



PROJETO E DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ÓPTICO DIFERENCIAL PARA
DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO EM ÁLCOOL ETÍLICO HIDRATADO
COMBUSTÍVEL

Fábio Ouverney Costa

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientadores: Marcelo Martins Werneck
José Luiz da Silva Neto

Rio de Janeiro
Março de 2014

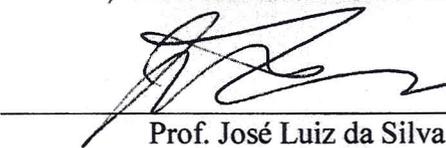
PROJETO E DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ÓPTICO DIFERENCIAL PARA
DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO EM ÁLCOOL ETÍLICO HIDRATADO
COMBUSTÍVEL

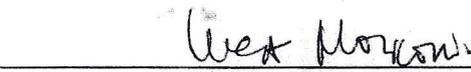
Fábio Ouverney Costa

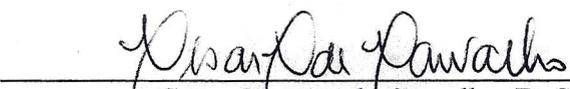
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA ELÉTRICA.

Examinada por:


Prof. Marcelo Martins Werneck, Ph.D.


Prof. José Luiz da Silva Neto, Ph.D.


Prof. Luca Roberto Moriconi, D. Sc.


Cesar Cosenza de Carvalho, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2014

Costa, Fábio Ouverney

Projeto e Desenvolvimento de Sensor Óptico Diferencial para Determinação de Concentração em Álcool Etilico Hidratado Combustível/Fábio Ouverney Costa. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XIII, 93p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Marcelo Martins Werneck

José Luiz da Silva Neto

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Elétrica, 2014.

Referencias Bibliográficas: p. 78-90.

1. Refratometria. 2. Concentração de soluções hidroalcoólicas. 3. Índice de Refração. I. Werneck, Marcelo Martins *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Elétrica. III. Título.

Dedicatória

Dedico esta dissertação à minha noiva, Kelly; a meus pais, Fernando e Adélia; meu irmão, Marcelo, e toda minha família; a meus amigos e orientadores. Sem eles este trabalho não teria sido possível.

Agradecimentos

À minha noiva e à minha família, que sempre acreditaram e torceram por mim, em todos os momentos.

A todos os meus amigos e colegas de trabalho, pelo companheirismo.

Ao meu chefe, Valter Aibe, pelos imensuráveis ensinamentos, pelo apoio e compreensão.

Ao meu orientador, Marcelo Martins Werneck, por me orientar e permitir a execução deste trabalho.

Ao meu orientador e amigo José Luiz da Silva Neto, por me mostrar o caminho da ciência e sempre estar disponível para me orientar e ensinar.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

PROJETO E DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ÓPTICO DIFERENCIAL PARA DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO EM ÁLCOOL ETÍLICO HIDRATADO COMBUSTÍVEL

Fábio Ouverney Costa

Março/2014

Orientadores: Marcelo Martins Werneck

José Luiz da Silva Neto

Programa: Engenharia Elétrica

Neste trabalho foi desenvolvido um sensor óptico para medição de concentração de misturas líquidas, com arranjo diferencial inovador, objetivando a determinação de concentração de água em Etanol Combustível para controle de qualidade de combustíveis. A meta almejada foi a medição na ordem de 10^{-4} unidade de índice de refração, correspondendo a variações de água na ordem de 0.5% em massa, com baixa sensibilidade às variações de temperatura, ângulo de incidência e outros fatores externos.

O conceito básico trata da medição da diferença entre o índice de refração de uma referência certificada e uma amostra a ser inspecionada. No *setup* implementado, um feixe de laser é dividido em dois, de forma que um deles incida em uma interface prisma/referência e o outro, em uma interface prisma/amostra. A intensidade de cada feixe refletido é função do índice de refração do líquido. Fotodiodos captam os feixes resultantes e um circuito eletrônico filtra e realiza a amplificação diferencial. Uma placa de aquisição, através de um programa em Simulink[®], capta os sinais, exportando os dados para um programa em *Mathematica*[®], que determina a concentração através de uma modelagem matemática desenvolvida para este fim.

Os resultados mostram que o sensor é capaz de realizar medições de índice de refração com repetitividade da ordem de $10^{-4} \sim 5 \cdot 10^{-5}$ unidade de índice de refração, equivalendo a 0,2~1% em massa de água em álcool.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

DESIGN AND DEVELOPMENT OF DIFFERENTIAL OPTICAL SENSOR FOR
DETERMINATION OF CONCENTRATION IN ETHANOL FUEL

Fábio Ouverney Costa

March/2014

Advisors: Marcelo Martins Werneck

José Luiz da Silva Neto

Department: Electrical Engineering

In this work it was developed a new optical sensor for measuring the concentration of liquid mixtures, with innovative differential configuration, in order to determine the concentration of water in Ethanol Fuel for fuel quality control. The desired goal was the measurement of refractive indices in the order of 10^{-4} refractive index unit, corresponding to variations on the order of 0.5 ~ 1.0 % by weight of water in the desired range, with low sensitivity to temperature variations, incidence angle and other external factors.

The basic concept of the instrument is the measurement of the difference between the refractive index of a certified reference of Ethanol Fuel and a sample to be inspected. In the used setup, a laser beam is splitted in two, so that one beam focus in a prism/reference interface and the other in a prism/sample interface. The intensity of each reflected beam is function of the refractive index of the material in contact with the prism. Two photodiodes capture the resulting laser beams and an electronic circuit filters the signal and performs the differential amplification. An acquisition board through a Simulink® program captures the generated signals and export the data to a program in *Mathematica*®, which resolves the concentration of water through a mathematical model developed for this purpose.

The results show that the sensor is capable of performing measurements of refractive index with repeatability in the order of $10^{-4} \sim 5 \cdot 10^{-5}$ refractive index unit, corresponding to 0.2~1 wt% of water in alcohol.

Índice

Lista de figuras	x
Lista de tabelas	xiii
Capítulo 1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Organização do trabalho	3
Capítulo 2 Revisão bibliográfica	5
2.1 Estado da arte	5
2.1.1 Métodos à fibra óptica.....	5
a) Refração.....	5
b) Reflexão Parcial	8
c) LPG.....	10
2.1.2 Óptica aberta	11
a) Detecção de Ângulo de Brewster	11
b) Detecção de Ângulo crítico.....	12
c) Refração.....	14
2.1.3 Outros métodos	15
2.1.4 Medição Diferencial.....	15
2.2 Teorias da Luz	17
2.2.1 Teoria da propagação – A luz como onda eletromagnética.....	17
2.2.2 Índice de Refração	17
2.2.3 Polarização da Luz	18
2.3 As Equações de Fresnel.....	19
2.4 Índice de Refração e Concentração de Misturas	21
2.5 Distribuição Espectral: Fórmula de Sellmeier	22
2.6 Laser diodos	22
Capítulo 3 Análise das características do sensor	25
3.1 Sensor Diferencial de Índice de Refração por Reflexão de Fresnel	26
3.2 Modelagem Matemática.....	27
3.2.1 Divisão pela referência	31
3.2.2 Ajuste do sensor	31
3.2.3 Fonte de Luz Policromática	33
3.2.4 Influência da Temperatura.....	34
3.2.5 Faixa de operação e ângulo de incidência	34
3.3 Análise teórica do desempenho do sensor	37

3.4	Comparação entre os métodos.....	41
3.4.1	Variação do ângulo de incidência	42
3.4.2	Variação do índice de refração do prisma.....	44
3.4.3	Quanto à intensidade da fonte luminosa	46
3.4.4	Variação na razão de polarização	46
3.4.5	Variação simultânea de todos os parâmetros	48
Capítulo 4	Metodologia e Montagem Experimental	49
4.1	Montagem.....	49
4.1.1	Ângulo de incidência do laser na interface.....	51
4.2	Fonte de Luz.....	54
4.3	Aparatos Ópticos	55
4.3.1	Beamsplitter	57
4.3.2	Espelho.....	59
4.4	Circuitos eletrônicos	60
4.4.1	Fotodiodos	60
4.4.2	Amplificadores e filtros:.....	61
4.4.3	<i>Driver</i> Diodo Laser	63
4.5	Caracterização da mistura etanol + água.....	64
4.6	Ajuste do sensor	64
4.7	Aquisição e tratamento dos dados.....	65
Capítulo 5	Resultados e discussões	66
5.1	Descrição dos Experimentos	66
5.2	Tabelas Comparativas: Concentração.....	66
5.3	Tabelas Comparativas: Índice de Refração	68
5.4	Gráficos de desempenho do sensor diferencial compensado pela referência.....	69
5.4.1	Cálculo de Incertezas	71
Capítulo 6	Conclusão	76
Capítulo 7	Referências bibliográficas.....	78
Anexo A	Programa Mathematica® para Determinação das Concentrações.....	91
Anexo B	Constantes	93

Lista de figuras

Figura 1: Adulteração de combustível em postos de abastecimento no Brasil, por tipo de combustível, em porcentagem de não-conformidade [13 adaptado].	2
Figura 2: Sensor de índice de refração baseado em reflexão por fibra óptica [18 adaptado].	6
Figura 3: Perfil de intensidade para diversos índices de refração do meio [20 adaptado].	7
Figura 4: Esquema experimental de um sensor de índice de refração por reflexão na ponta da fibra, utilizando divisor de fibra óptica e multiplexador óptico para referencia de intensidade [27 adaptado].	8
Figura 5: Resposta do espectro luminoso refletido, para o sensor imerso em líquidos de diferentes índices de refração. A refletividade no pico (zona A) não e alterada, e a alteração de seu comprimento de onda determina a variação na temperatura. A alteração na reflectancia nas outras zonas (B e C) determinam a variação no índice de refração da substancia em análise [32 adaptado].	9
Figura 6:Princípio básico de funcionamento de uma LPG [44 adaptado].	10
Figura 7: Ângulo de Brewster: Luz linearmente polarizada paralelamente ao plano de incidência é totalmente transmitida para o meio de índice n_2 .	12
Figura 8: Esquema do refratometro baseado na detecção do ângulo critico [59 adaptado].	13
Figura 9: Fase (a) e amplitude (b) da luz refletida. Linha cheia: Polarização P; linha pontilhada: Polarização S.	13
Figura 10: Intensidade Luminosa Normalizada para: (a) Índice de refração puramente real, (b) e (c) absortividade crescente.	14
Figura 11: Imagem adquirida pelo CCD [59 adaptado].	14
Figura 12: Princípio de funcionamento de um medidor de índice de refração diferencial baseado na lei de snell [70 adaptado].	15
Figura 13: Ângulo de saída em função da diferença de índice de Refração.	16
Figura 14:Esquema de funcionamento de um medidor de índice de refração diferencial baseado na detecção do ângulo critico [72 adaptado].	16
Figura 15: Luz com polarização a) linear, b) circular e c) elíptica [76 adaptado].	19
Figura 16: Comportamento da onda Eletromagnética em uma interface de dois meios com índice de refração diferentes.	19
Figura 17: Potencia óptica para cada polarização, em função da corrente no diodo laser, para um laser com comprimento de onda central $\lambda=642\text{nm}$ [84 adaptado].	23
Figura 18: Comportamento do Laser com a temperatura [85 adaptado].	24
Figura 19: Alteração do comprimento de onda central com a temperatura [86 adaptado].	24
Figura 20: Principio de funcionamento de sensor simples por reflexão de Fresnel.	25
Figura 21: Principio de funcionamento do sensor diferencial.	26
Figura 22: Gráfico da intensidade luminosa refletida em função do índice de refração da amostra e relação entre polarização P e S ($\%S = 100\%-\%P$). Dados de entrada: $\theta_i = 1.05\text{rad rad}$, $np = 1.4885$.	32
Figura 23: Reflectância para diversas polarizações. As curvas representam luz com polarização, de cima pra baixo: 100%S (0%P), 75%S (25%P), 50%S (50%P), 25%S (75%P) e 0%S (100%P).	33
Figura 24: Gráfico do índice de refração da solução em função da concentração de etanol, de 0 a 100% (%vol) [94].	35
Figura 25: Gráfico do índice de refração em função da temperatura e concentração para baixas concentrações de água (% em massa de água) [95].	35

Figura 26: Ângulo crítico para diversas concentrações de água em etanol (% em massa) e temperatura.	36
Figura 27: Sensibilidade do índice de refração calculado (nc) a mudanças no	39
Figura 28: Sensibilidade do índice de refração calculado (nc) a mudanças no índice de	39
Figura 29: Sensibilidade do índice de refração calculado (nc) a mudanças na razão de polarização $\partial C * na\partial rpol$	40
Figura 30: Erro na medição do índice de refração da amostra (Δn_a) em função do erro do ângulo de incidência ($\Delta\theta_i$).	42
Figura 31: Erro na medição do índice de refração da amostra (Δn_a) em função do erro do ângulo de incidência ($\Delta\theta_i$). (a) Sensor Diferencial; (b) Sensor Diferencial Compensado.	43
Figura 32: Função densidade de probabilidade do erro na medição do índice de refração da amostra devido a variações no ângulo de incidência ($\Delta\theta_i$). (a) Sensor Simples; (b) Sensor Diferencial (azul) e Sensor Diferencial com Referência (vermelho).	43
Figura 33: Erro na medição do índice de refração da amostra (Δn_a) em função do erro índice de refração do prisma (Δn_p).	44
Figura 34: Erro na medição do índice de refração da amostra (Δn_a) em função do erro índice de refração do prisma (Δn_p). (a) Sensor Diferencial; (b) Sensor Diferencial Compensado.	45
Figura 35: Função densidade de probabilidade do erro na medição do índice de refração da amostra, para variações no índice de refração do prisma. (a) Sensor Simples; (b) Sensor Diferencial (azul) e Sensor Diferencial com Referência (vermelho).	45
Figura 36: Erro na medição do índice de refração da amostra (Δn_a) em função do erro na razão de polarização (Δk_{pol}).	46
Figura 37: Erro na medição do índice de refração da amostra (Δn_a) em função do erro na razão de polarização (Δk_{pol}). (a) Sensor Diferencial; (b) Sensor Diferencial Compensado.	47
Figura 38: Função densidade de probabilidade do erro na medição do índice de refração da amostra, para variações na razão de polarização. (a) Sensor Simples; (b) Sensor Diferencial (azul) e Sensor Diferencial com Referência (vermelho).	47
Figura 39: Função densidade de probabilidade do erro na medição do índice de refração da amostra, para variação simultânea de todos os parâmetros. (a) Sensor Simples; (b) Sensor Diferencial (azul) e Sensor Diferencial com Referência (vermelho).	48
Figura 40: Esquema da montagem do sensor diferencial.	49
Figura 41: Montagem experimental realizada.	50
Figura 42: Ângulos de reflexão/refração no prisma.	51
Figura 43: Distâncias dos pontos de reflexão e refração do laser.	53
Figura 44: Espectro de potência normalizada para três diodos lasers (L1, L2 e L3).	54
Figura 45: Espectro de potência normalizada para três diodos lasers (L4, L5 e L6).	54
Figura 46: Recipiente para acondicionamento das soluções. Dimensões internas (caixa) l=21,15mm, p=21,95mm, h=24,65mm. Tampa: l=60mm, p=30mm, h=10mm.	55
Figura 47: Dispersão espectral para o acrílico para comprimentos de onda variando entre 0.58 e 0.70 μm a 20°C.	56
Figura 48: Comportamento do índice de refração do acrílico com a temperatura: a) para cinco comprimentos de onda diferentes (C-Line: Vermelho – 656.27nm); b) dn/dT para diversas temperaturas [100,101].	57
Figura 49: <i>Beamsplitter</i> : Transmissão em função do comprimento de onda para polarização P e S [102].	57

Figura 50: Transmissão e reflexão dos campos elétricos P e S em: a) <i>Beamsplitter</i> polarizador; b) <i>Beamsplitter</i> não polarizador [86].	58
Figura 51: Reflectância do espelho em função do comprimento de onda [103].	59
Figura 52: CI OPT101; (a) foto externa (b) Circuito Eletrônico [104].	60
Figura 53: (a) Responsividade normalizada em corrente do fotodiodo em função do comprimento de onda; (b) Responsividade em tensão para diversos valores de resistência de realimentação [104 adaptado].	61
Figura 54: Circuito eletrônico para transdução do sinal luminoso em sinal elétrico.	62
Figura 55: Placa eletrônica prototipada para transdução do sinal luminoso em sinal elétrico.	63
Figura 56: Circuito para ajuste da luminosidade do diodo laser.	63
Figura 57: Índice de refração da mistura etanol em função da temperatura para diversas concentrações. As linhas cheias representam os valores dos índices de refração para concentrações, de cima pra baixo, de: 9,12, 8,52, 6,28% em massa [95].	64
Figura 58: Concentração medida em função da concentração real, para concentração de referência de 3,20% em massa de água.	70
Figura 59: Concentração medida em função da concentração real, para concentração de referência de 7,44% em massa de água.	70
Figura 60: Concentração medida em função da concentração real, para concentração de referência de 10,71% em massa de água.	71

Lista de tabelas

Tabela 1: Características do Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) e Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) [adaptado] em relação à concentração.	2
Tabela 2: desvios padrões obtidos no cálculo do índice de refração dos sensores simples, diferencial e diferencial compensado para variação no ângulo de incidência.	44
Tabela 3: Desvios padrões obtidos no cálculo do índice de refração dos sensores simples, diferencial e diferencial compensado, para variação no índice de refração do prisma.	45
Tabela 4: Desvios padrões obtidos no cálculo do índice de refração dos sensores simples, diferencial e diferencial compensado, para variação da razão de polarização.	47
Tabela 5: Desvios padrões obtidos no cálculo do índice de refração dos sensores dreto, diferencial e diferencial compensado, para variação simulatânea de todos os parâmetros.	48
Tabela 6: Fatores de qualidade para os lasers testados.....	55
Tabela 7: Coeficientes de cauchi para o PMMA a 20°C.....	56
Tabela 8: Características do <i>Beamsplitter</i> não polarizador [102].....	58
Tabela 9: Características do <i>Beamsplitter</i> polarizador [102].	59
Tabela 10: Concentrações médias e desvios padrão para todos os sensores. Concentração da Referência: 3,20% em massa de H ₂ O.	67
Tabela 11: Concentrações médias e desvios padrão para todos os sensores. Concentração da Referência: 7,44% em massa de H ₂ O.	67
Tabela 12: Concentrações médias e desvios padrão para todos os sensores. Concentração da Referência: 10,71% em massa de H ₂ O.	68
Tabela 13: Índice de Refrção médios e desvios padrão para todos os sensores. Concentração da Referência: 3,20% em massa de H ₂ O.	68
Tabela 14: : Índice de Refrção médios e desvios padrão para todos os sensores. Concentração da Referência: 7,44% em massa de H ₂ O.	68
Tabela 15: Índice de Refrção médios e desvios padrão para todos os sensores. Concentração da Referência: 10,71% em massa de H ₂ O.	69
Tabela 16: Valores médios, incertezas e tipos de distribuição das massas medidas de etanol e água.	73
Tabela 17: Valores médios, incertezas e tipos de distribuição dos parâmetros.....	74
Tabela 18: Constante de calibração <i>kcal</i> para diversas concentrações.....	74
Tabela 19: Incertezas de <i>kcal</i> (% em massa) para diversas concentrações, fator de abrangência k=2.....	74

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

A matriz energética é um fator determinante para o equacionamento do desenvolvimento sustentável com o crescimento econômico e social de um país, independentemente de seu tamanho ou importância em termos globais. O Brasil apresenta um avanço em relação aos demais países do mundo industrializado, com 45,3% de seu potencial energético proveniente de fontes renováveis, como recursos hídricos, biomassa e etanol, além das energias eólica e solar [1,2].

Com as políticas de incentivo [3,4,5] e a introdução dos carros denominados flex [6,7] - que podem ser abastecidos tanto com etanol, quanto com gasolina -, a demanda doméstica pelo biocombustível cresceu substancialmente - em 2013, foi de quase 11 bilhões de litros [8]-, tendo ultrapassado a gasolina em alguns momentos. Em termos de exportação, o Brasil ocupa a segunda posição no ranking mundial [9], tendo exportado mais de 3 bilhões de litros em 2012 e mais de 2,9 bilhões em 2013 [10].

O aumento da produção do etanol faz com que aumente a necessidade de criação de medidas protetivas e de fiscalização da venda dos diversos tipos de combustíveis, a fim de prevenir danos à economia, aos consumidores e ao meio ambiente [11].

Por esse motivo, a análise da qualidade dos combustíveis utilizados em veículos automotores demonstra inegável importância, sendo uma forma de evitar a degradação ambiental; motores operando com misturas inadequadas geram maiores níveis de emissão de gases poluentes.

Ademais, a adulteração de combustíveis gera prejuízos aos consumidores podendo acarretar danos, tais como a diminuição da vida útil de componentes dos veículos automotores e a diminuição de seu rendimento.

Por fim, essa prática gera prejuízos no plano econômico, uma vez que, em certa medida, enseja queda da arrecadação tributária. O Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes (SINDCOM) estima prejuízos anuais de mais de um bilhão de reais em impostos não cobrados [12].

Desta maneira, torna-se imprescindível o conhecimento de técnicas e metodologias analíticas para a avaliação de combustíveis, de modo a comprovar a sua qualidade. Especificamente em relação ao etanol, segundo dados da Agência Nacional do Petróleo (ANP), a adulteração do combustível supera a da gasolina, tendo sido o combustível mais adulterado em 2011, ultrapassando 22% de inconformidade em alguns estados.

