; KISSICK, W. A. Improved technique for determining complex permittivity with the transmission/reflection method. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, v. 38, n. 8, p. 1096–1103, August 1990.
- BAO, J.-Z.; SWICORD, M. L.; DAVIS, C. C. Microwave dielectric characterization of binary mixtures of water, methanol, and ethanol. *J. Chem. Phys.*, v. 104, n. 12, p. 4441–4450, 22 March 1996.
- CALLISTER JR, W. D. *Materials science and engineering: an introduction*. 4th.. ed. USA: John Wiley & Sons, 1997.
- CHEW, W. C.; OLP, K. J.; OTTO, G. P. Design and calibration of a large broadband dielectric measurement cell. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, v. 29, n. 1, p. 42–47, January 1991.
- COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics. *Journal of Chemical Physics*, v. 9, p. 341–351, April 1941.

- COLE, R. H. et al. Time domain reflection methods for dielectric measurements to 10 *ghz*. *J. Appl. Phys.*, v. 66, n. 2, p. 793–802, July 1989.
- COLLIN, R. E. *Foundations for Microwave Engineering*. Second. New York: IEEE Press, 2001.
- FOLGERO, K. Bilinear calibration of coaxial transmission/reflection cells for permittivity measurement of low-loss liquids. *Meas. Sci. Technol.*, n. 7, p. 1260–1269, 1996.
- FOLGERO, K. Broad-band dielectric spectroscopy of low-permittivity fluids using one measurement cell. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, v. 47, n. 4, p. 881–885, August 1998.
- FOLGERO, K. et al. A broad-band and high sensitivity dielectric spectroscopy measurement system for quality determination of low-permittivity fluids. *Meas. Sci. Technol.*, n. 6, p. 995–1008, 1998.
- FRASSON, M. V. S. *Classe ABNT: confecção de trabalhos acadêmicos em \LaTeX segundo as normas ABNT*. <http://abntex.codigolivres.org.br>, 2002. Versão 1.
- HAMILTON, B. *FAQ: Automotive Gasoline*. [S.l.], 1996. Usenet Newsgroup: rec.autos.tech; Company URL: www.irl.cri.nz.
- HEWLETT-PACKARD COMPANY. *Network Analyzer Basics*. BALLO, D. Santa Rosa, California - USA, 1998.
- HIPPEL, A. von. *Dielectrics and Waves*. 2nd.. ed. Boston - London, 1954.
- JENKINS, S. et al. Comparison of three numerical treatments for the open-ended coaxial line sensor. *Electronic Letters*, v. 26, n. 4, p. 234–236, 15th February 1990.
- JESSEN, K. S. *\LaTeX demo: Exemplos com \LaTeX 2 ϵ* . jessen@acm.org, 2001. Versão: 1.13.
- MAHAN, B. H. *Química: um curso universitário*. 2^a. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1972.
- MARTINS, D. S.; ZILBERKNOP, L. S. *Português Instrumental*. 22^a. ed. Porto Alegre: Editora Sagra Luzzatto, 2001.
- MEYERS, R. A. (Ed.). *Handbook of petroleum refining processes*. 2nd.. ed. USA: McGraw-Hill, 1997.
- MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. *Electroceramics: Materials - Properties - Applications*. London: Chapman & Hall, 1990.
- NELSON, W. L. *Petroleum Refinery Engineering*. Tokyo: McGraw-Hill Kogakusha, 1958. (McGraw-Hill series in chemical engineering).
- OREAR, J. *Física*. 1^a. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1971.
- PETROBRÁS DISTRIBUIDORA S.A. *Portal Br*. <http://www.br.com.br>, 2002.

PETROGATE TRADE CENTER S/C LTDA. *Petroportal*.
<http://www.petroportal.com.br>, 2002.

SANT'ANA, H. B. de. Engenharia de refino de petróleo. Notas de aula da disciplina de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará: Engenharia de Refino de Petróleo. 2001.

SCHMIDT, W. *Materiais Elétricos*. São Paulo - SP: Editora Edgard Blücher Ltda., 1979.

SHELL (Ed.). *The Petroleum Handbook*. Sixth. Amsterdam: Elsevier, 1983. Compiled by staff of the Royal Dutch/Shell Group of Companies.

SMYTH, C. P. *Dielectric Behavior and Structure*. New York: McGraw-Hill Book Company Inc., 1955. (International Chemical Series).

SOLYMAR, L.; WALSH, D. *Electrical Properties of Materials*. Sixth. Oxford: Oxford Science Publications, 1998.

TJOMSLAND, T. et al. Comparison of infrared and impedance spectra of petroleum fractions. *Fuel*, v. 75, n. 3, p. 322–332, 1996.

WARBRICK, J. et al. *Essential L^AT_EX++*. [S.l.], 1994.

Anexo

Anexo A - Portaria N° 309 / ANP

PORTARIA N° 309, DE 27 DE DEZEMBRO DE 2001

Art. 2º Para efeitos desta Portaria as gasolinas automotivas classificam-se em:

- 1.gasolina A - é a produzida no País, a importada ou a formulada pelos agentes econômicos autorizados para cada caso, isenta de componentes oxigenados e que atenda ao Regulamento Técnico;
- 2.gasolina C - é aquela constituída de gasolina A e álcool etílico anidro combustível, nas proporções e especificações definidas pela legislação em vigor e que atenda ao Regulamento Técnico.

Art. 3º As Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores de gasolinas automotivas deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 02 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha do produto comercializado, armazenado em embalagem cor âmbar de 1(um) litro de capacidade, fechadas com batoque e tampa inviolável, mantida em temperatura igual ou inferior a 18°C e acompanhada de Certificado de Qualidade.