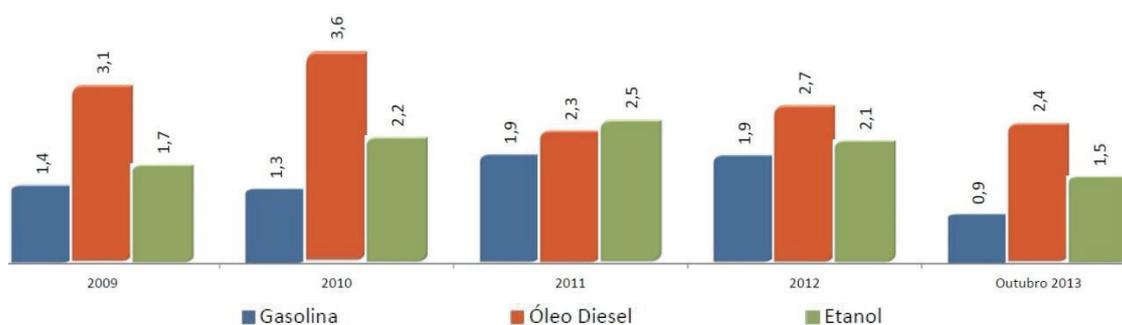


Figura 1: Adulteração de combustível em postos de abastecimento no Brasil, por tipo de combustível, em porcentagem de não-conformidade [13 adaptado].

As especificações do álcool anidro e do álcool hidratado são reguladas pela ANP, tendo sido explicitadas na Tabela 1, a saber:

Tabela 1: Características do Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) e Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) [14 adaptado] em relação à concentração.

Característica	Unidade	Especificações		Método	
		AEAC	AEHC	ABNT/NBR	ASTM (1)
Teor Alcoólico	°INPM	99,3, mín.	92,6 a 93,8 (5)	5992	-
Teor de Etanol, mín. (8)	%vol	99,6	95,1	-	D 5501

1.2 Objetivos

Nesta dissertação foi desenvolvido um sensor óptico para detecção de inconformidades em combustíveis. Esse sistema é capaz de detectar alterações na ordem de 10^{-4} unidade de índice de refração na solução em análise, a fim de que possam ser determinadas pequenas variações na concentração de água em amostras de Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC), em torno de 0,5~1% na faixa desejada.

O princípio de funcionamento do sensor terá como base as equações de Fresnel para reflexão parcial interna em uma interface prisma/líquido, na qual a amplitude da onda eletromagnética que será detectada é função da razão dos índices de refração do

prisma e das soluções em análise. O sensor pode ser projetado para ter uma sensibilidade virtualmente ilimitada [15], uma vez que a derivada da refletividade em relação ao índice de refração da amostra $(\partial R/\partial n)$ – e, portanto, a derivada da corrente gerada pelo fotodetector em relação ao índice de refração, $(\partial J/\partial n)$ – tende ao infinito no limiar do ângulo crítico, possibilitando a detecção de variações mínimas do índice de refração.

Em complemento, o sensor deve ser robusto, com baixa sensibilidade às variações dos parâmetros do sistema, como ângulo de incidência (θ_i) , índice de refração do prisma (n_p) e às variações ambientais, tais como temperatura e pressão.

1.3 Organização do trabalho

O trabalho apresentado nesta dissertação está dividido em seis capítulos. O primeiro capítulo apresenta a contextualização do assunto, com motivação socioeconômica e tecnológica, além dos objetivos a serem atingidos.

No segundo capítulo é realizada uma revisão da literatura, onde são dispostos os métodos mais modernos para medição de índice de refração, separados por princípios de funcionamento, os resultados obtidos e onde estão os maiores esforços em pesquisa. Também é exposto o fundo teórico necessário para o entendimento do desenvolvimento feito no restante do trabalho, com conceitos básicos da luz como campo eletromagnético, índice de refração, equações de Fresnel, dentre outros.

O capítulo três trata do desenvolvimento teórico, onde é detalhada a modelagem matemática e é feita uma análise teórica do desempenho do sensor; também são realizadas simulações matemáticas e comparações entre os métodos propostos e os já consagrados.

A metodologia empregada na pesquisa e na montagem experimental está contida no capítulo quatro, com detalhes das montagens realizadas para os ensaios, características dos componentes utilizados, circuitos eletrônicos e programas desenvolvidos.

No capítulo cinco são expostos os resultados dos ensaios realizados, evidenciando as principais características do sensor proposto e comparando com métodos existentes. Também é desenvolvida uma modelagem matemática para calibração e são realizados os cálculos de incerteza.

O sexto capítulo trata das conclusões obtidas a respeito do trabalho desenvolvido, com vantagens e desvantagens, possíveis melhorias e limitações. No mesmo capítulo, são listadas sugestões para trabalhos futuros, objetivando a melhoria do

desempenho e diminuição das incertezas. O sétimo capítulo traz as referências bibliográficas, enquanto o Anexo A apresenta alguns códigos em *Mathematica* e o Anexo B algumas tabelas com valores de constantes utilizadas.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 Estado da arte

Os atuais procedimentos para verificação da conformidade de combustíveis são bastante precisos. No entanto, demandam uma infraestrutura laboratorial e mão de obra especializada, fazendo com que os resultados demorem para serem evidenciados. Dentre os métodos regulamentados pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), podem ser mencionados os métodos NBR 5992 (densímetro de vidro), NBR 15531 e 15888 (Método volumétrico de Karl Fischer) e NBR 15639 (Método da densimetria eletrônica) [16].

Os métodos de sensoriamento óptico possuem diversas vantagens em relação a outros, como, por exemplo, a possibilidade de utilização em meios explosivos, realização de ensaios não intrusivos e não destrutivos, resposta em tempo real e portabilidade.

Os métodos ópticos serão classificados em dois grupos principais: aqueles que utilizam fibra óptica e os baseados em óptica aberta

2.1.1 Métodos à fibra óptica

Os sensores à fibra óptica já são utilizados há quase 30 anos e têm sido muito utilizados por seu tamanho reduzido, alta sensibilidade e facilidade de implementação [17]. Diversos princípios de funcionamento podem ser utilizados e, para fins de sistematização, serão separados em 3 categorias: Refração, Reflexão Parcial e Redes de Longo Período (LPGs).

a) Refração

Nos sensores deste tipo, duas fibras ópticas multimodo são utilizadas, sendo uma de emissão e a outra de recepção, conforme ilustrado na Figura 2. A luz sai da fibra de emissão formando um cone com um ângulo de abertura:

$$\theta_{NA} = \text{Arcsin}\left(\frac{NA}{n_0}\right) \quad (2.1)$$

Onde NA é a abertura numérica da fibra e n_0 é o índice de refração do meio ambiente. Desta forma, o feixe de luz que sai da fibra de emissão terá, à distância h da fibra, a seguinte distribuição de intensidade [18]:

$$\eta \approx 1 - \frac{h}{a} \frac{2}{\pi(NA)^2} \text{Sin}^{-1}\left(NA - NA\sqrt{1 - (NA)^2}\right) \quad (2.2)$$

Onde η , z , a e NA são, respectivamente, eficiência de acoplamento, deslocamento axial, raio do núcleo e abertura numérica ($NA = \sqrt{n_{core}^2 - n_{clad}^2}$).

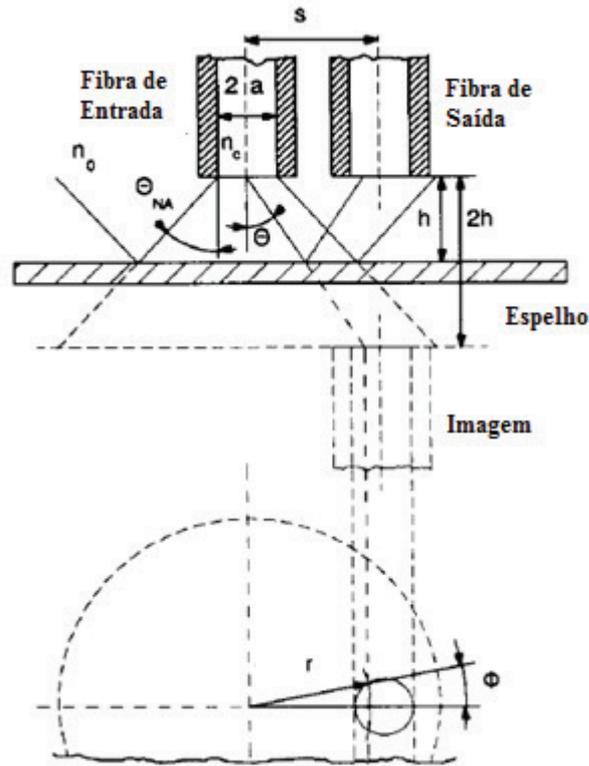


Figura 2: Sensor de índice de refração baseado em reflexão por fibra óptica [18 adaptado].

Determinando o fator de eficiência como sendo a razão entre a potência luminosa que sai da fibra de emissão (P_0) e a potência luminosa que entra na fibra de captura (P_i), tal que [19]:

$$\eta(2h, n_0) = \frac{P_0(2h, n_0)}{P_i} \quad (2.3)$$

Integrando a intensidade luminosa na área do núcleo fibra de recepção e levando em conta as reflexões parciais na saída da fibra de emissão e na entrada da fibra de recepção:

$$\eta(2h, n_0) = 2 \int_{R_1}^{R_2} \int_0^{\phi_c} R_m T_i(n_0) T_0(r, 2h, n_0) I(r, 2h) r d\phi dr \quad (2.4)$$

O índice de refração é obtido encontrando-se o ponto de deslocamento do espelho no qual ocorre o máximo de intensidade (Figura 3). O pico de intensidade é independente da intensidade da fonte luminosa e da absortividade do meio [20], como é possível observar na Figura 3.

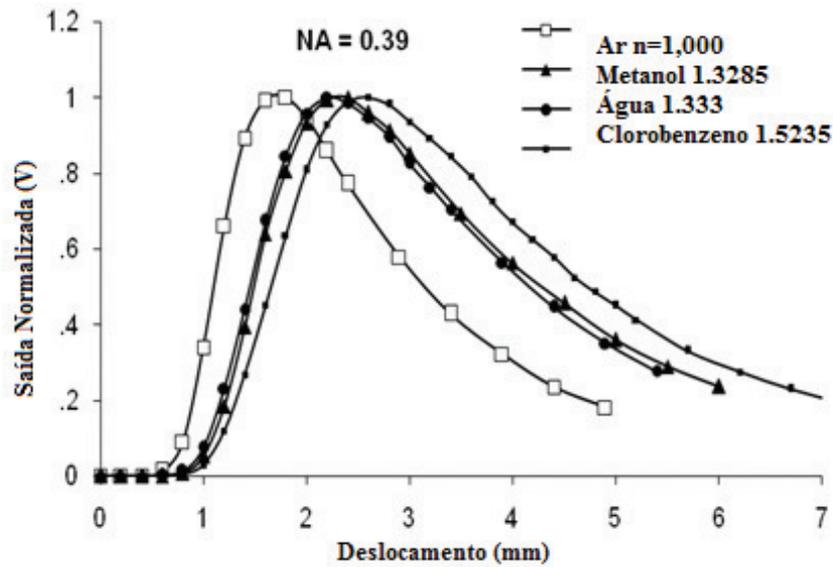


Figura 3: Perfil de intensidade para diversos índices de refração do meio [20 adaptado].

Outras configurações, como a utilização de uma matriz de guias de ondas (*arrayed waveguide grating* – AWG) [21], utilização de uma terceira fibra óptica [18] ou variação do ângulo das fibras em relação ao espelho [22] podem ser utilizadas para aumentar a resolução do sensor.

Esta técnica também já foi descrita para utilização como método de avaliação de qualidade e conformidade de combustíveis [23].

b) Reflexão Parcial

Refratômetros baseados em reflexão parcial podem utilizar, como elemento sensor, a interface formada entre a ponta da fibra e a solução ou a interface formada pelo cladding e a solução. Ambos tem, por princípio, a variação da intensidade da luz refletida, e são regidos pelas equações de Fresnel [24,25].

Para o caso da reflexão na ponta da fibra, a incidência é, em geral, normal, e apresenta a seguinte forma:

$$R_f = \frac{I_r}{I_i} = \left(\frac{n_f - n_s}{n_f + n_s} \right)^2 \quad (2.5)$$

Onde I_r é a Intensidade refletida, I_i é a Intensidade incidente, n_f é o índice de refração da fibra e n_s é o índice de refração da solução em análise.

Diversas configurações foram desenvolvidas para melhoria do método. O corte da fibra perto do ângulo crítico pode aumentar a sensibilidade [26], enquanto a utilização de um divisor de fibra óptica fornece uma referência de intensidade da fonte [27]. A utilização de um multiplexador óptico [28] torna necessário apenas um fotodiodo, eliminando-se erros causados pela diferença de comportamento entre eles (Figura 4).

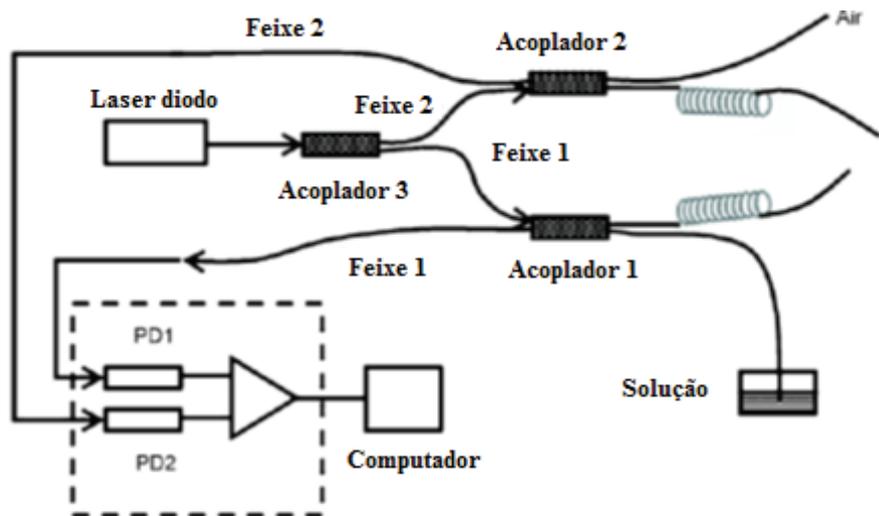


Figura 4: Esquema experimental de um sensor de índice de refração por reflexão na ponta da fibra, utilizando divisor de fibra óptica e multiplexador óptico para referencia de intensidade [27 adaptado].

A referência também pode ser obtida através de uma rede de Bragg (FBG) [29] de baixa refletividade próxima à ponta da fibra [30,31]. Esta técnica permite ainda, a medição simultânea de temperatura, através da variação do comprimento de onda da rede de Bragg devido à variação da temperatura, o que se dá por [32]:

$$\Delta\lambda_{B,T} = \lambda_B(\alpha + \xi)\Delta T \quad (2.6)$$

Onde α é o coeficiente de expansão térmica e ξ é o coeficiente termo-óptico [33] da fibra. Assim, o sinal a ser analisado possui um formato como o ilustrado na Figura 5:

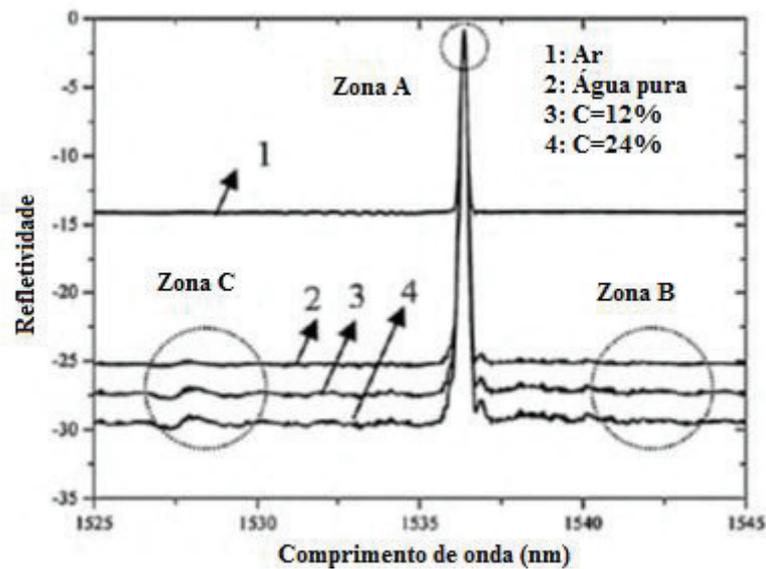


Figura 5: Resposta do espectro luminoso refletido, para o sensor imerso em líquidos de diferentes índices de refração. A refletividade no pico (zona A) não é alterada, e a alteração de seu comprimento de onda determina a variação na temperatura. A alteração na reflectancia nas outras zonas (B e C) determinam a variação no índice de refração da substância em análise [32 adaptado].

A região do comprimento de onda central (zona A) não é atenuada pela mudança do índice de refração exterior, ao contrário do que acontece nas outras regiões (zonas B e C), nas quais a intensidade é uma função da refletividade da interface fibra/meio externo.

Este tipo de sensor já foi utilizado para monitoramento de soluções hidroalcoólicas [34] e determinação de concentração em misturas de combustíveis [35,36].

Para o caso em que as reflexões de interesse estão ao longo da fibra, na interface *cladding*/solução, é necessário dobrar a fibra para que os ângulos de incidência sejam inferiores ao ângulo crítico. Nesta configuração, incertezas na ordem de 10^{-4} foram relatadas [37].

c) LPG

Redes de longo período, ou LPGs [38,39], têm sido extensamente usadas como sensores de índice de refração [40,41]. Uma variação periódica do índice de refração do núcleo da fibra (*grating*) faz com que a luz do núcleo da fibra seja acoplada para a casca em modos centrados em um comprimento de onda λ_i . Quando chegam à casca, decaem rapidamente, resultando em bandas de perdas na luz no espectro de transmissão. Para o caso no qual tanto o núcleo quanto a casca são guiadas ($n_{ext} < n_{clad} < n_{core}$), as bandas de atenuação são as soluções da equação (2.7) [42].

$$[n_{core,eff}(\lambda_i) - n_{clad,eff}^i(\lambda_i)]\Lambda = \lambda_i \quad (2.7)$$

Onde $n_{core,eff}$ é o índice de refração efetivo do modo de propagação do núcleo, $n_{clad,eff}^i$ é o índice de refração efetivo do i -ésimo modo de propagação da casca e Λ é o período da LPG. Como o índice de refração efetivo da casca é uma função da diferença de índice de refração entre casca e meio exterior, qualquer mudança no índice do meio exterior altera os comprimentos de onda das bandas de atenuação.

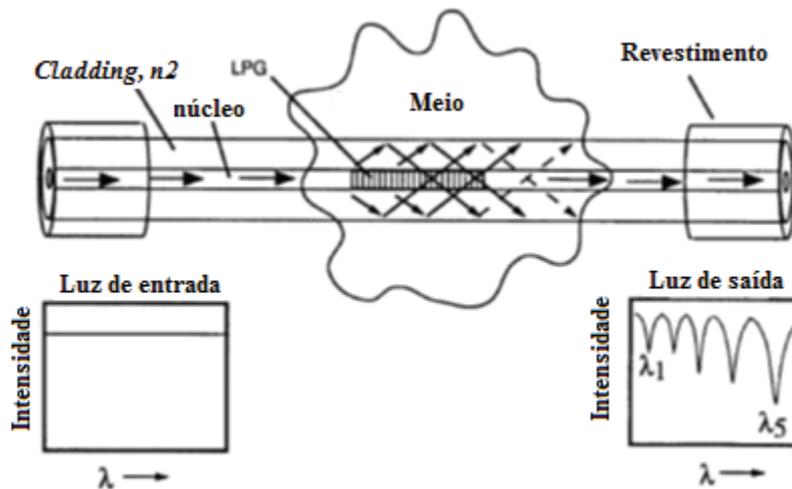


Figura 6:Princípio básico de funcionamento de uma LPG [44 adaptado].

Diversos autores examinaram teoricamente e experimentalmente o comportamento destes tipos de sensores para índices de refração externo entre $n = 1$ e $n = 1.45$ [43] e na região onde o índice de refração do exterior é maior do que da

casca ($n = 1.46 \sim 1.72$) [44,45], sendo reportadas resoluções na ordem de 10^{-3} a 10^{-5} unidade de índice de refração.

A maioria dos sensores baseados em LPGs utiliza um analisador de espectro óptico (OSA) para determinar o deslocamento do comprimento de onda, o que torna estes sensores caros e pouco práticos. Neste sentido, diversas técnicas têm sido desenvolvidas para possibilitar a conversão do sinal contido no comprimento de onda para outras formas, mais práticas e baratas [46].

A utilização de uma FBG [29] em série com uma LPG permite a medição simultânea de temperatura e índice de refração [47].

Diversos artigos tratam sobre LPGs como medidores de concentração [48] e como métodos para determinação da qualidade de combustíveis [49,50] e óleos [51].

2.1.2 Óptica aberta

Os métodos baseados em óptica aberta são muito utilizados, inclusive com aplicações na indústria de óleo e gás, operando em poços de petróleo em condições severas de temperatura e pressão [52]. Também podem ser classificados por princípios de funcionamento: Detecção de Ângulo de Brewster, Detecção de Ângulo Crítico e Refração.

a) Detecção de Ângulo de Brewster

Métodos baseados na detecção do ângulo de Brewster (θ_b) determinam o ângulo onde não há luz com polarização paralela (P) refletida na interface prisma/substância [24], o que pode ser observado na Figura 7. Uma fonte de luz divergente, com polarização linear paralela ao plano de incidência, ilumina uma interface prisma/amostra [53]. Um vetor de fotodiodos determina o ponto onde não há luz refletida. Através da relação $\theta_B = \text{Arctan}(n_2/n_1)$, o índice de refração da amostra pode ser obtido.

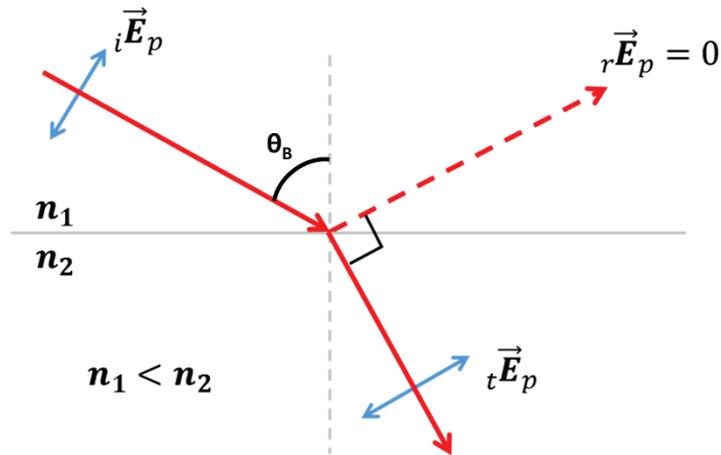


Figura 7: Ângulo de Brewster: Luz linearmente polarizada paralelamente ao plano de incidência é totalmente transmitida para o meio de índice n_2 .

b) Detecção de Ângulo crítico

A detecção de ângulo crítico é um dos métodos mais difundidos no sensoriamento de índice de refração. A maioria se baseia no gradiente de intensidade luminosa refletida e detecção do ponto onde há uma descontinuidade no gráfico intensidade luminosa x ângulo de incidência [54,55]. Uma vez determinado o ângulo crítico θ_c , a relação $\theta_c = \text{Sin}^{-1}(n_1/n_2)$ pode ser utilizada, tendo sido reportadas resoluções de até 10^{-6} unidade de índice de refração [56]. Algumas técnicas utilizam modelagens diferentes, prevendo a influência da parte complexa do índice de refração [57].

Dentro desta família de sensores, pode-se destacar o refratômetro Abbe [58], que é a ferramenta mais utilizada para a medição de índice de refração no espectro visível.

Outros métodos baseiam-se na detecção do ângulo crítico através da diferença das mudanças de fases da luz com polarização paralela (P) e perpendicular (S), relativas ao plano de incidência adquirida na reflexão interna total. Um mínimo de intensidade é obtido em θ_c , gerando um padrão de reflexão com uma faixa escura nesta região [59]. Esta é uma técnica parecida com a elipsometria, porém sem necessidade de medição de fase.

A Figura 8 ilustra o esquema de funcionamento deste tipo de sensor. Uma fonte de luz passa por um polarizador linear com eixo a 45 graus, de modo que as componentes P e S do campo elétrico possuam a mesma amplitude. A interface substrato/solução é iluminada com uma determinada abertura angular. O feixe refletido passa por um

analisador com eixo de transmissão paralelo ao polarizador de entrada sendo, então, detectado por um módulo CCD.

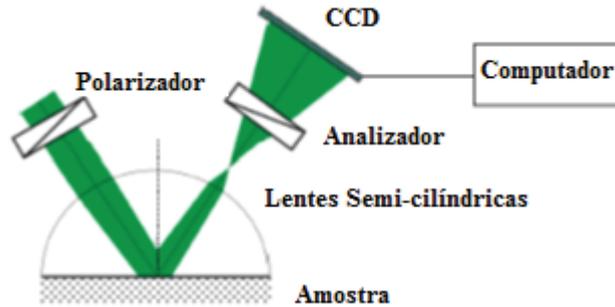


Figura 8: Esquema do refratômetro baseado na detecção do ângulo crítico [59 adaptado].

A Figura 9 (a) representa a variação de fase da luz refletida. No ângulo de Brewster a luz com polarização paralela (P) adquire ângulo π , rotacionando a polarização do campo elétrico. Como apenas a componente paralela ao analisador chega ao CCD, parte da luz refletida será bloqueada. À medida em que o ângulo de incidência se aproxima do ângulo crítico, as reflectâncias para polarização P e S, $|r_p|$ e $|r_s|$, respectivamente, tendem ao valor unitário e o campo elétrico resultante torna-se transversal ao analisador, bloqueando a luz.

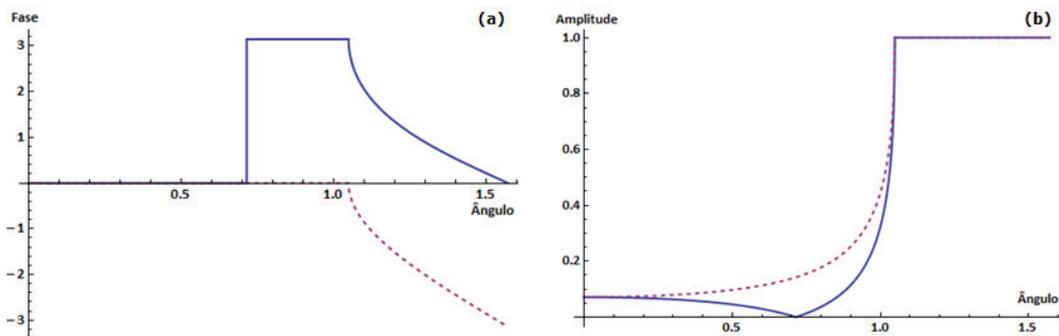


Figura 9: Fase (a) e amplitude (b) da luz refletida. Linha cheia: Polarização P; linha pontilhada: Polarização S.

Desta forma, a intensidade da luz se dará por:

$$I \propto \left| \sqrt{|r_p|^2 + |r_s|^2} \cos \left(\frac{\pi}{4} - \arctan \left(\frac{r_s}{r_p} \right) \right) \right|^2 \quad (2.8)$$

A Figura 10 apresenta a intensidade luminosa detectada pelo CCD em função do ângulo de incidência. A Figura 11, demonstra a imagem que foi encontrada. A faixa escura representa a posição do ângulo crítico.

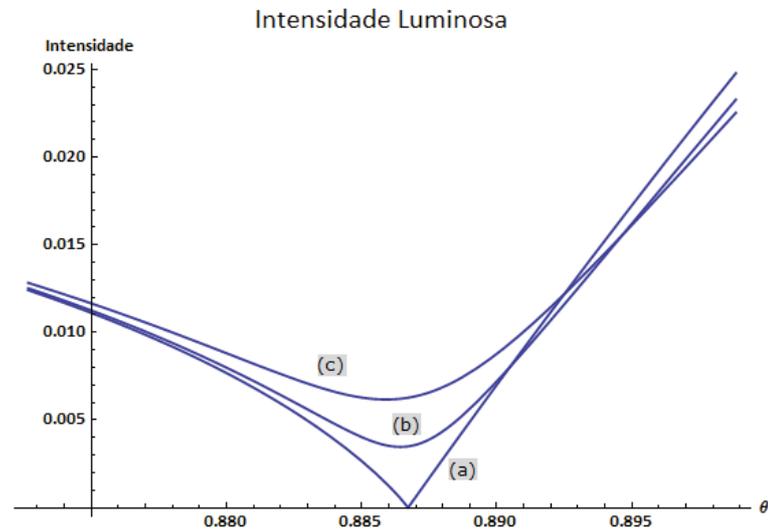


Figura 10: Intensidade Luminosa Normalizada para: (a) Índice de refração puramente real, (b) e (c) absortividade crescente.

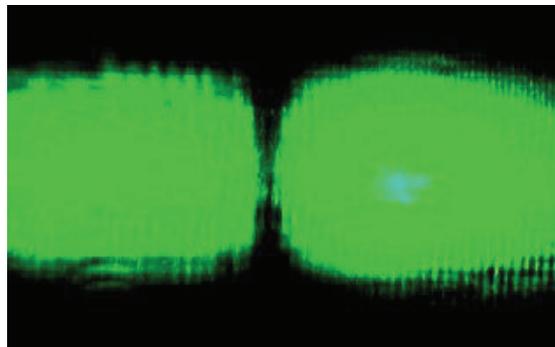


Figura 11: Imagem adquirida pelo CCD [59 adaptado].

c) Refração

Métodos baseados na lei de Snell [24] são os mais simples, baseando-se na detecção do deslocamento de um feixe de luz após transpassar o meio em análise.

Uma fonte de luz monocromática emite um raio colimado, que incide com um determinado ângulo θ na amostra a ser analisada. Um sensor óptico com alta resolução

espacial determinará o deslocamento do feixe. Conhecendo-se as dimensões exatas do sistema, o índice de refração pode ser determinado com alta resolução.

Os maiores esforços são feitos no sentido de automatizar [60,61] e melhorar a resolução [62] deste tipo de sensor. Alterações no método, como utilização de uma câmera CCD para determinação de alterações no padrão da imagem recebida [63] também podem melhorar a resolução.

2.1.3 Outros métodos

Diversos outros métodos existem, como os baseados em interferometria (elipsometria, interferômetro de Michelson e Mach-Zehnder, etc.), no qual há a necessidade de medição de fase e/ou amplitude do feixe de luz [64,65,66,67,68]. Na interferometria, a absorção da luz por uma amostra com índice de refração complexo não afeta a fase, sendo possível medir apenas a parte real do índice de refração. Estes são, em geral, métodos delicados e caros [53].

2.1.4 Medição Diferencial

Os métodos para medição diferencial de índice de refração já foram descritos em artigos científicos e patentes, sendo que, geralmente, estão baseados em dois princípios: refração e detecção de ângulo crítico.

Nos métodos baseados na Lei de Snell [69,70,71], um feixe luminoso colimado incide com determinado ângulo em interfaces amostra/prisma e prisma/referência (conforme Figura 12), e o desvio sofrido pelo feixe será função linear da diferença entre os índices de refração da amostra e da referência, quando os valores dos índices são próximos (Figura 13).

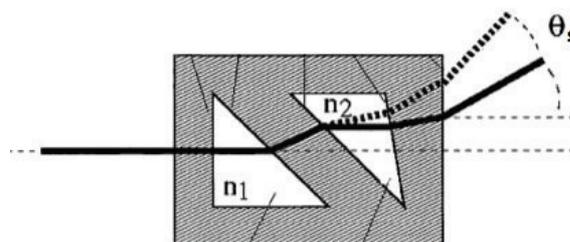


Figura 12: Princípio de funcionamento de um medidor de índice de refração diferencial baseado na lei de Snell [70 adaptado].

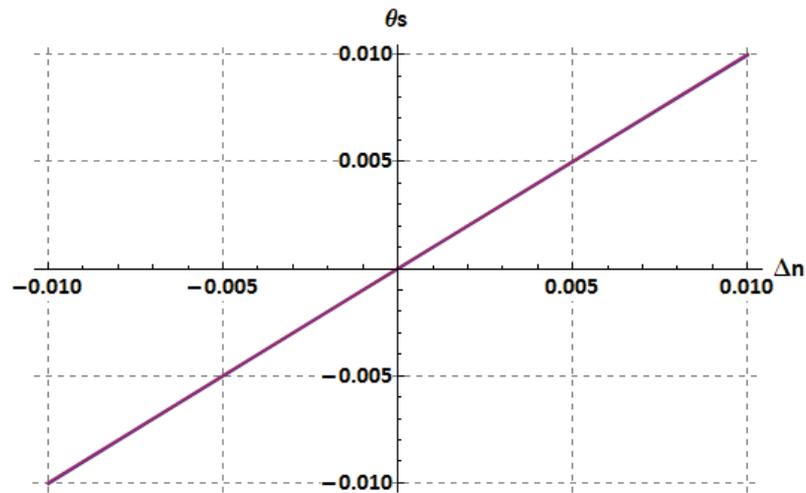


Figura 13: Ângulo de saída em função da diferença de índice de Refração.

Nos métodos baseados na detecção de Ângulo Crítico [72], as duas amostras são iluminadas por um mesmo feixe luminoso divergente. Um sistema opto-mecânico multiplexa a luz recebida por um único vetor de fotodiodos, de modo que ele receba ora a luz refletida pela referência, ora pela amostra, numa alta frequência. Um sistema computacional determina a diferença do ângulo crítico dos dois materiais e determina, desta forma, a diferença de índice de refração. Um esquema do funcionamento deste tipo de sensor é apresentado na Figura 14.

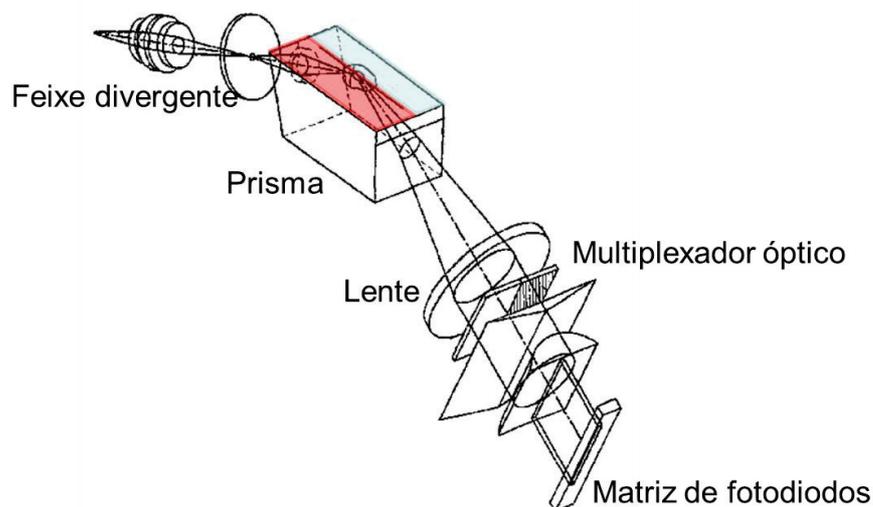


Figura 14: Esquema de funcionamento de um medidor de índice de refração diferencial baseado na detecção do ângulo crítico [72 adaptado].

2.2 Teorias da Luz

2.2.1 Teoria da propagação – A luz como onda eletromagnética

A luz pode ser tratada como uma onda transversa eletromagnética, cujo comprimento de onda vai do infravermelho ao ultravioleta. Assim, o modelo ondulatório da luz pode ser descrito pela teoria clássica do eletromagnetismo de Maxwell. A solução mais simples das equações de Maxwell é a onda harmônica cujas frentes de onda são superfícies planas infinitas (*i.e.*, longe do ponto onde a luz foi originada, apresentando alto raio de curvatura), perpendiculares à direção de propagação. Em coordenadas cartesianas:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad (2.9)$$

Onde $\vec{E}(\vec{r}, t)$ é a função de onda, \vec{E}_0 é a amplitude do campo elétrico, \vec{r} é o vetor posição, \vec{k} é o vetor de propagação de onda (define a direção de propagação da onda e frequência espacial), ω é a frequência temporal da onda e t o tempo. Considerando propagação apenas na direção z :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp[i(k_z - \omega t)] \quad (2.10)$$

Onde $k_z = \vec{k} \cdot \vec{r}$.

2.2.2 Índice de Refração

A velocidade de propagação de fase v_p (propagação de pontos com a mesma fase em uma frente de onda), para uma onda com frequência angular ω e comprimento de onda no vácuo λ , em um meio de índice de refração n é:

$$v_p = \frac{c}{n} = \frac{\lambda \omega}{n 2\pi} \quad (2.11)$$

Onde c é a velocidade da luz no vácuo. O índice de refração pode ser visto como o fator pelo qual a velocidade de propagação e comprimento de onda são reduzidos em relação aos valores no vácuo ($v_p = c/n$ e $\lambda = \lambda_0/n$); a frequência da onda não é afetada pelo índice de refração. Para materiais absorptivos, a propagação da luz pode ser descrita utilizando índices de refração complexos, nos quais a parte imaginária determina a atenuação da intensidade luminosa.

Do modelo de oscilador harmônico de Lorentz [73], a expressão simplificada para índice de refração para materiais densos pode ser obtida, conhecida como equação de Clausius-Mosotti [74,75]:

$$3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = N(p, T) \alpha(T) = \frac{N q_e^2}{m \epsilon_0} \frac{1}{-\omega^2 + i \gamma \omega + \omega_0^2} \quad (2.12)$$

Onde α é a polarizabilidade atômica, N é o número de cargas por unidade de volume, q_e é a carga do elétron, m é a massa do elétron, ω é a frequência angular da radiação, ω_0 é a frequência natural do elétron no átomo, ϵ_0 é a permissividade no vácuo γ é constante de dissipação. Desta fórmula, fica evidente a influência da temperatura e da pressão no índice de refração, uma vez que a polarizabilidade é função da temperatura e a densidade de cargas é função da temperatura e pressão.

Da equação (2.12), pode-se inferir que existe uma correlação entre densidade e índice de refração. Maior densidade volumétrica de uma substância implica em maior densidade de cargas; no entanto, a pressão tem pouca influência no índice de refração de meios líquidos e sólidos, devido à baixa compressibilidade desses estados, e maior influência em meios gasosos.

2.2.3 Polarização da Luz

Em um feixe de luz idealmente monocromático, o campo elétrico oscila a uma frequência bem definida. No entanto, as componentes x e y do campo elétrico podem oscilar de forma independente, sendo necessário considerar o produto resultante da superposição das componentes.

O estado da polarização da luz pode ser numa única direção (polarização linear), girando com um raio constante (circular) ou com módulo variável (elíptica), como ilustrado na Figura 15.

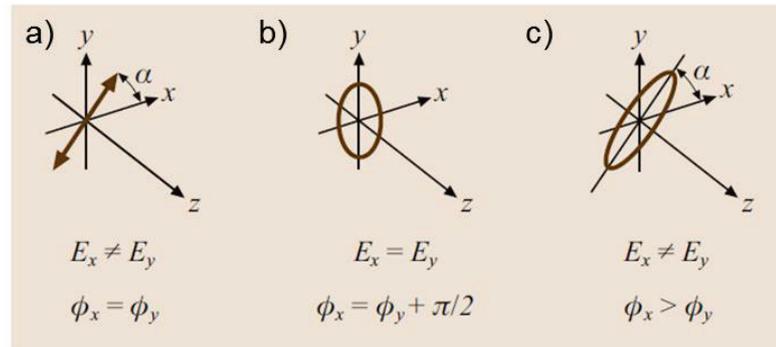


Figura 15: Luz com polarização a) linear, b) circular e c) elíptica [76 adaptado].

2.3 As Equações de Fresnel

Em meios homogêneos e isotrópicos, ondas eletromagnéticas viajam livremente. Na interface entre dois meios com índices de refração diferentes, refração e reflexão ocorrem, tal como ilustrado na Figura 16.

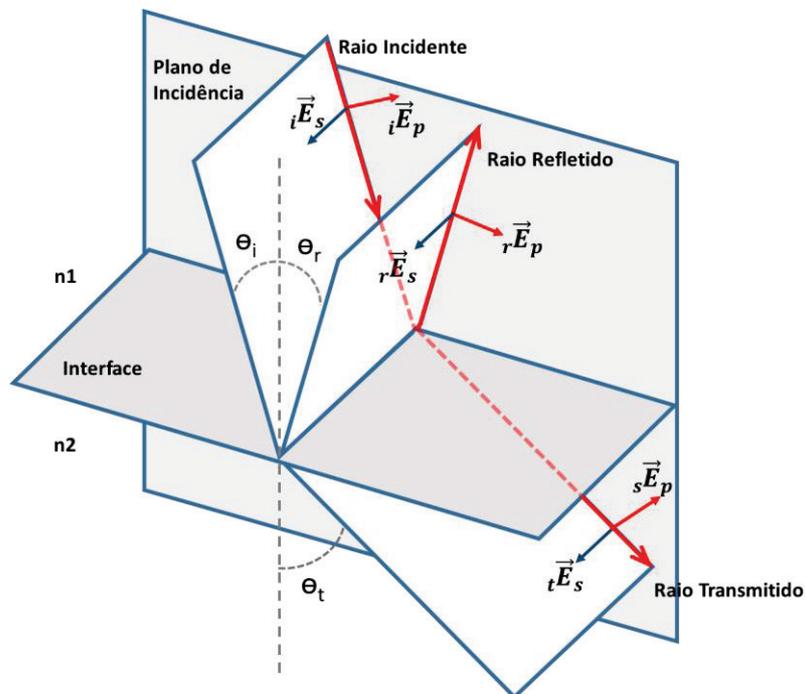


Figura 16: Comportamento da onda Eletromagnética em uma interface de dois meios com índice de refração diferentes.

As equações de onda dos raios incidente, refletido e transmitido são, respectivamente:

$$\vec{E}_i = \vec{E}_{0i} \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t + \epsilon_i) \quad (2.13)$$

$$\vec{E}_r = \vec{E}_{0r} \cos(\vec{k}_r \cdot \vec{r} - \omega_r t + \epsilon_r) \quad (2.14)$$

$$\vec{E}_t = \vec{E}_{0t} \cos(\vec{k}_t \cdot \vec{r} - \omega_t t + \epsilon_t) \quad (2.15)$$

Nas equações supracitadas, têm-se que os subscritos i , r e t são referentes a incidente, refletido e transmitido, respectivamente, e ϵ é a fase. Para que as equações de Maxwell sejam satisfeitas e as leis do eletromagnetismo sejam respeitadas, é necessário que, em regime permanente, as frequências de todas as ondas (incidente, refletida e refratada) sejam as mesmas ($\omega = \omega_r = \omega_t = \omega$) e as fases sejam iguais ($\epsilon_t = \epsilon_r = 0$). A solução destas equações fornece os valores das amplitudes dos campos elétricos para polarização P e S (r_p e r_s , respectivamente), sendo conhecidas como equações de Fresnel:

$$r_s(n_1, n_2, \theta_i) = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \sin \theta_i\right)^2}}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \sin \theta_i\right)^2}} = \frac{E_s^r}{E_s^i} \quad (2.16)$$

$$r_p(n_1, n_2, \theta_i) = \frac{n_1 \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \sin \theta_i\right)^2} - n_2 \cos \theta_i}{n_1 \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \sin \theta_i\right)^2} + n_2 \cos \theta_i} = \frac{E_p^r}{E_p^i} \quad (2.17)$$

Nessas equações, os subscritos s e p significam polarização S e polarização P, respectivamente. Polarização S (ou transversa elétrica - TE) é aquela em que o campo elétrico é paralelo à interface e perpendicular ao plano de incidência e polarização P (ou transversa magnética - TM) é aquela em que o campo elétrico é perpendicular à polarização S, ou seja, paralelo ao plano de incidência.