Art. 5º Às gasolinas geradas pelas Refinarias, pelas Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, pelo Formulador e àquelas importadas somente poderão ser incorporados álcool etílico anidro, aditivos e corantes nos teores e especificações estabelecidos pela legislação em vigor.

§ 1º As adições de produtos à gasolina referidas no caput são prerrogativa exclusiva do Distribuidor de Combustíveis Líquidos Derivados do Petróleo, Álcool Combustível e Outros Combustíveis Automotivos.

§ 2º É vedado ao Distribuidor vender gasolina que não seja do tipo C.

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se às gasolinas automotivas comercializadas em todo o território nacional e estabelece suas especificações.

2. Normas aplicáveis

A determinação das características dos produtos será realizada mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) e Métodos Brasileiros (MB) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou de normas da American Society for Testing and Materials (ASTM).

Os dados de precisão, repetitividade e reprodutibilidade, fornecidos nos métodos relacionados a seguir, devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa do mesmo, obtida segundo método ASTM D 4057 - Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products.

As características constantes da Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

MÉTODO ABNT

- **MB 424** Produtos líquidos de petróleo - Determinação dos tipos de hidrocarbonetos pelo indicador de absorção por fluorescência.
- **MB 457** Combustível - Determinação das características antidetonantes - Índice de octano - Método motor.
- **NBR 4149** Gasolina e misturas de gasolina com produtos oxigenados - Determinação da pressão de vapor - Método seco.
- **NBR 6563** Gás Liquefeito de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo - Determinação de enxofre - Método da lâmpada.
- **NBR 7148** Petróleo e Produtos de Petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro.

- **NBR 9619** Produtos de Petróleo - Determinação das propriedades de destilação NBR 13992 Gasolina Automotiva - Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC).
- **NBR 14065** Destilados de Petróleo e Óleos Viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
- **NBR 14156** Produtos de Petróleo - Determinação da pressão de vapor - Mini Método.
- **NBR 14359** Produtos de Petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre.
- **NBR 14478** Gasolina - Determinação da estabilidade à oxidação pelo método do período de indução.
- **NBR 14525** Combustíveis - Determinação de goma por evaporação.
- **NBR 14533** Produtos de Petróleo - Determinação do enxofre por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (Energia Dispersiva).

MÉTODO ASTM

- **D 86** Distillation of Petroleum Products.
- **D 130** Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Varnish Tes.
- **D 381** Existent Gum in Fuels by Jet Evaporation.
- **D 525** Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method).
- **D 1266** Sulfur in Petroleum Products (Lamp Method).
- **D 1298** Density, Relative Density (Specific Gravity), of API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method.
- **D 1319** Hydrocarbons Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption.
- **D 2622** Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry.

- D 2699** Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by the Research Method.
- D 2700** Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by the Motor Method.
- D 3120** Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry.
- D 3237** Lead In Gasoline By Atomic Absorption Spectroscopy.
- D 3606** Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography.
- D 4052** Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter.
- D 4294** Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy.
- D 4953** Vapor Pressure of Gasoline and Gasoline-oxygenate Blends (Dry Method).
- D 5190** Vapor Pressure of Petroleum Products (Automatic Method).
- D 5191** Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method).
- D 5443** Paraffin, Naphthene, and Aromatic Hydrocarbon Type Analysis in Petroleum Distillates Through 200°C by Multi-Dimensional Gas Chromatography.
- D 5453** Sulphur in light hydrocarbons, motor fuels and oils by ultraviolet fluorescence.
- D 5482** Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method - Atmospheric).
- D 6277** Determination of Benzene in Spark-Ignition Engine Fuels Using Mid Infra-red Spectroscopy.

(1) De incolor a amarelada, isenta de corante.

(2) 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

(3) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 1298.

(4) Límpido e isento de impurezas.

Figura 52: Tabela de Especificação

(5) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.

(6) O AEAC a ser misturado às gasolinas automotivas para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com o teor e a especificação estabelecidos pela legislação em vigor.

(7) No intuito de coibir eventual presença de contaminantes o valor da temperatura para 90% de produto evaporado não poderá ser inferior à 155 °C para gasolina A e 145°C para gasolina C.

(8) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor das octanagem MON e do IAD da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor mínimo estabelecido pela legislação em vigor. (9) Fica permitida a comercialização de gasolina automotiva com MON igual ou superior a 80 até 30/06/2002.

(10) Índice antidetonante é a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos MON e RON.

(11) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0 kPa ao valor máximo especificado para a Pressão de Vapor.

(12) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor do Período de Indução da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor máximo estabelecido pela legislação em vigor.

(13) O ensaio do Período de Indução só deve interrompido após 720 minutos, quando aplicável, em pelo menos 20% das bateladas comercializadas. Neste caso, e se interrompido antes do final, deverá ser reportado o valor de 720 minutos.

(14) Os teores máximos de Enxofre, Benzeno, Hidrocarbonetos Aromáticos e Hidrocarbonetos Olefínicos permitidos para a gasolina A referem-se àquela que transformar-se-á em gasolina C através da adição de $22\% \pm 1\%$ de álcool. No caso de alteração legal do teor de álcool na gasolina os teores máximos permitidos para os componentes acima referidos serão automaticamente corrigidos proporcionalmente ao novo teor de álcool regulamentado.

(15) Utilização permitida conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos a base de metais pesados.

(16) Fica permitida alternativamente a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados prevalecerão os valores determinados pelos ensaios MB424 e D1319.

(17) Até 30/06/2002 os teores de Hidrocarbonetos Aromáticos e Olefínicos podem ser apenas informados.

Anexo B - Certificado de Qualidade 29281 - COPENE

Figura 53: Certificado de Qualidade de Gasolina A - N° 29281 COPENE