2.4 Índice de Refração e Concentração de Misturas

A partir do índice de refração é possível determinar a concentração de uma mistura líquida binária. Pode-se utilizar uma curva de calibração ou alguma formulação empírica. A maioria delas correlaciona o índice de refração com a densidade [77], como é o caso da fórmula de Lorentz-Lorenz:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = \left(\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) \phi_1 + \left(\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \right) \phi_2 \quad (2.18)$$

e a de Newton:

$$n = [1 + \phi_1(n_1^2 - 1) + \phi_2(n_2^2 - 1)]^{1/2} \quad (2.19)$$

Outra formulação, mais simples, é a de Arago-Biot:

$$n = n_1\phi_1 + n_2\phi_2 \quad (2.20)$$

Para todas as fórmulas, n é o índice de refração resultante da mistura, n_1 e n_2 são os índices de refração das substâncias e ϕ_1 e ϕ_2 são as respectivas frações molares, com ϕ_i sendo dado por:

$$\phi_i = \frac{\chi_i M_i}{\chi_1 M_1 + \chi_2 M_2} \frac{\rho}{\rho_i} \quad (2.21)$$

Onde:

χ_1, χ_2 : Frações molares.

M_1, M_2 : Massas moleculares.

ρ_1, ρ_2 : Densidades volumétricas.

2.5 Distribuição Espectral: Fórmula de Sellmeier

O índice de refração varia conforme o comprimento de onda da luz, apresentando desta forma, uma certa distribuição espectral. Há diversas fórmulas disponíveis na literatura para determinação de dispersão espectral de materiais ópticos, a maioria delas baseadas no modelo de oscilador harmônico de Lorentz. Dentre elas, as mais comuns são as fórmulas de Hezberger [78], Cauchy [79] e Sellmeier [80], sendo a última a mais utilizada:

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_{i=0}^k \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i}^2} \quad (2.22)$$

Onde λ é o comprimento de onda, A_i são constantes e λ_{0i} são os comprimentos de onda naturais. A fórmula de Sellmeier, para materiais transparentes e com dispersão normal ($\lambda \gg \lambda_{0i}$) pode ser reduzida à equação de Cauchy [81]:

$$n^2(\lambda) = A_1 + A_2 \lambda^2 + \sum_{i=1}^k \frac{A_{i+2}}{\lambda^{2i}} \quad (2.23)$$

Onde A_1, A_2, A_i são constantes obtidas experimentalmente.

2.6 Laser diodos

Lasers são dispositivos que emitem feixes de luz coerente, monocromática, com polarização e direção bem definidas. Os lasers semicondutores originam luz a partir de emissão estimulada, e devem ser operados acima da corrente limite I_s (*threshold current*) [82]. Nesta região, o diodo laser apresenta uma dependência altamente linear entre a potência óptica de saída e a corrente do laser. Abaixo da corrente limite, a amplificação óptica não é suficiente e a luz é emitida de forma espontânea, assim como ocorre com um LED comum.

O feixe proveniente do diodo laser tem polarização linear paralela à junção e quando operado próximo a sua potência máxima, sua razão de polarização (componente

paralela da polarização dividido pela polarização perpendicular) é, em geral, maior que 100:1 (20 dB) [83]. Por outro lado, quando operado próximo ao ponto limiar, a razão decresce, à medida em que a emissão espontânea aumenta [84].

Em termos gerais, óptica de espaço livre não altera o estado da polarização da luz [83]; no entanto, variando-se a corrente no diodo, a razão de polarização se altera, conforme visto na Figura 17. Desta forma, faz-se necessário estabilizar a alimentação do laser.

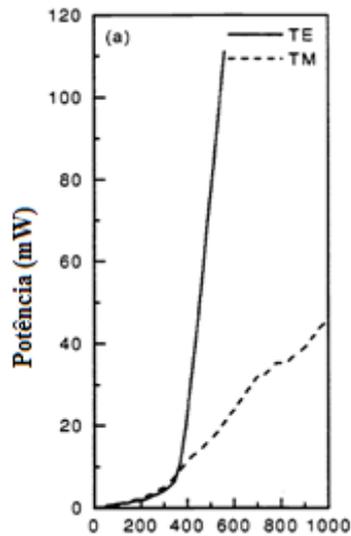


Figura 17: Potência óptica para cada polarização, em função da corrente no diodo laser, para um laser com comprimento de onda central $\lambda=642\text{nm}$ [84 adaptado].

Outro parâmetro que influencia fortemente as características da luz emitida é a temperatura da junção PN. Tanto a inclinação da curva de potência quanto o ponto limiar para emissão estimulada são alterados [85], conforme demonstrado pela Figura 18.

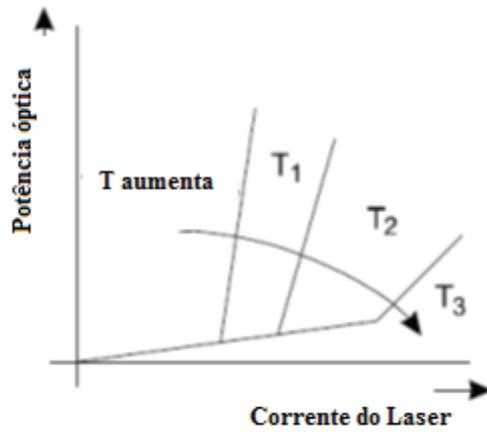


Figura 18: Comportamento do Laser com a temperatura [85 adaptado].

O comprimento de onda central do laser também varia significativamente com a temperatura, de forma linear [86], conforme Figura 19. Esta característica influencia o comportamento do sensor, pois a reflectância do feixe na interface sensora é função do índice de refração – e, portanto, do comprimento de onda.

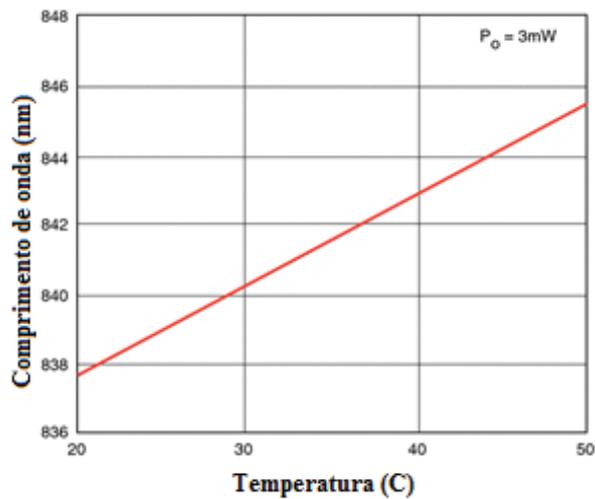


Figura 19: Alteração do comprimento de onda central com a temperatura [86 adaptado].

Capítulo 3

Análise das características do sensor

Atualmente já existem sensores de índice de refração baseados em reflexão parcial da luz [87,88,89]. A Figura 20 representa um esquema básico deste tipo de sensor, no qual uma fonte de luz emite um feixe colimado em um prisma (substrato), de índice de refração conhecido e com um ângulo de incidência bem definido. A razão entre as potências de luz antes e depois da reflexão na interface prisma/solução em análise é uma função da razão dos índices de refração. Após reflexão parcial, a luz é detectada por um fotodiodo e convertida em tensão. Uma placa de aquisição digitaliza o sinal que é analisado por um módulo computacional.

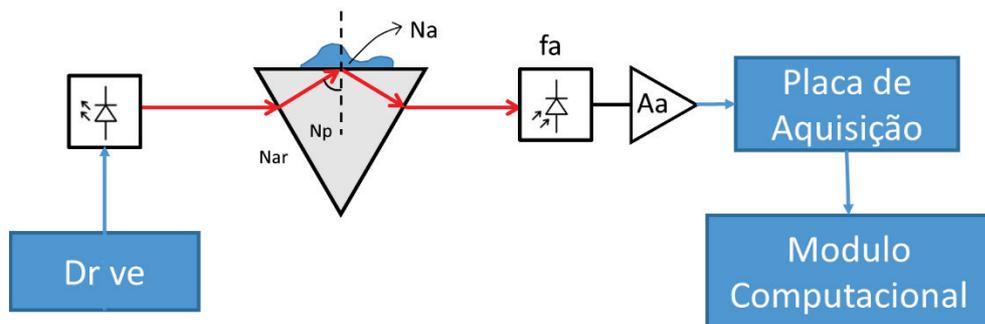


Figura 20: Princípio de funcionamento de sensor simples por reflexão de Fresnel.

Na figura, n_a é o índice de refração da amostra, n_{ar} é o índice de refração do ar e n_p é o índice de refração do prisma (substrato). Recentemente, diversos artigos trazem a utilização de um amplificador *lock-in* para filtragem do sinal [90,91], o que pode gerar um aumento do SNR do sensor, e um beamsplitter no feixe proveniente do laser pode fornecer uma referência de intensidade [92].

3.1 Sensor Diferencial de Índice de Refração por Reflexão de Fresnel

No presente trabalho foi proposto um novo tipo de sensor de índice de refração, diferencial, em que diversas fontes de erro são minimizadas devido à modelagem utilizada. A Figura 21 apresenta um esquema básico do sensor proposto:

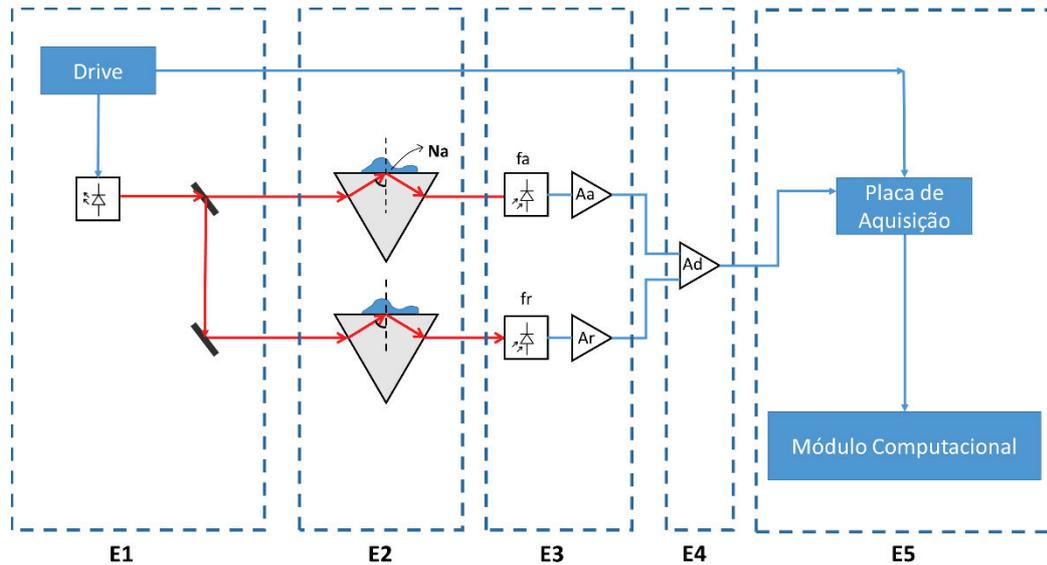


Figura 21: Princípio de funcionamento do sensor diferencial.

Conforme esquematizado na figura acima, o sensor pode ser dividido em cinco estágios. O primeiro deles (E1) é composto por uma fonte luminosa e seu respectivo *drive* e pelo aparato óptico necessário para se formarem dois feixes distintos. O diodo laser emite um feixe que passa por um *beamsplitter*, sendo dividido em dois, e um espelho de qualidade óptica paraleliza os feixes. No segundo (E2), as amostras de referência e de medição são iluminadas pelos raios, os quais são atenuados por reflexões parciais nas interfaces prisma/solução. O terceiro estágio (E3) é responsável pela transformação do sinal luminoso em um sinal de tensão. O quarto (E4) realiza a operação de subtração e amplificação do sistema do sinal ainda analógico. Como último estágio (E5), a parte computacional, no qual os dados são adquiridos e tratados.

3.2 Modelagem Matemática

Para determinar as equações que regem o comportamento do sensor, será feita uma abordagem da luz como campo eletromagnético, no qual um feixe de laser monocromático pode ser descrito pela equação (2.10).

Sabendo que o *beamsplitter* divide o feixe luminoso emitido em dois segmentos, com intensidades e polarizações diferentes, tem-se:

$$\vec{E}_l = \vec{E}_a + \vec{E}_r \quad (3.1)$$

Os subscritos l, m e r significam, respectivamente: laser (fonte luminosa), amostra e referência. Decompondo o vetor campo elétrico em duas polarizações (P e S):

$$\vec{E}_a = \vec{E}_{a_p} + \vec{E}_{a_s} \quad (3.2)$$

$$\vec{E}_r = \vec{E}_{r_p} + \vec{E}_{r_s} \quad (3.3)$$

Os feixes luminosos, após interagirem com as interfaces prisma/amostra e prisma/referência, sofrerão reflexões parciais e terão, portanto, as amplitudes de seus campos elétricos atenuadas pelos coeficientes de Fresnel:

$$\vec{E}_a = r_{p_a} \vec{E}_{a_p} + r_{s_a} \vec{E}_{a_s} \quad (3.4)$$

$$\vec{E}_r = r_{p_r} \vec{E}_{r_p} + r_{s_r} \vec{E}_{r_s} \quad (3.5)$$

Onde, de acordo com as equações (2.16) e (2.17), $r_{p_a} = r_p(n_p, n_a, \theta_i)$, $r_{s_a} = r_s(n_p, n_a, \theta_i)$, $r_{p_r} = r_p(n_p, n_r, \theta_i)$ e $r_{s_r} = r_s(n_p, n_r, \theta_i)$ e n_p , n_a e n_r são os índices de refração do prisma, amostra e da referência, respectivamente. Levando em conta outras reflexões, como as de entrada e saída nos prismas (ou seja, do feixe de luz refletindo de volta), reflexões no *beamsplitter* e no espelho, dentre outras, haverá mais termos atenuando os campos elétricos.

No entanto, como os ângulos de incidência e os materiais de todos os componentes ópticos serão mantidos constantes durante as fases de ajuste e de medição,

pode-se embutir o valor dos coeficientes de Fresnel em $\vec{E}_{r_p}, \vec{E}_{r_s}, \vec{E}_{a_p}$ e \vec{E}_{a_s} , realizando o produto dos coeficientes para as m reflexões parciais que o sistema sofrer:

$$\vec{E}'_a = r_{p_a} \vec{E}'_{a_p} + r_{s_a} \vec{E}'_{a_s} \quad (3.6)$$

$$\vec{E}'_r = r_{p_r} \vec{E}'_{r_p} + r_{s_r} \vec{E}'_{r_s} \quad (3.7)$$

Onde:

$$\begin{cases} \vec{E}'_{a_p} = \vec{E}_{a_p} \prod_{i=1}^m r_{p_{a_i}} \\ \vec{E}'_{a_s} = \vec{E}_{a_s} \prod_{i=1}^m r_{s_{a_i}} \end{cases} \quad (3.8)$$

e

$$\begin{cases} \vec{E}'_{r_p} = \vec{E}_{r_p} \prod_{i=1}^m r_{p_{r_i}} \\ \vec{E}'_{r_s} = \vec{E}_{r_s} \prod_{i=1}^m r_{s_{r_i}} \end{cases} \quad (3.9)$$

A intensidade luminosa de uma onda eletromagnética descrita por um vetor $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{\pm i\omega t}$ é a média temporal do vetor de *pointing*, dada por [76]:

$$I(\vec{r}) = \frac{1}{T} \epsilon v \int_0^T |E(\vec{r}, t)|^2 dt = \epsilon v \langle |E(\vec{r}, t)|^2 \rangle = \frac{\epsilon v}{2} |E_0(\vec{r})|^2 \quad (3.10)$$

Como $\vec{E} = \vec{E}_p + \vec{E}_s$ e $|\vec{E}|^2 = |\vec{E}_p|^2 + |\vec{E}_s|^2$, a intensidade luminosa pode ser reescrita em função das componentes dos campos elétricos:

$$I = \frac{\epsilon v}{2} (|\vec{E}_p|^2 + |\vec{E}_s|^2) \quad (3.11)$$

Onde :

v : velocidade da luz no meio.

ϵ : Constante de permissividade do meio.

Desta forma, as intensidades luminosas recebidas pelos fotodiodos são:

$$I_a = \frac{\epsilon v}{2} \left(R_{p_a} |\vec{E}'_{a_p}|^2 + R_{s_a} |\vec{E}'_{a_s}|^2 \right) = R_{p_a} I_{a_p} + R_{s_a} I_{a_s} \quad (3.12)$$

$$I_r = \frac{\epsilon_0 c}{2} \left(R_{p_r} |\vec{E}'_{r_p}|^2 + R_{s_r} |\vec{E}'_{r_s}|^2 \right) = R_{p_r} I_{r_p} + R_{s_r} I_{r_s} \quad (3.13)$$

Onde

$$R_{p_a} = r_{p_a}^2, R_{s_a} = r_{s_a}^2$$

$$R_{p_r} = r_{p_r}^2, R_{s_r} = r_{s_r}^2$$

A corrente gerada por um fotodiodo é, em geral, altamente linear com a intensidade luminosa à temperatura constante [93]. Desta forma, a corrente gerada por um fotodiodo será a soma das correntes relativas a cada tipo de polarização. Tomando:

$$J_a = R_{p_a} J_{a_p} + R_{s_a} J_{a_s} \quad (3.14)$$

$$J_r = R_{p_r} J_{r_p} + R_{s_r} J_{r_s} \quad (3.15)$$

Onde a corrente J_{x_y} é dada por:

$$J_{x_y} = k_{f_y} I_{x_y} [A] \quad (3.16)$$

A constante k_{f_y} é a responsividade linear em corrente do fotodiodo, e tem unidade $[A / W]$. Levando em conta a iluminação de fundo e a corrente de escuro, as equações se tornam:

$$J_a = R_{p_a} J_{p_a} + R_{s_m} J_{s_a} + J_{f_a} + J_{e_a} \quad (3.17)$$

$$J_r = R_{p_r} J_{p_r} + R_{s_r} J_{s_r} + J_{f_r} + J_{e_r} \quad (3.18)$$

Sendo os subscritos f referente a “fundo” (iluminação de fundo) e e referente a “escuro” (corrente de escuro).

As tensões geradas pelos amplificadores de transimpedância para segmento de amostra e referência (U_a e U_r , respectivamente) serão definidas pelo ganho e pela tensão de *offset* aplicada:

$$U_a = A_a J_a + U_{a_{off}} = A_a (R_{p_a} J_{p_a} + R_{s_m} J_{s_a} + J_{f_a} + J_{e_a}) + U_{off_a} \quad (3.19)$$

$$U_r = A_r J_r + U_{r_{off}} = A_r (R_{p_r} J_{p_r} + R_{s_r} J_{s_r} + J_{f_r} + J_{e_r}) + U_{off_r} \quad (3.20)$$

Onde A_a e A_r são os ganhos do segmento de amostra e referência, respectivamente, ao passo em que U_{off_a} e U_{off_r} são as tensões de *offset*. Mantendo-se constantes os valores dos ganhos dos amplificadores de transimpedância e dos posteriores filtros com ganhos de amplificação tem-se:

$$U_a = R_{p_a} U_{p_a} + R_{s_a} U_{s_a} + U_{b_a} + U_{e_a} + U_{off_a} \quad (3.21)$$

$$U_r = R_{p_r} U_{p_r} + R_{s_r} U_{s_r} + U_{b_r} + U_{e_r} + U_{off_r} \quad (3.22)$$

Onde U_{p_a} , U_{s_a} , U_{p_r} e U_{s_r} são as tensões relativas aos campos \vec{E}'_{a_p} , \vec{E}'_{a_s} , \vec{E}'_{r_p} e \vec{E}'_{r_s} , respectivamente. As tensões de *offset* devem ser ajustadas de modo que anulem as tensões de escuro e de fundo, reduzindo as equações às seguintes formas:

$$U_a = R_{p_a} U_{p_a} + R_{s_a} U_{s_a} \quad (3.23)$$

$$U_r = R_{p_r} U_{p_r} + R_{s_r} U_{s_r} \quad (3.24)$$

Definindo r_{pol} como sendo a razão entre as intensidades luminosas S e P (aquí chamada de razão de polarização), tal que:

$$r_{pol_a} = \frac{U_{s_a}}{U_{p_a}} \text{ e } r_{pol_r} = \frac{U_{s_r}}{U_{p_r}}$$

Pode-se reescrever:

$$U_a = R_{p_a} \left(\frac{U_{L_a}}{1 + r_{pol_a}} \right) + R_{s_a} \left(\frac{U_{L_a} r_{pol_a}}{1 + r_{pol_a}} \right) \quad (3.25)$$

$$U_r = R_{p_r} \left(\frac{U_{L_r}}{1 + r_{pol_r}} \right) + R_{s_r} \left(\frac{U_{L_r} r_{pol_r}}{1 + r_{pol_r}} \right) \quad (3.26)$$

Onde $U_{L_a} = U_{s_a} + U_{p_a}$ e $U_{L_r} = U_{s_r} + U_{p_r}$. Utilizando a configuração diferencial, a tensão de saída do amplificador de instrumentação com ganho A_d será:

$$U_{dif} = A_d(U_a - U_r) \quad (3.27)$$

3.2.1 Divisão pela referência

Para aumentar a robustez do sistema, a saída do amplificador diferencial poderá ser dividida pela saída do amplificador do segmento de referência. Desta forma, pequenas variações no valor do índice de refração do prisma, ângulo de incidência, razão de polarização, dentre outros fatores, terão efeitos menores no erro e na repetibilidade do sensor.

$$U_{difRef} = \frac{A_d(U_a - U_r)}{U_r} \quad (3.28)$$

Esta operação será realizada pelo programa responsável pelo processamento dos sinais medidos. Desta forma, poderão ser realizados, simultaneamente, medições pelo método com medição simples (que mede apenas o sinal do segmento de amostra), diferencial e diferencial compensado pela referência, permitindo a realização de comparações coerentes.

3.2.2 Ajuste do sensor

Para que sejam minimizados os erros gerados nos cálculos, é importante determinar corretamente os coeficientes U_{p_a} , U_{s_a} , U_{p_r} e U_{s_r} .

Das equações (2.16), (2.17), (3.25) e (3.26) é possível traçar um gráfico da reflectância para um feixe de luz com intensidade constante, porém com a composição de

polarização variando de 100% polarização P até 100% polarização S, conforme ilustrado na Figura 22. Pode-se observar que a intensidade refletida é função direta não somente do índice de refração da amostra e do ângulo de incidência, mas também da razão da amplitude dos campos elétricos.

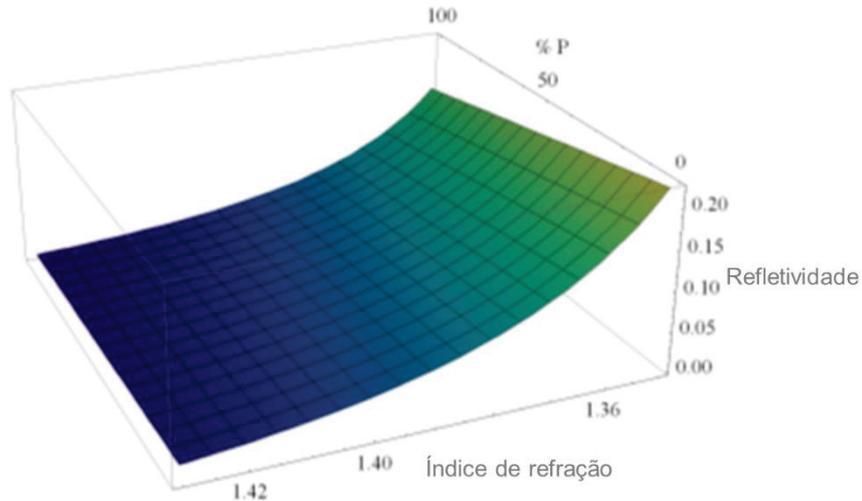


Figura 22: Gráfico da intensidade luminosa refletida em função do índice de refração da amostra e relação entre polarização P e S (%S = 100%-%P). Dados de entrada: $\theta_i = 1.05\text{rad rad}$, $n_p = 1.4885$.

Tomando cinco curvas da superfície mostrada na Figura 22, com polarizações variando entre 100%S e 100%P, pode-se obter o gráfico da Figura 23, no qual observa-se a influência da polarização no cálculo do índice de refração. Por exemplo, a reflectância de 0,35 pode ser referente a um índice de refração de 1,33918 para polarização 100% S ou 1,33518 para polarização 100% P.

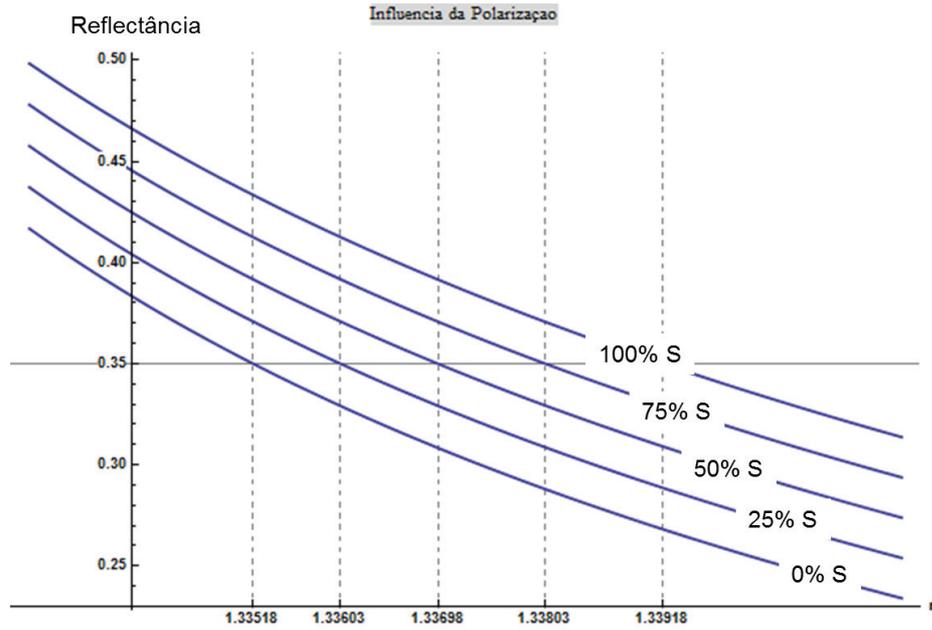


Figura 23: Reflectância para diversas polarizações. As curvas representam luz com polarização, de cima pra baixo: 100% S (0% P), 75% S (25% P), 50% S (50% P), 25% S (75% P) e 0% S (100% P).

Ajustando o sensor com um ângulo conhecido e utilizando duas soluções com índices de refração conhecidos, podem ser obtidos dois sistemas lineares, cujas soluções determinam as intensidades luminosas em cada polarização [92]:

$$\begin{cases} U_{aA1} = R_p(n_p, n_{A1}, \theta)U_{p_a} + R_s(n_p, n_{A1}, \theta)U_{s_a} \\ U_{aA2} = R_p(n_p, n_{A2}, \theta)U_{p_r} + R_s(n_p, n_{A2}, \theta)U_{s_r} \end{cases} \quad (3.29)$$

$$\begin{cases} U_{rA1} = R_p(n_p, n_{A1}, \theta)U_{p_a} + R_s(n_p, n_{A1}, \theta)U_{s_a} \\ U_{rA2} = R_p(n_p, n_{A2}, \theta)U_{p_r} + R_s(n_p, n_{A2}, \theta)U_{s_r} \end{cases} \quad (3.30)$$

Onde n_{A1} é o índice de refração do material 1, n_{A2} é o índice de refração do material 2 e U_{aA1} , U_{aA2} , U_{rA1} e U_{rA2} são as tensões obtidas durante o ajuste. Uma outra forma é utilizar polarizadores na saída do laser. Eliminando um plano de vibração da campo elétrico, é possível determinar exatamente a tensão gerada pela potencia luminosa relativa somente à polarização remanescente.

3.2.3 Fonte de Luz Policromática

Para o caso mais generalizado, no qual a luz emitida apresenta uma determinada dispersão espectral (fator de qualidade Q finito), a corrente gerada pelo fotodiodo, bem como os coeficientes de reflexão, serão função do comprimento de onda:

$$U_p = \int_{\lambda_0}^{\lambda_f} [S_p(\lambda) \cdot R_p(\lambda) \cdot E_p(\lambda) + S_s(\lambda) \cdot R_s(\lambda) \cdot E_s(\lambda) + S_p(\lambda) \cdot E_{p_b}(\lambda) + S_s(\lambda) \cdot E_{s_b}(\lambda)] d\lambda + U_e + U_{off} \quad (3.31)$$

Onde $E(\lambda)$ é o espectro de luz emitida e $S_p(\lambda)$ e $S_s(\lambda)$ são as sensibilidades espectrais do fotodiodo (em VW^{-1}) para polarização P e S, respectivamente, e U_p é a tensão total gerada.

Supondo que a sensibilidade do fotodiodo seja a mesma para as polarizações S e P e desprezando os termos de menor intensidade:

$$U_p = \int_{\lambda_0}^{\lambda_f} S(\lambda) [R_p(\lambda) \cdot E_p(\lambda) + R_s(\lambda) \cdot E_s(\lambda)] d\lambda \quad (3.32)$$

3.2.4 Influência da Temperatura

Como visto na seção 2.2.2, os valores dos índices de refração são função da temperatura e, em geral, apresentam alto grau de linearidade. Desta forma, podem ser representados por uma equação da forma:

$$n(n_0, \xi, t, t_0) = n_0 + \xi(T - T_0) \quad (3.33)$$

Onde T_0 é a temperatura de referência, n_0 é o índice de refração à temperatura t_0 , ξ é o coeficiente termo-óptico e T é a temperatura.

Tabelas relacionando índices de refração, concentração e temperatura também podem ser utilizadas. Neste caso, os dados devem ser interpolados para determinar o índice de refração às condições desejadas.

3.2.5 Faixa de operação e ângulo de incidência

De acordo com resolução ANP nº 7, de 9.2.2011 [14], a concentração volumétrica do etanol no AEHC deve ser de, no mínimo, 95,1% em volume (93,9% em massa) e de 99,6% em volume (99,3% em massa) no AEAC.

Na literatura, podem ser obtidas tabelas com dados sobre o índice de refração da mistura etanol-água em toda a sua faixa de concentração a 20°C [94] (visualizado na Figura 24) e também para várias temperaturas para altas concentrações etanol, conforme Figura 25 (variando entre 0 e 20% em massa de água e 0 e 27°C) [95].

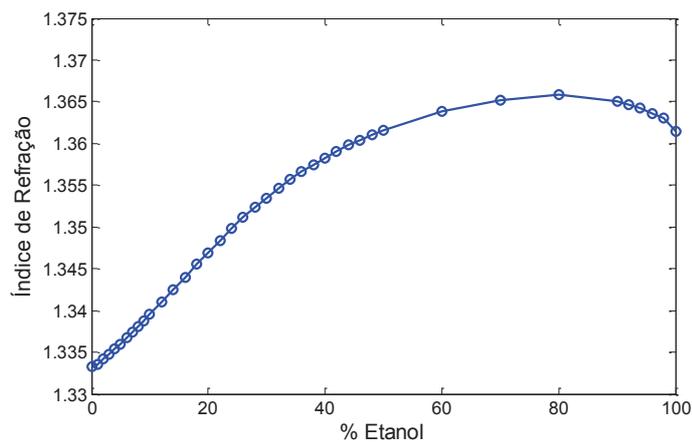


Figura 24: Gráfico do índice de refração da solução em função da concentração de etanol, de 0 a 100% (%vol) [94].

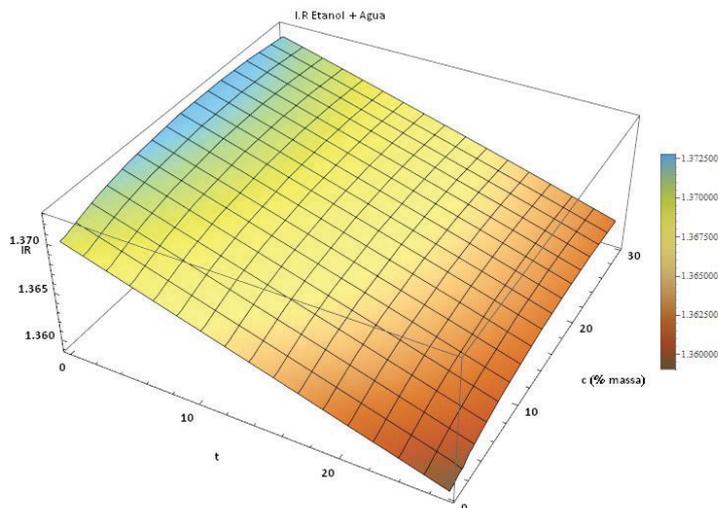


Figura 25: Gráfico do índice de refração em função da temperatura e concentração para baixas concentrações de água (% em massa de água) [95].

Das figuras acima, pode-se perceber que o índice de refração apresenta comportamento não linear com a concentração, com um máximo em aproximadamente

80% em volume. Para concentração acima deste valor, o índice de refração diminui, gerando ambiguidade na correlação entre índice de refração e concentração, na faixa de 50~100% em volume de álcool. No entanto, inconformidades acima deste nível são muito grosseiras, não estando, portanto, no escopo deste trabalho.

Ademais, é perceptível que as equações de Lorentz-lorenz não representam um bom modelo para determinação da concentração de água no etanol. Desta forma, há de se gerar uma curva de calibração ou utilizar dados obtidos na literatura para criar uma correlação entre índice de refração e concentração.

Dos dados de índice de refração das amostras a serem medidas e do índice de refração do prisma, é possível determinar o ângulo de incidência ideal do feixe na interface prisma/amostra. Este parâmetro deve ser determinado de modo que os coeficientes de Fresnel não atinjam o valor unitário, ou seja, não haja reflexão interna total em nenhum dos casos possíveis. O ângulo crítico é dado por:

$$\theta_c = \text{Sin}^{-1} \left(\frac{n_a(t, c)}{n_p(t)} \right) \quad (3.34)$$

Onde θ_c é o ângulo crítico, n_a é o índice de refração da amostra e n_p é o índice de refração do prisma. A Figura 26 mostra o valor do ângulo crítico para toda a extensão de valores de interesse (concentração de 0.5 a 15% em massa de água; temperatura de 17 a 23°C). Para que seja garantida a operação correta em toda a faixa de operação, o ângulo de incidência será ajustado em 1.05 radianos, valor um pouco abaixo do menor ângulo crítico para toda a faixa de operação.

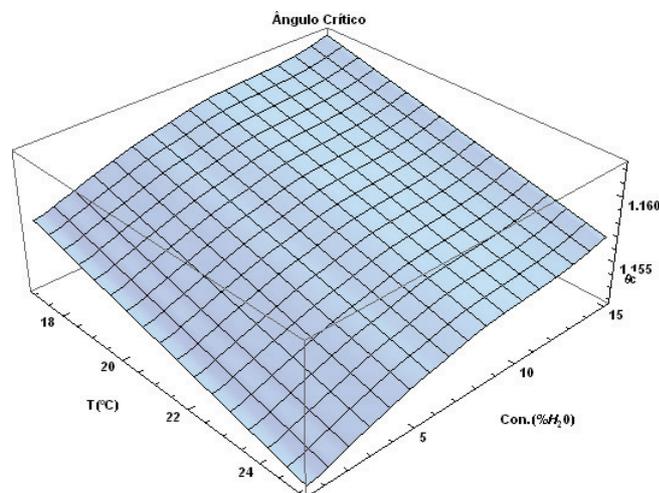


Figura 26: Ângulo crítico para diversas concentrações de água em etanol (% em massa) e temperatura.

3.3 Análise teórica do desempenho do sensor

Para que os erros e incertezas causadas por variações ambientais e nos parâmetros de ajuste do sensor sejam reduzidos, é importante que a refletividade na referência e na amostra sofram desvios próximos. Desta forma, para o k -ésimo parâmetro do sistema (x_k), espera-se que:

$$\left. \frac{\partial R}{\partial x_k} \right|_{n=n_a} \approx \left. \frac{\partial R}{\partial x_k} \right|_{n=n_r} \quad \therefore \frac{\partial U_a}{\partial x_k} \approx \frac{\partial U_r}{\partial x_k} \quad (3.35)$$

Onde R é a refletividade, n_a é o índice de refração da amostra e n_r é o índice de refração da referência. Assim, quando $n_r \rightarrow n_a$, as refletividades tendem ao mesmo valor, independentemente da variação do parâmetro x_k , desde que este seja um parâmetro compartilhado e com comportamento igual para ambos os segmentos do sensor. Logo, para uma variação Δx_k no parâmetro em análise:

$$\Delta U_{simp} \propto \frac{\partial R_a}{\partial x_k} \Delta x_k \quad (3.36)$$

$$\Delta U_{dif} \propto \left(\overbrace{\frac{\partial R_a}{\partial x_k} - \frac{\partial R_r}{\partial x_k}}^{\approx 0} \right) \Delta x_k \approx 0 \quad (3.37)$$

$$\Delta U_{difRef} \propto \left(\frac{\frac{\partial R_a}{\partial x_k} - \frac{\partial R_r}{\partial x_k}}{\frac{\partial R_r}{\partial x_k}} \right) \Delta x_k = \Delta x_k \left[\overbrace{\frac{\partial R_a}{\partial x_k} \left(\frac{\partial R_r}{\partial x_k} \right)^{-1}}^{\approx 1} - 1 \right] \approx 0 \quad (3.38)$$

Onde ΔU_{simp} , ΔU_{dif} e ΔU_{difRef} são as variações nas tensões lida, para os sensores simples, diferencial e diferencial compensado pela referência. Analisando as equações (3.36) a (3.38), pode-se inferir que o sensor diferencial compensado pela referência terá o melhor desempenho, uma vez que a equação (3.38) tende a zero mais rapidamente que os demais quando $\partial R_a / \partial x_k \rightarrow \partial R_r / \partial x_k$.

Para fundamentar matematicamente as hipóteses colocadas, considere os modelos matemáticos dos sensores simples, diferencial e diferencial compensado pela referência, como sendo funções da forma:

$$f(n_a, x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_n) = U \quad (3.39)$$

O índice de refração calculado será dado pela inversa da função de modelagem, onde x_1, x_2, \dots, x_n são constantes conhecidas e U é a tensão lida, tal que:

$$n_{a_c} = f^{-1}(U, x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_n) \quad (3.40)$$

Desta forma, a sensibilidade do sensor ao k -ésimo parâmetro será dada pela derivada parcial em relação ao parâmetro:

$$\frac{\partial n_{a_c}}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_k} f^{-1}(U, x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_n) \quad (3.41)$$

No entanto, excluindo algumas situações específicas, $f(n_a, x_1 \dots x_n)$ não é invertível, sendo necessária a utilização de métodos numéricos para resolver as equações (3.25) a (3.28). Da mesma forma, a equação (3.41) deve ser encontrada diferenciando-se implicitamente a equação (3.40). Supondo f diferenciável em todo o intervalo considerado:

$$\frac{\partial}{\partial x_k} (U) = 0 = \frac{\partial}{\partial x_k} [f(n_a(x_k), x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_n)] \quad (3.42)$$

As figuras Figura 27 a Figura 29 demonstram a sensibilidade do sensor aos parâmetros nativos do sistema (n_p, θ_i, r_{pol}), para os seguintes valores:

$$n_p = 1.4885.$$

$$\theta_i = 1.05.$$

$$n_a = 1.36350 \text{ (5.58\% de água em massa).}$$

$$r_{pol} = 1.0.$$

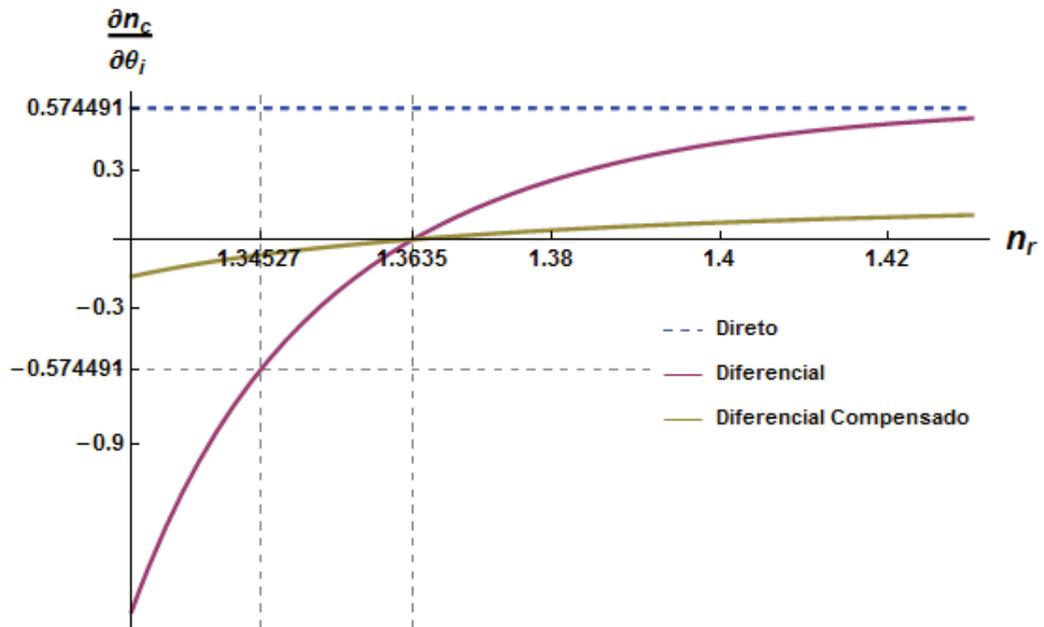


Figura 27: Sensibilidade do índice de refração calculado (n_c) a mudanças no

ângulo de incidência $\left(\frac{\partial n_c}{\partial \theta_i}\right)$.

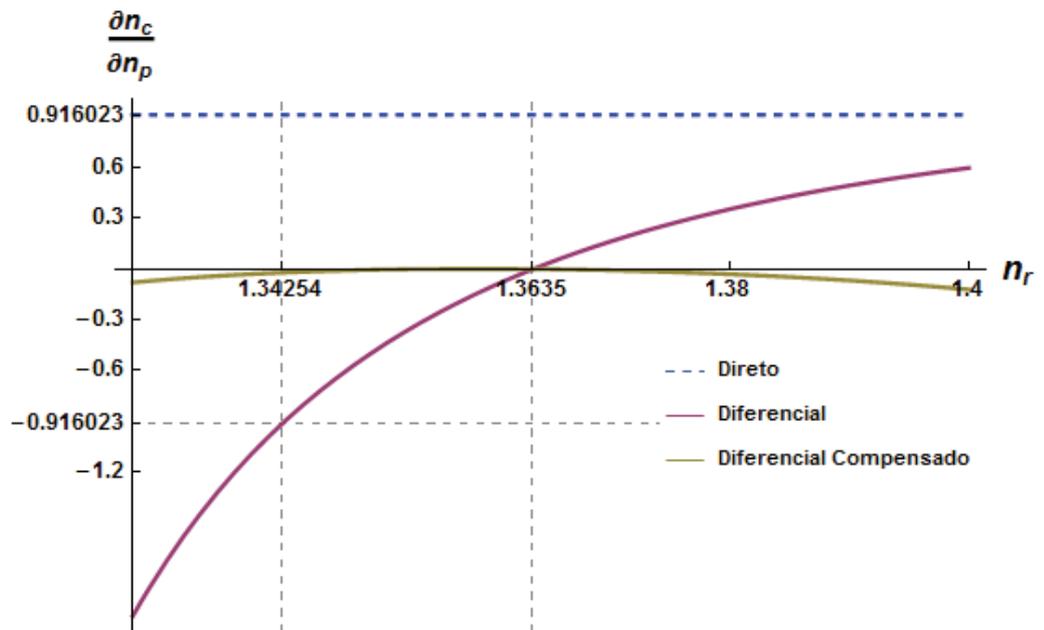


Figura 28: Sensibilidade do índice de refração calculado (n_c) a mudanças no índice de

refração do prisma $\left(\frac{\partial n_c}{\partial n_p}\right)$.

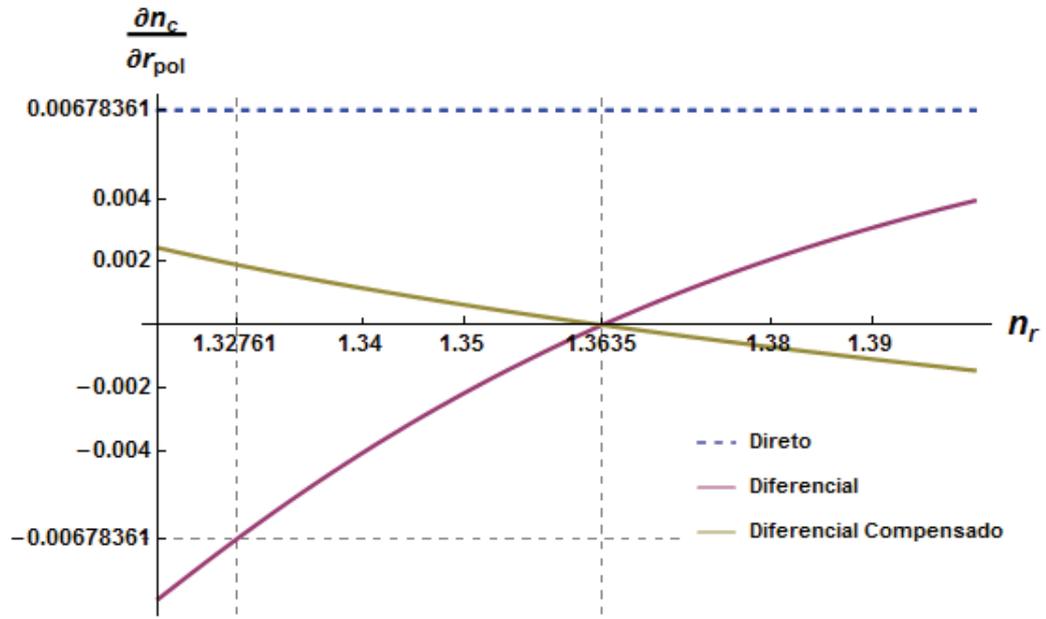


Figura 29: Sensibilidade do índice de refração calculado (n_c) a mudanças na razão de polarização

$$\left(\frac{\partial n_c}{\partial r_{pol}} \right).$$

Para comparar os métodos quanto à influência da quantização da placa de aquisição, suponha N_q o número de bits da placa de aquisição e L_q o número de níveis do quantizador, tal que:

$$L_q = 2^{N_q}, \quad (3.43)$$

e que o valor máximo a se quantizar coincida com o fundo de escala que está sendo utilizado, m_{max} , tanto para o método simples quanto para o método diferencial. Desta forma, o degrau de quantização é:

$$\Delta_q = \frac{2m_{max}}{L_q}, \quad (3.44)$$

e erro de quantização e_q será um valor aleatório entre $-\Delta_q/2 < e_q < \Delta_q/2$, correspondendo a um erro e_n em índice de refração, com $-\Delta_n/2 < e_n < \Delta_n/2$. Amplificando o sinal pelo ganho diferencial A_d , o valor do erro de quantização em tensão

será mantido em e_q , enquanto o degrau de quantização em índice de refração será dividido por A_d , bem como e_n :

$$e_{n,Direto} = A_d e_{n,Diferencial} \quad (3.45)$$

$$\Delta_{n,Direto} = A_d \Delta_{n,Diferencial} \quad (3.46)$$

3.4 Comparação entre os métodos

Para evidenciar a análise teórica feita na seção 3.1, serão feitas comparações entre o método simples, tradicional em sensores comerciais, e os métodos propostos. Para se determinar a influência do erro do k -ésimo parâmetro da modelagem no cálculo do índice de refração, o seguinte equacionamento será feito:

$$f(c^*n_a, TeX_1, TeX_2, \dots, TeX_k, \dots, TeX_n) \quad (3.47)$$

$$= f(Ten_a, TeX_1, TeX_2, \dots, ReX_k, \dots, TeX_n) \quad (3.48)$$

$$ReX_k = TeX_k + \Delta X_k$$

Onde o subscrito Te é relacionado ao valor teórico (ou medido) do parâmetro, Re é relativo ao valor real (já levado em conta um erro Δx_k) e c^*n_a é o índice de refração que será calculado resolvendo-se numericamente a equação não linear (3.47).

Serão conduzidos dois tipos de análises. O primeiro, do erro no cálculo do índice de refração da amostra (Δn_a) que é gerado, em função do erro do parâmetro em avaliação (Δx_k). Para os sensores diferenciais, esse erro também é função da diferença entre o índice de refração da referência e o da amostra (Δn_{a-r}). O segundo será uma simulação de Monte-Carlo [96], representando uma situação real, na qual o parâmetro em análise apresenta uma determinada distribuição de probabilidade. A partir dela, podem ser obtidos dados estatísticos do comportamento do sensor, principalmente no que se refere à sua repetibilidade e variação aleatória.

As simulações serão executadas com os parâmetros próximos aos que serão utilizados nos experimentos reais, cujos valores teóricos são:

$$_T n_p = 1.4885.$$

$$_T \theta_i = 1.05.$$

$${}_T n_r = 1.36360 \text{ (8\% de \u00e1gua em massa).}$$

$${}_T n_a = 1.36335 \text{ (5\% de \u00e1gua em massa).}$$

$${}_T r_{pol} = 1.0.$$

3.4.1 Varia\u00e7\u00e3o do \u00e2ngulo de incid\u00eancia

O \u00e2ngulo de incid\u00eancia do feixe de laser na interface prisma/solu\u00e7\u00e3o poder\u00e1 sofrer altera\u00e7\u00f5es devido a vibra\u00e7\u00f5es mec\u00e2nicas no sistema, varia\u00e7\u00e3o na temperatura dos componentes - e, conseq\u00fcentemente, em seus \u00edndices de refra\u00e7\u00e3o -, movimentaa\u00e7\u00e3o mec\u00e2nica das partes ao longo do tempo, dentre outros fatores.

As figuras Figura 30 e Figura 31 apresentam o erro Δn_a gerado no c\u00e1lculo do \u00edndice de refra\u00e7\u00e3o ao se adicionar um erro $\Delta \theta_i$ ao \u00e2ngulo de incid\u00eancia ideal. \u00c9 poss\u00edvel observar que o sensor diferencial compensado \u00e9 o que exibe menor erro, seguido do diferencial e do simples.

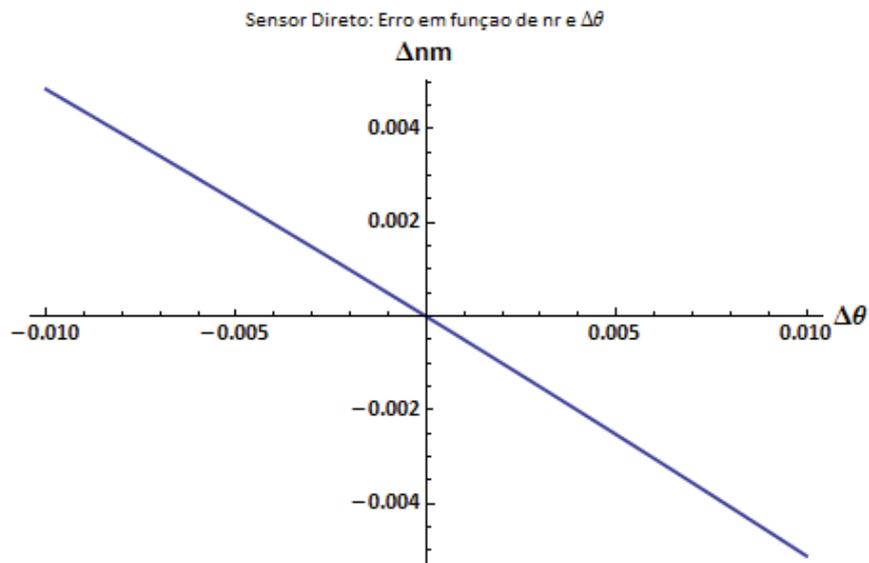


Figura 30: Erro na medi\u00e7\u00e3o do \u00edndice de refra\u00e7\u00e3o da amostra (Δn_a) em fun\u00e7\u00e3o do erro do \u00e2ngulo de incid\u00eancia ($\Delta \theta_i$).

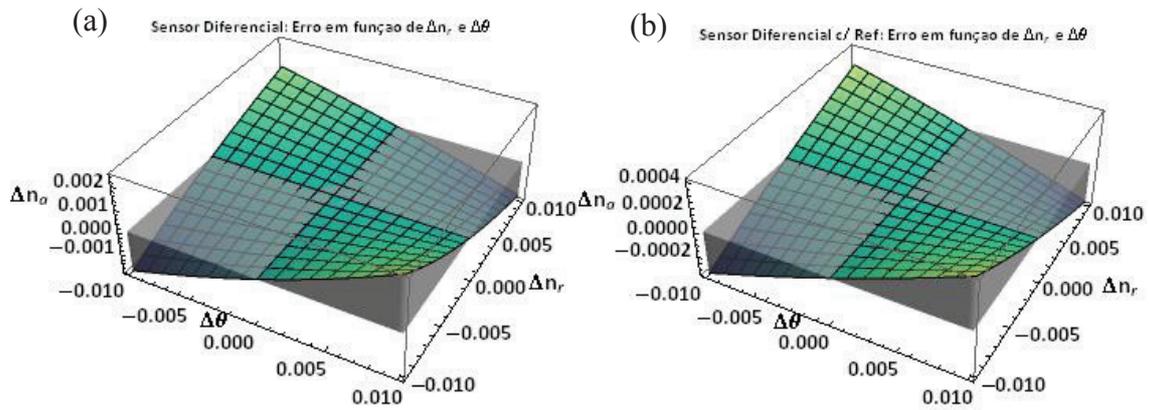


Figura 31: Erro na medição do índice de refração da amostra (Δn_a) em função do erro do ângulo de incidência ($\Delta\theta$). (a) Sensor Diferencial; (b) Sensor Diferencial Compensado.

Gerando valores aleatórios para o erro do ângulo de incidência, para distribuição normal com média 0° e desvio padrão 0.5° , os histogramas da Figura 32 contendo as funções de densidade de probabilidade (PDF) são obtidos. Nesta figura, a linha envoltória foi feita apenas para ajudar na visualização, não representando uma PDF contínua.

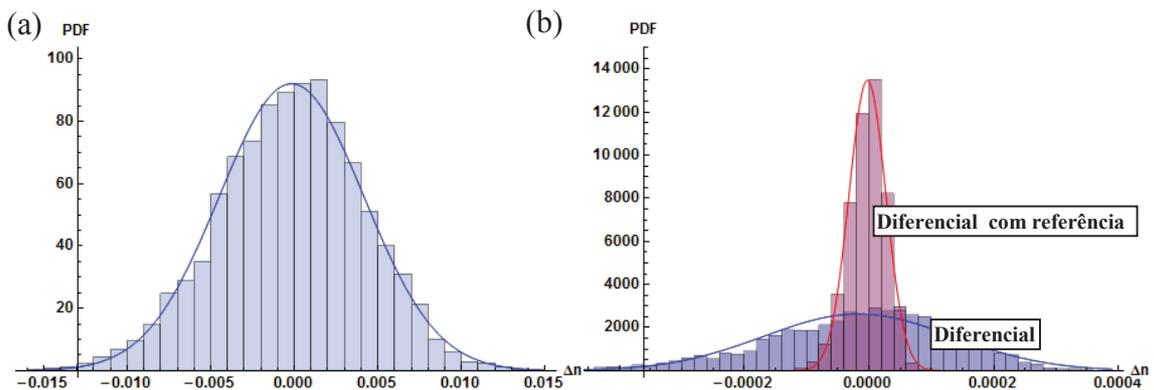


Figura 32: Função densidade de probabilidade do erro na medição do índice de refração da amostra devido a variações no ângulo de incidência ($\Delta\theta$). (a) Sensor Simples; (b) Sensor Diferencial (azul) e Sensor Diferencial com Referência (vermelho).

Na Tabela 2 são mostrados os valores dos desvios padrões para os três tipos de sensores. Como esperado, o melhor resultado foi obtido com o sensor diferencial compensado, sendo cerca de 5 vezes mais repetitivo que o sensor diferencial e mais de 300 vezes mais repetitivo que o sensor simples.

Tabela 2: Desvios padrões obtidos no cálculo do índice de refração dos sensores simples, diferencial e diferencial compensado para variação no ângulo de incidência.

	Simple	Diferencial	Diferencial Compensado
Desvio Padrão (U.I.R)	0.0043	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$

3.4.2 Variação do índice de refração do prisma

O índice de refração do prisma pode variar ao longo do tempo, devido às variações de temperatura, absorção de umidade e variação do comprimento de onda da fonte luminosa. Mesmo fazendo as correções com o coeficiente termo-óptico do material do prisma, as pequenas incertezas podem ser suficientes para comprometer o funcionamento do sistema ao nível da precisão desejada. As figuras Figura 33 e Figura 34 mostram o erro no cálculo do índice de refração da amostra em função do erro do índice de refração do prisma, para os três tipos de sensores.

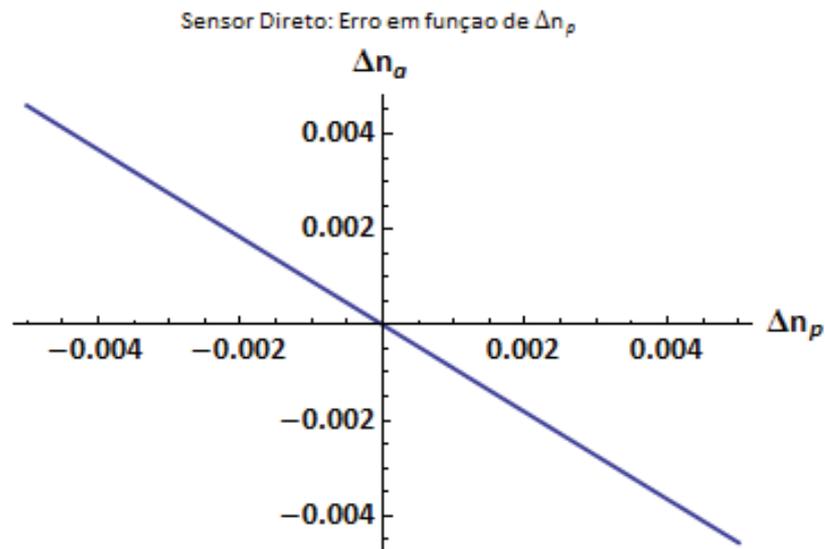


Figura 33: Erro na medição do índice de refração da amostra (Δn_a) em função do erro índice de refração do prisma (Δn_p).

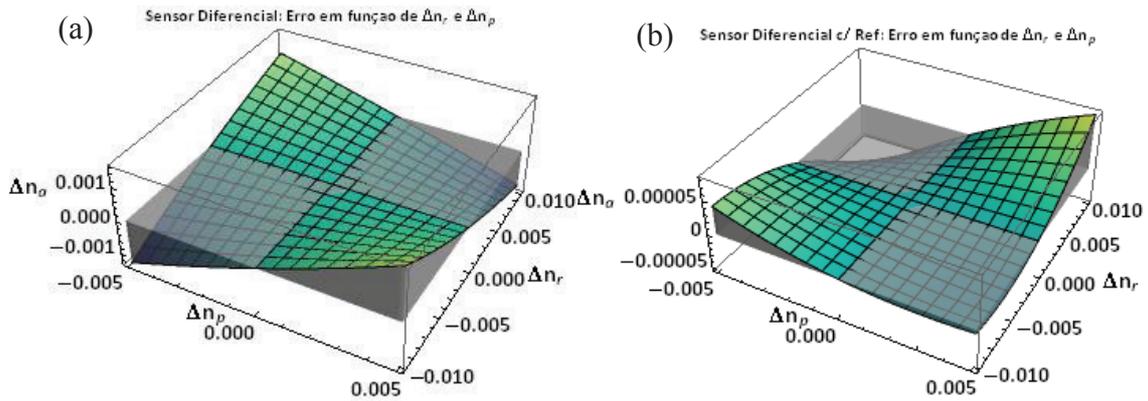


Figura 34: Erro na medição do índice de refração da amostra (Δn_a) em função do erro índice de refração do prisma (Δn_p). (a) Sensor Diferencial; (b) Sensor Diferencial Compensado.

Em acordo com os gráficos da Figura 34, os histogramas contendo as funções densidade de probabilidade mostram uma menor dispersão para o sensor diferencial compensado, sendo cerca de 20 vezes mais repetitivo que o sensor diferencial e 1500 vezes que o sensor simples, conforme resumido na Tabela 3. Os resultados foram obtidos simulando um erro aleatório com distribuição normal, média 0 e desvio padrão de 0.0005 unidade de índice de refração.

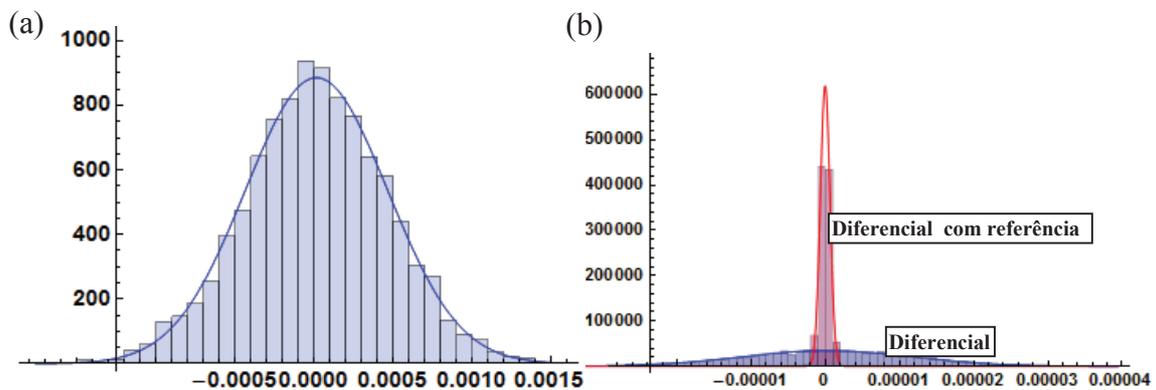


Figura 35: Função densidade de probabilidade do erro na medição do índice de refração da amostra, para variações no índice de refração do prisma. (a) Sensor Simples; (b) Sensor Diferencial (azul) e Sensor Diferencial com Referência (vermelho).

Tabela 3: Desvios padrões obtidos no cálculo do índice de refração dos sensores simples, diferencial e diferencial compensado, para variação no índice de refração do prisma.

	Simple	Diferencial	Diferencial Compensado
Desvio Padrão (U.I.R)	0,00046	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$

3.4.3 Quanto à intensidade da fonte luminosa

A variação na intensidade relativa da fonte de luz não irá influenciar o resultado dos sensores. Tanto o sensor simples quanto o diferencial devem ser normalizados pela intensidade luminosa da fonte, fazendo com que alterações no resultado final sejam anuladas. Em relação ao sensor compensado pela referência, esta é uma característica inerente à sua modelagem.

3.4.4 Variação na razão de polarização

O estado de polarização da luz poderá sofrer pequenas variações devido a diversos fatores, como variação da temperatura dos componentes, tensão de alimentação e temperatura da fonte, mudanças no ângulo do *beamsplitter* e dos espelhos de ajuste, dentre outros fatores. Os erros podem ser visualizados nas Figuras Figura 36 e Figura 37.

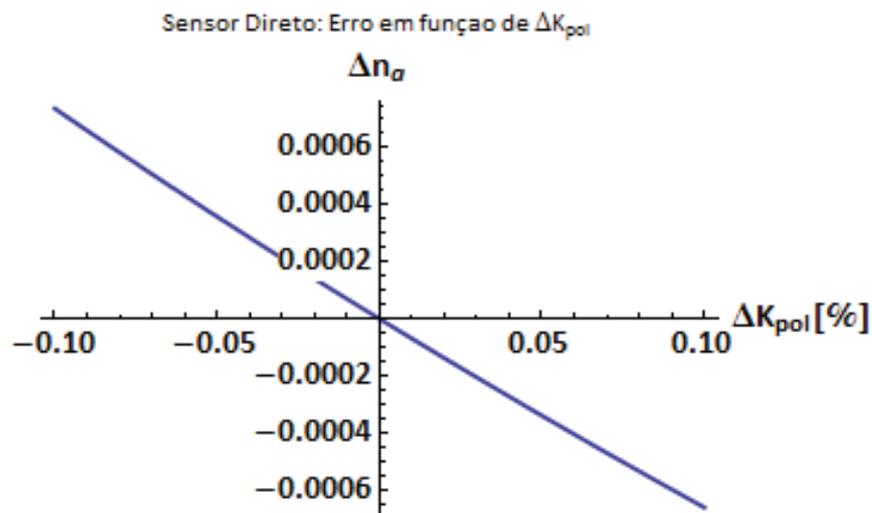


Figura 36: Erro na medição do índice de refração da amostra (Δn_a) em função do erro na razão de polarização (ΔK_{pol}).

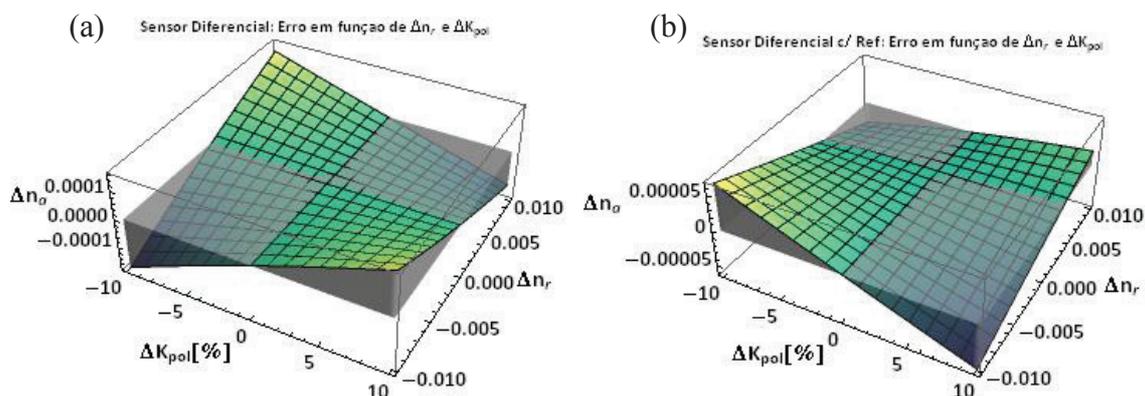


Figura 37: Erro na medição do índice de refração da amostra (Δn_a) em função do erro na razão de polarização (ΔK_{pol}). (a) Sensor Diferencial; (b) Sensor Diferencial Compensado.

Variando o erro no cálculo da polarização com distribuição normal, média 0 e desvio padrão de 5%, os histogramas contendo as funções densidade de probabilidade foram obtidos, conforme exposto na Figura 38.

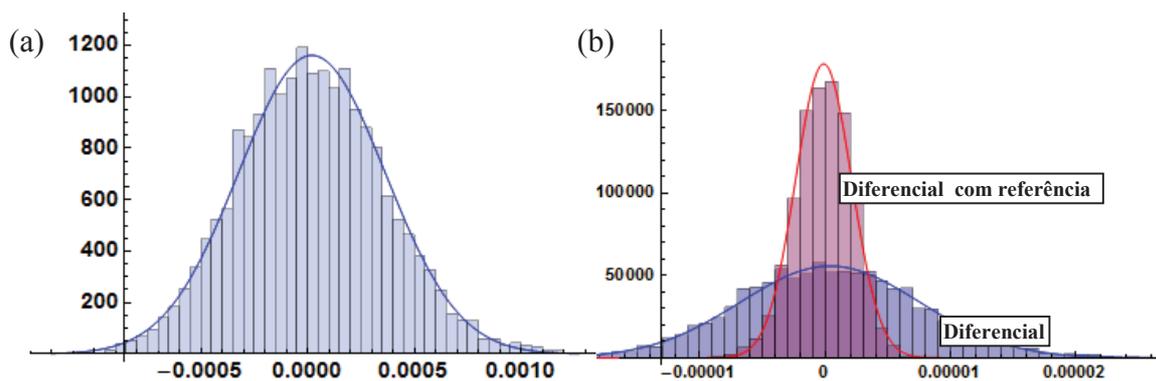


Figura 38: Função densidade de probabilidade do erro na medição do índice de refração da amostra, para variações na razão de polarização. (a) Sensor Simples; (b) Sensor Diferencial (azul) e Sensor Diferencial com Referência (vermelho).

A Tabela 4 apresenta os desvios padrões obtidos a partir das simulações, da onde pode-se concluir que o método diferencial compensado é aproximadamente 25 vezes mais repetitivo que o método simples e 5 vezes mais repetitivo que o diferencial.

Tabela 4: Desvios padrões obtidos no cálculo do índice de refração dos sensores simples, diferencial e diferencial compensado, para variação da razão de polarização.

	Simple	Diferencial	Diferencial Compensado
Desvio Padrão (U.I.R)	0,00036	0,000067	0,000014

3.4.5 Variação simultânea de todos os parâmetros

A Figura 39 apresenta o histograma obtido ao se variar simultaneamente todos os parâmetros, com os mesmos valores utilizados nas simulações isoladas.

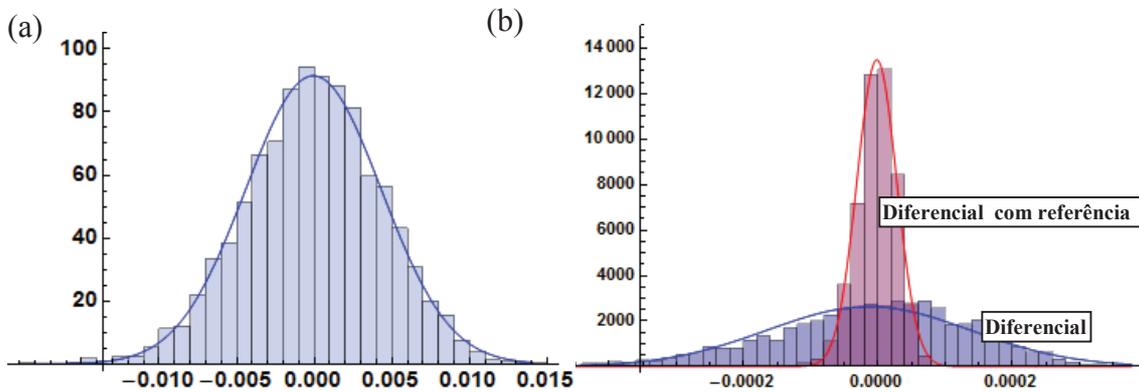


Figura 39: Função densidade de probabilidade do erro na medição do índice de refração da amostra, para variação simultânea de todos os parâmetros. (a) Sensor Simples; (b) Sensor Diferencial (azul) e Sensor Diferencial com Referência (vermelho).

Em acordo com os resultados obtidos anteriormente, o método diferencial compensado pela referência apresenta o melhor resultado, sendo quase 150 vezes mais repetitivo que o método simples e 5 vezes mais repetitivo que o método diferencial, conforme resumido na Tabela 5.

Tabela 5: Desvios padrões obtidos no cálculo do índice de refração dos sensores direto, diferencial e diferencial compensado, para variação simulatânea de todos os parâmetros.

	Simple	Diferencial	Diferencial Compensado
Desvio Padrão (U.I.R)	0,0044	0,00015	0,000030

Logicamente, durante os experimentos, os valores da concentração e índice de refração da referência e da amostra não serão exatamente iguais aos utilizados na simulação, bem como as distribuições e limites das variações aleatórias dos parâmetros. Desta forma, os resultados não necessariamente irão representar quantitativamente o comportamento dos sensores, mas é esperado que eles sejam qualitativamente coerentes.

Capítulo 4

Metodologia e Montagem Experimental

4.1 Montagem

Para realização dos ensaios, foi preparado um aparato experimental composto por 6 elementos básicos: um diodo laser vermelho (L1) como fonte de luz, um *beamsplitter* não polarizador (B1), um espelho de qualidade óptica (E1), um único prisma de índice de refração conhecido (P1) e dois fotodiodos (F1 e F2), conforme esquematizado na Figura 40.

A fonte luminosa (L1) emite um feixe colimado (R1), que é subdividido em dois feixes ortogonais: um para medição da amostra (R2) e outro para medição da referência (R3). O feixe R3 é refletido a 90° pelo espelho E1, tornando-se paralelo a R2. Ambos os feixes incidem no prisma e sofrem reflexão parcial nas interfaces formadas entre o prisma e os materiais em análise.

Os feixes, então, emergem do prisma e incidem nos fotodiodos de amostra (F1) e referência (F2). Estes fotodiodos possuem amplificadores de transimpedância com ganho ajustável incorporados, produzindo tensão proporcional à fotocorrente gerada.

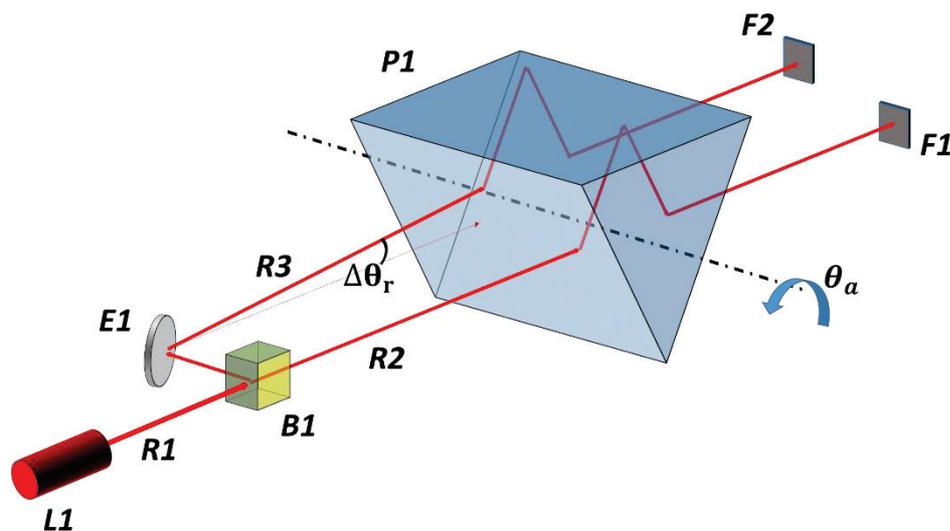


Figura 40: Esquema da montagem do sensor diferencial.

A Figura 41 mostra todos os elementos da montagem realizada, em uma mesa antivibratória modelo M-SG-22-2, da Newport.

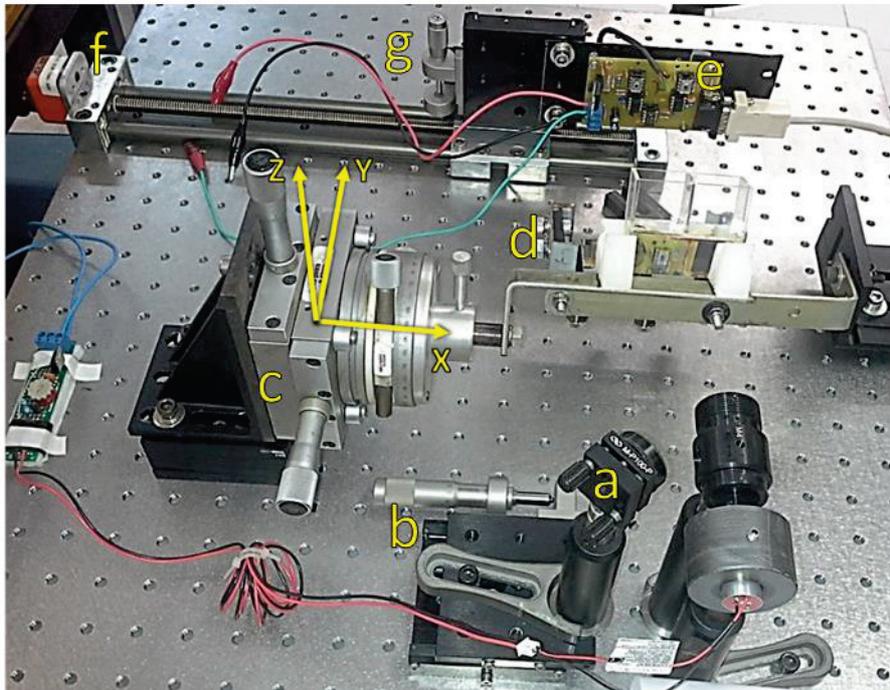


Figura 41: Montagem experimental realizada.

Para realizar o alinhamento correto dos feixes de laser, foram utilizados diversos dispositivos de posicionamento angular e linear. O espelho E1 foi acoplado a um suporte de plataforma miniatura para espelho (a), com ajuste angular de $\pm 6^\circ$ (ao redor dos eixos X e Z), modelo M-P100-P da Newport. A translação do espelho ao longo do eixo X foi ajustada pelo estágio linear de precisão M-423 (b), também da Newport. Os feixes de laser foram alinhados tal que permanecessem no mesmo plano, garantindo que a variação de ângulo de entrada do laser no prisma, $\Delta\theta_R$, fosse a menor possível.

O prisma (P1) foi posicionado em um suporte que pode ser transladado nos eixos Y e Z e ao redor do eixo X (ajustando o ângulo θ_a) através dos módulos de ajuste linear/angular (c), modelos M-UTR46A e 9067-XY, da Newport. Os feixes de laser que saem do prisma são refletidos em dois espelhos, que podem ser ajustados em 2 graus de liberdade (rotação ao redor dos eixos X e Z), através dos suportes com ajustes modelo 5000/5100, da Parker.

Por fim, a placa de condicionamento (e) de sinal é posicionada utilizando-se dois manipuladores lineares: um no eixo X, modelo Drylin® SLW 1040-300, da Igus (f) e outro no eixo Z, modelo M-423 da Newport (g).

4.1.1 Ângulo de incidência do laser na interface

O ângulo de incidência do laser na interface prisma/solução tem que ser calculado a partir dos parâmetros teóricos e de ajuste do sistema, realizando-se cálculos de óptica geométrica. A Figura 42 mostra o caminho óptico percorrido pelo feixe:

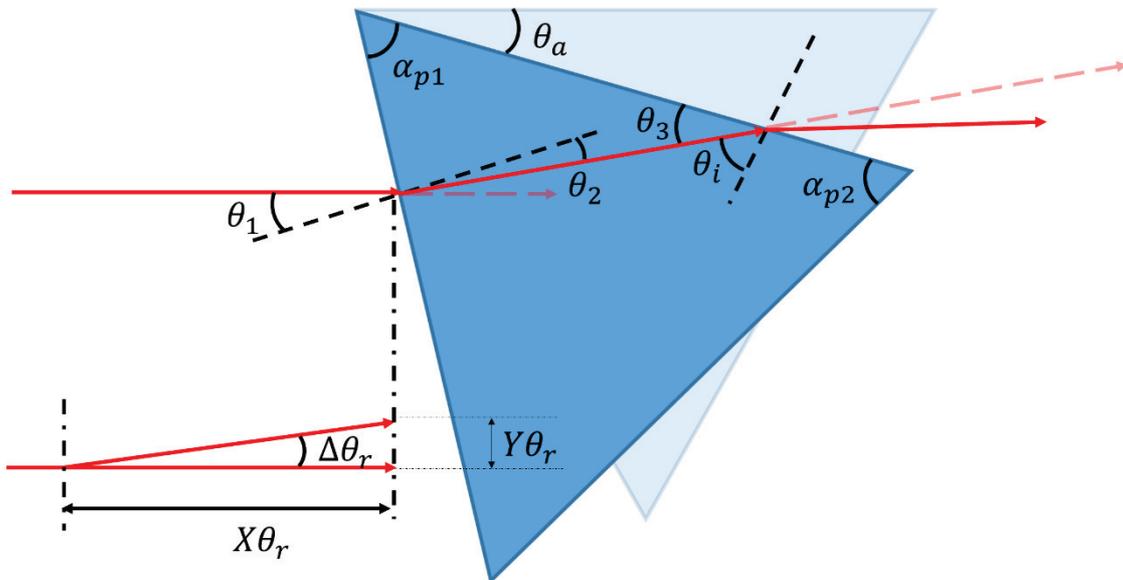


Figura 42: Ângulos de reflexão/refração no prisma.

Onde:

α_{p1}, α_{p2} : Ângulos internos do prisma.

θ_a : Ângulo de ajuste, determinado pelo estágio rotativo. Medido em relação ao plano horizontal, onde os feixes de laser estão contidos.

θ_1 : Ângulo de entrada laser no prisma.

θ_2 : Ângulo refratado após entrar no prisma.

θ_3 : Ângulo complementar ao ângulo de incidência do laser na amostra.

θ_i : Ângulo de incidência do laser na solução de amostra.

$Y\theta_r$: Desvio vertical do feixe de medição em relação ao feixe de referência.

$X\theta_r$: Desvio horizontal do feixe de medição em relação ao feixe de referência.

$\Delta\theta_r$: Diferença entre o ângulo de entrada do laser no segmento de medição e de ajuste.

As equações (4.1) a (4.4) mostram os cálculos dos ângulos de entrada no prisma, transmissão do laser no prisma e de incidência na interface prisma/solução.

$$\theta_1 = \frac{\pi}{2} - (\alpha_{p1} + \theta_a) \quad (4.1)$$

$$\theta_2 = \text{Sin}^{-1} \left(\frac{n_{ar}}{n_p} \text{Sin} \theta_1 \right) \quad (4.2)$$

$$\theta_3 = \frac{\pi}{2} - (\alpha_{p1} + \theta_2) \quad (4.3)$$

$$\theta_i(\alpha_p, n_{ar}, n_p, \theta_a) = \alpha_{p1} + \theta_2 = \text{Sin}^{-1} \left(\frac{n_{ar}}{n_p} \text{Sin} \left(\frac{\pi}{2} - (\alpha_{p1} + \theta_a) \right) \right) \quad (4.4)$$

Resolvendo a equação (4.4), pode-se encontrar o ângulo de ajuste θ_a para o qual o ângulo de incidência na interface prisma/solução será igual ao ângulo desejado, θ_{id} :

$$\theta_a(\alpha_p, n_{ar}, n_p, \theta_d) = -\alpha_{p1} + \text{Cos}^{-1} \left(-\frac{n_p}{n_{ar}} \text{Sin}(\alpha_{p1} - \theta_d) \right) \quad (4.5)$$

No segmento de medição, existe um pequeno desvio de ângulo causado pela impossibilidade de um ajuste perfeito no espelho de paralelização dos feixes. O desvio vertical, $Y\theta_r$, pode ser medido a uma distância $X\theta_r$ do espelho, fornecendo o desvio angular:

$$\Delta\theta_r = \text{Tan}^{-1} \left(\frac{Y\theta_r}{X\theta_r} \right) \quad (4.6)$$

Desta forma:

$$\theta_i^m = \theta_i(\alpha_p, n_{ar}, n_p, \theta_a - \Delta\theta_r) \quad (4.7)$$

$$\theta_i^r = \theta_i(\alpha_p, n_{ar}, n_p, \theta_a) \quad (4.8)$$

O ângulo de saída do laser em relação à horizontal (θ_s) será:

$$\theta_s = -\alpha_{p2} + \theta_a \quad (4.9)$$

$$+ \text{Cos}^{-1} \left(\frac{n_p}{n_{ar}} \text{Sin} \left(\alpha_{p1} - \alpha_{p2} \right. \right. \\ \left. \left. + \text{Sin}^{-1} \left(\frac{n_{ar}}{n_p} \text{Cos}(\alpha_{p1} + \theta_a) \right) \right) \right)$$

Considerando o caso do prisma equilátero, $\alpha_{p1} = \alpha_{p2} = \alpha_p$, θ_s reduz-se a:

$$\theta_s = 2\theta_a \quad (4.10)$$

Para limitar o feixe de laser na superfície da face oposta à de entrada, evitando as bordas, pode-se encontrar o deslocamento h da ponta do prisma onde o feixe deve incidir no prisma, conforme ilustrado na Figura 43.

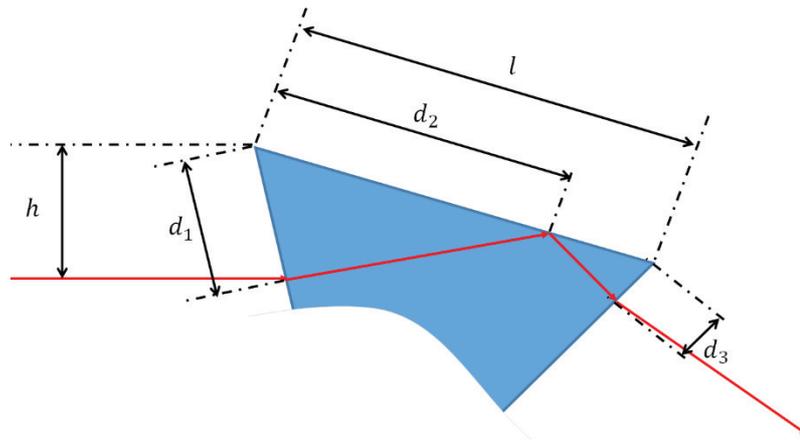


Figura 43: Distâncias dos pontos de reflexão e refração do laser.

De acordo com a Figura 43, para que a distância d_1 seja igual à distância d_3 , tem-se que:

$$h = \frac{1}{2} l \frac{\text{Cos}(\theta_d)}{\text{Cos}(\alpha_{p1} - \theta_d)} \sqrt{\frac{n_{ar}^2 - n_p^2 \text{Sin}(\alpha_{p1} - \theta_d)^2}{n_{ar}^2}}$$

4.2 Fonte de Luz

Para a escolha do laser mais apropriado, foram analisados experimentalmente os espectros luminosos de 6 lasers de diferentes fabricantes, através de um analisador de espectro óptico modelo MS9740A, da Anritsu, e estão ilustrados nas figuras Figura 44 e Figura 45. Como critério de escolha, considera-se o mais adequado aquele que possuir menor dispersão, ou seja, maior fator de qualidade; quanto mais definido o comprimento de onda, menor o erro no cálculo do índice de refração.

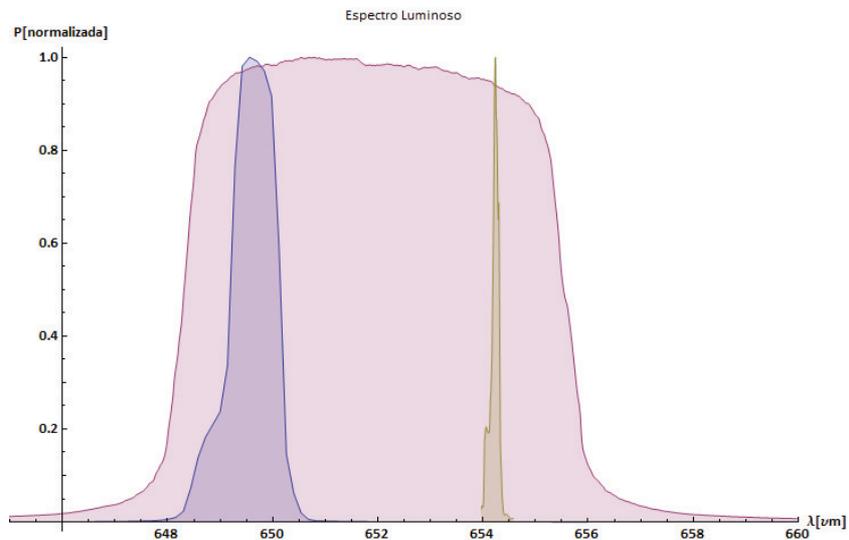


Figura 44: Espectro de potência normalizada para três diodos lasers (L1, L2 e L3).

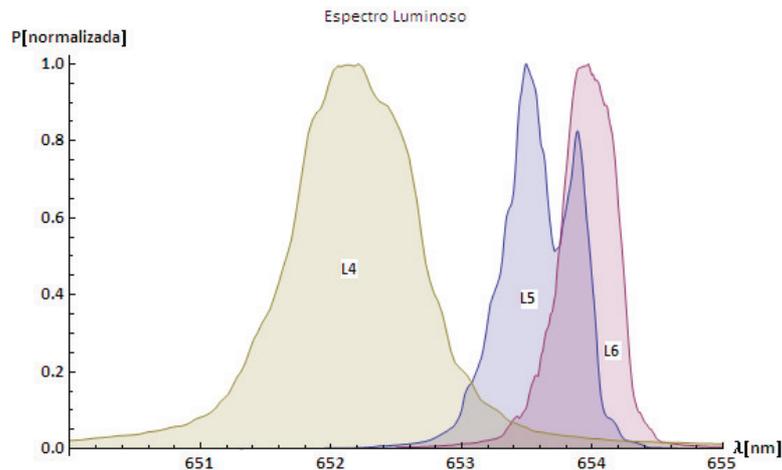


Figura 45: Espectro de potência normalizada para três diodos lasers (L4, L5 e L6).

O fator de qualidade pode ser determinado, próximo à frequência de ressonância de um oscilador, pela fórmula [97]:

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} = \omega_0\tau \quad (4.11)$$

Onde $\Delta\omega$ é largura à meia altura (*full width half-maximum* - FWHM) e τ é a constante de decaimento. A Tabela 6 apresenta os fatores de qualidade dos lasers testados, levando à conclusão de que o melhor laser para a aplicação desejada é o L3.

Tabela 6: Fatores de qualidade para os lasers testados.

N. Laser	Fator de Qualidade	N. Laser	Fator de Qualidade
L1	86,9	L4	592,1
L2	519,6	L5	817
L3	3634,72	L6	1090

A fonte de luz escolhida, L3, é um diodo laser vermelho à base de *AlGaInP* (*Aluminium Gallium Indium Phosphide*), material semiconductor utilizado em lasers operando na faixa de 635-870 nm [98], modelo 188-1018-ND da Coherent Technology.

4.3 Aparatos Ópticos

Para a criação da interface substrato/solução utilizou-se um prisma de acrílico (*polimetil-metacrilato* - PMMA) equilátero de 2,54 cm de lado, ao qual foi acoplado um recipiente também em acrílico, com fundo vazado, para acondicionar as soluções, com dimensões internas mostradas na Figura 46.

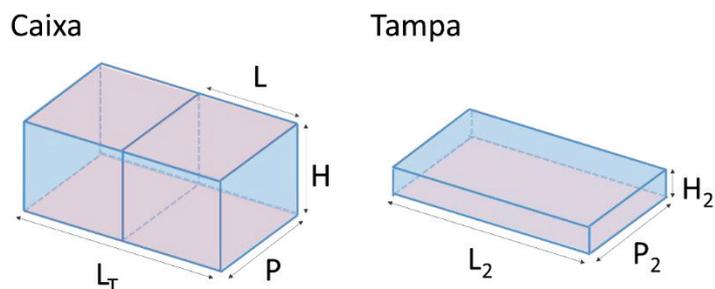


Figura 46: Recipiente para acondicionamento das soluções. Dimensões internas (caixa) l=21,15mm, p=21,95mm, h=24,65mm. Tampa: l=60mm, p=30mm, h=10mm.

O índice de refração do PMMA para o comprimento de onda desejado pode ser obtido pela aplicação dos coeficientes na fórmula de Cauchi. A Tabela 7 apresenta os coeficientes de Cauchi para o PMMA a 20°C [99] e a curva da dispersão está representada na Figura 47.

Tabela 7: Coeficientes de cauchi para o PMMA a 20°C.

Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor
A_1	2.399964	A_4	0.08720608
A_2	-0.08308636	A_5	-0.01666411
A_3	-0.1919569	A_6	1.169519

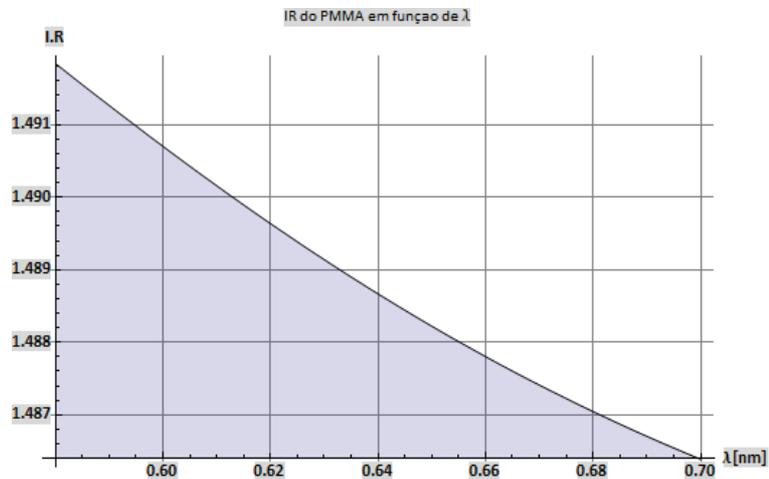


Figura 47: Dispersão espectral para o acrílico para comprimentos de onda variando entre 0,58 e 0,70 μm a 20°C.

O índice de refração do prisma varia linearmente com a temperatura na faixa desejada, tendo sido caracterizado em diversos artigos [100,101]. A Figura 48(a) apresenta o índice de refração em função da temperatura e (b) a derivada do índice de refração em relação à temperatura (dn/dT). Destes gráficos, pode-se estimar o coeficiente termo-óptico em aproximadamente $-1,25 \cdot 10^{-4} \text{C}^{-1}$.

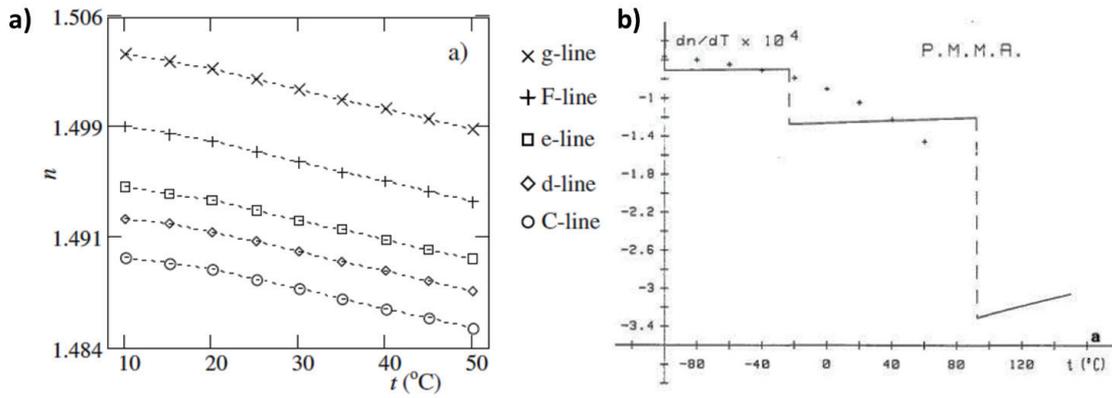


Figura 48: Comportamento do índice de refração do acrílico com a temperatura: a) para cinco comprimentos de onda diferentes (C-Line: Vermelho – 656.27nm); b) dn/dT para diversas temperaturas [100,101].

4.3.1 Beamsplitter

Para a divisão do feixe gerado pelo laser, foi utilizado um *beamsplitter* não polarizador (modelo 02BC17MB.1, da Newport). Uma vez que a fonte de luz proveniente do laser é linearmente polarizada, um *beamsplitter* polarizador poderia gerar dois feixes com intensidades e polarizações muito diferentes, aumentando a incerteza do método. Como visto nas equações (3.36) a (3.38), para que o método diferencial seja vantajoso, as refletividades devem ser próximas. A Figura 49 apresenta o espectro típico da reflectancia do *beamsplitter*, tanto para polarização P quanto para polarização S.

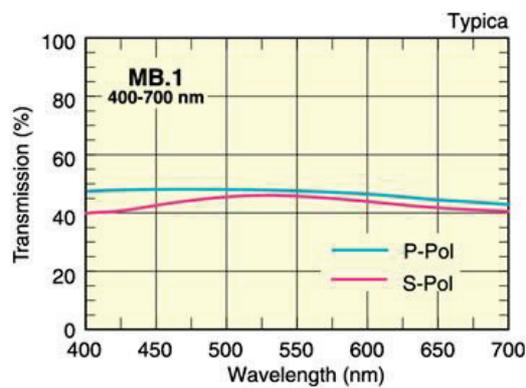


Figura 49: *Beamsplitter*: Transmissão em função do comprimento de onda para polarização P e S [102].

As características de *beamsplitter* estão na Tabela 8: Características do *Beamsplitter* não polarizador [102].Tabela 8. Em concordância com a Figura 49 (b), transmitância e reflectancia, para ambas as polarização, são próximas a 50%.

Tabela 8: Características do *Beamsplitter* não polarizador [102].

Material	Grade A BK7
Distorção da Frente de Onda	$\leq \lambda/4$ a 632,8 nm
Transmissão	$T_{s,p} = 45 \pm 5\%$ em média, $35\% \leq T_{s,p} \leq 55\%$
Reflexão	$R_{s,p} = 45 \pm 5\%$ em média, $35\% \leq R_{s,p} \leq 55\%$
Polarização	Diferença menor que 10% entre reflectância e transmitância das componentes P e S, $ T_s - T_p \leq 10\%$, $ R_s - R_p \leq 10\%$
Absorção	$\leq 10\%$ em média

A Figura 50 demonstra a diferença entre o *beamsplitter* polarizador (a) e o não polarizador (b). Como eh possível observar, apenas o campo elétrico com orientação paralela ao plano de incidência é transmitido, enquanto no beamsplitter não polarizador, ambas as componentens do campo elétrico são transmitidas e refletidas em mesma proporção.

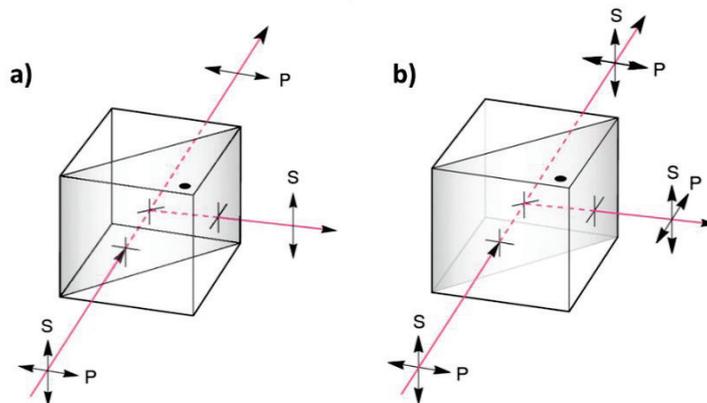


Figura 50: Transmissão e reflexão dos campos elétricos P e S em: a) *Beamsplitter* polarizador; b) *Beamsplitter* não polarizador [86].

Para a caracterização dos feixes de referencia e de amostra quanto à polarização, um *beamsplitter* polarizador será utilizado para eliminar uma das polarizações. Invertendo a posição do beamsplitter, é possível encontrar a intensidade luminosa devido tanto à componente P quanto à componente S.

A Tabela 9 apresenta as características do beamsplitter polarizador utilizado, modelo 05FC16PB.5, da Newport. A razão de extinção (transmitância da componente de

polarização P dividida pela transmitância da componente S) é, em média, próximo a 1000:1. Com esta alta capacidade de polarização, é possível determinar com boa precisão a razão de polarização dos feixes.

Tabela 9: Características do *Beamsplitter* polarizador [102].

Material	SF 2, NSSK
Distorção da Frente de Onda	$\leq \lambda/4$ at 632.8 nm
Razao de extinção	$T_p/ T_s > 500:1, 1000:1$ em média
Absorção	$\leq 10\%$ em média

É importante lembrar que o plano de incidência formado pelos feixes e o beamsplitter não é o mesmo plano formado pelos feixes e o prisma. Estes planos são ortogonais, sendo necessário, portanto, inverter os valores das intensidades encontrados.

4.3.2 Espelho

Foram utilizados três espelhos para o alinhamento dos feixes. Para a paralelização do feixe de referência, foi utilizado um espelho da Newport, modelo 5101, com coeficiente de reflexão R_p e $R_s > 99\%$, para polarização P e S, respectivamente, para a faixa entre 450-700 nm e ângulo de incidência até 45° . O gráfico da reflectância em função do comprimento de onda pode ser visto na Figura 51.

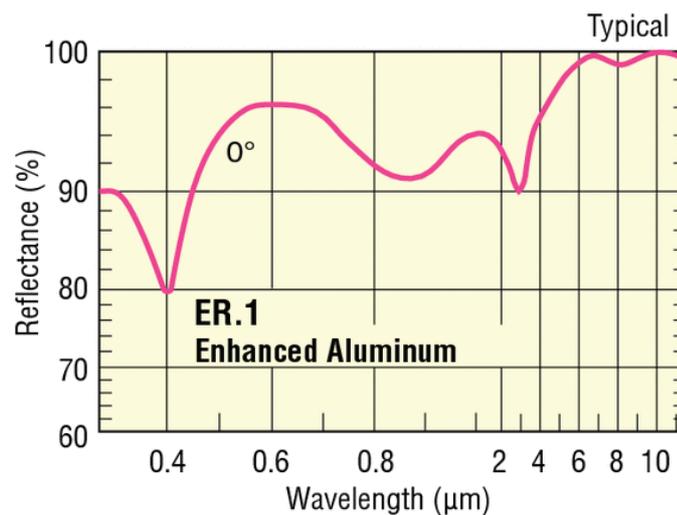


Figura 51: Reflectância do espelho em função do comprimento de onda [103].

Para focalização dos feixes nos fotodiodos, foram utilizados 2 espelhos da ThorLabs, modelo BBSQ1-E02, com R_p e $R_p > 99\%$ para a faixa 400-800nm, com ângulo de incidência até 45° .

4.4 Circuitos eletrônicos

4.4.1 Fotodiodos

A transdução do sinal luminoso para sinal elétrico foi realizada utilizando o CI OPT101 da Texas Instrument (Figura 52). Trata-se de um fotodiodo de 23 mm x 23 mm de área, com amplificador de transimpedância incorporado, de alta linearidade (erro $< 0,05\%$ até fotocorrente de $100\mu\text{A}$) [104]. Correntes maiores podem ser geradas, no entanto, a não-linearidade aumenta consideravelmente nesta região.

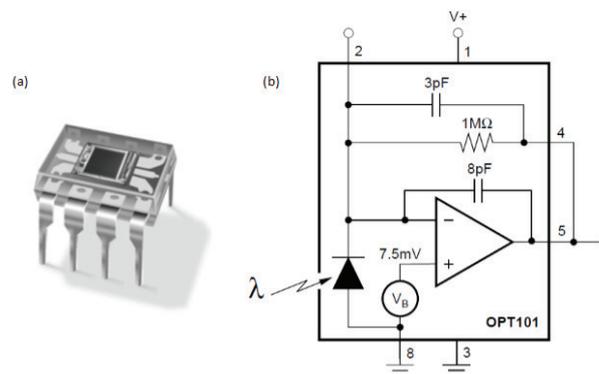


Figura 52: CI OPT101; (a) foto externa (b) Circuito Eletrônico [104].

A Figura 53(a) apresenta a responsividade espectral normalizada do fotodiodo. Para o comprimento onda de 650nm, a fotocorrente gerada é de aproximadamente 0.45 A/W. Desta forma, em cada fotodiodo pode haver incidência de, no máximo, 0.22mW, para que a região linear não seja ultrapassada. Da Figura 53(b), pode-se determinar a resistência base da realimentação do circuito em aproximadamente $50\text{k}\Omega$, fornecendo tensão de saída máxima de 10V.

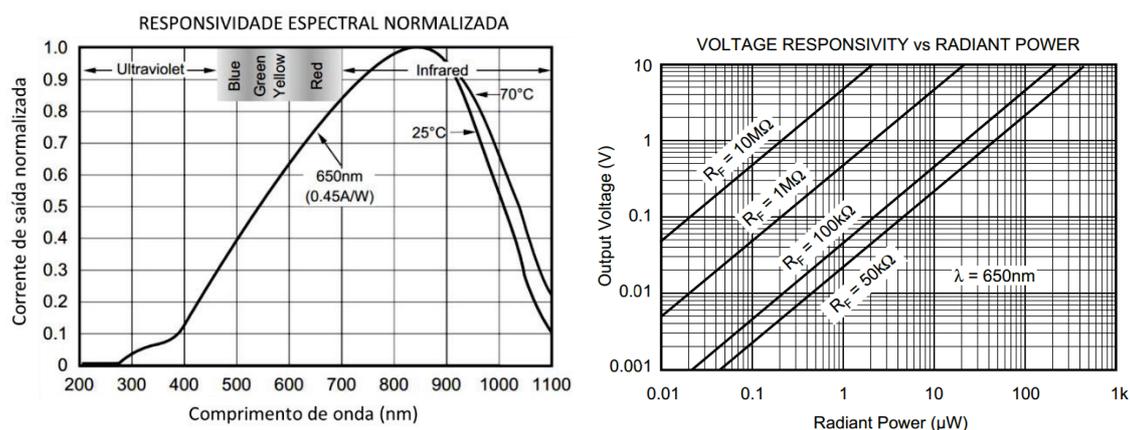


Figura 53: (a) Responsividade normalizada em corrente do fotodiodo em função do comprimento de onda; (b) Responsividade em tensão para diversos valores de resistência de realimentação [104 adaptado].

De posse dos gráficos do espectro de emissão do diodo laser e da responsividade espectral do fotodiodo, é possível avaliar a integral da equação (3.32). Para encontrar a responsividade espectral tipificada do sistema, o seguinte equacionamento pode ser feito:

$$= \int_{\lambda_0}^{\lambda_f} k_s S(\lambda) k_e E_p(\lambda) d\lambda \therefore k_t = k_s k_e = \frac{U}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} S(\lambda) E_p(\lambda) d\lambda} \quad (4.12)$$

Onde k_s , k_e e k_t são as constantes de escalonamento do espectro normalizado de emissão, de responsividade do fotodiodo, e do gráfico resultante, tal que:

$$U = \int_{\lambda_0}^{\lambda_f} k_t S_N(\lambda) [R_p(\lambda) \cdot E_p(\lambda) + R_s(\lambda) \cdot E_s(\lambda)] d\lambda$$

Como o espectro de emissão do fotodiodo apresenta baixa dispersão, os erros gerados pela modelagem simplificada apresentada nas equações (3.21) e (3.22) serão desprezíveis.

4.4.2 Amplificadores e filtros:

Para a transdução do sinal luminoso em sinal elétrico, foi projetado um circuito eletrônico que pode ser dividido em 3 estágios, como esquematizado na Figura 54. O

estágio E1 é composto pelos fotodetectores OPT101, seus respectivos potenciômetros para ajuste de ganho e ajuste de zero. O segundo estágio, E2, é um filtro analógico passa baixa ativo de segunda ordem, projetado com topologia Sallen-Key e frequência de corte de aproximadamente 60Hz. O estágio E3 realiza a amplificação diferencial e o respectivo ajuste de zero (eliminação de componentes de luz de fundo, corrente de escuro, tensões de offset, etc). As saídas de ambos os filtros e do amplificador diferencial, assim como a referência, estão ligadas a um conector DB9.

A Figura 55 mostra o espelho da placa confeccionada, na qual estão inclusos, além do circuito mostrado no esquema da Figura 54, os reguladores de tensão para estabilização do sistema, os capacitores de acoplamento entre fonte e terra e o conector DB9, utilizado para ligação com a placa de aquisição.

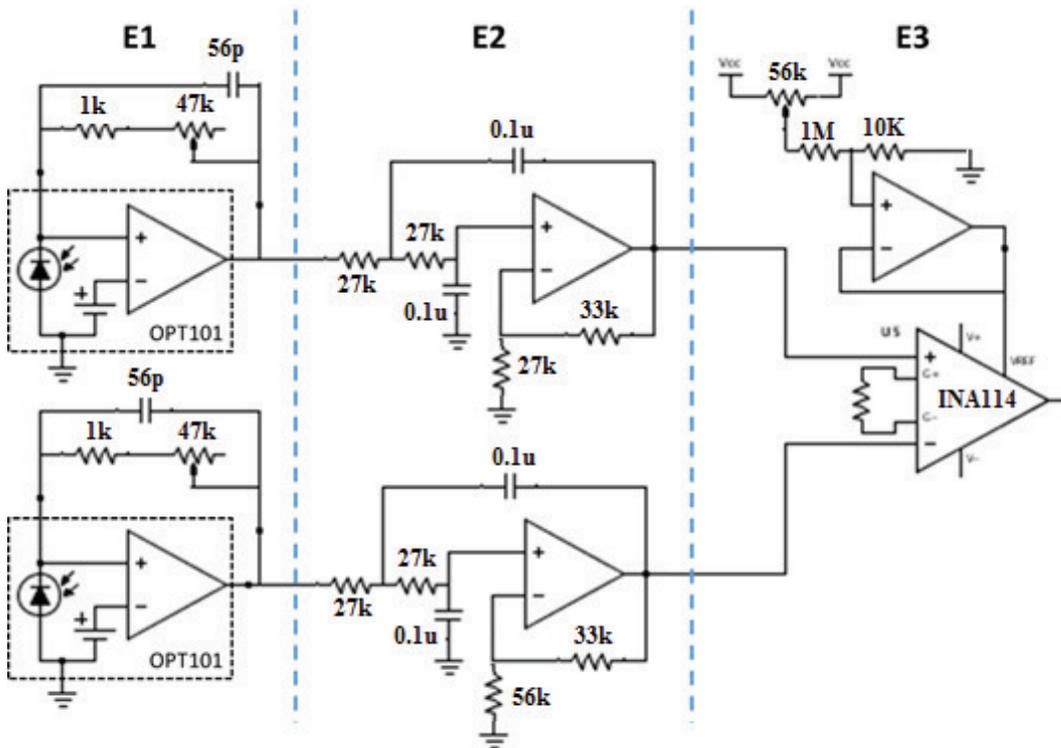


Figura 54: Circuito eletrônico para transdução do sinal luminoso em sinal elétrico.

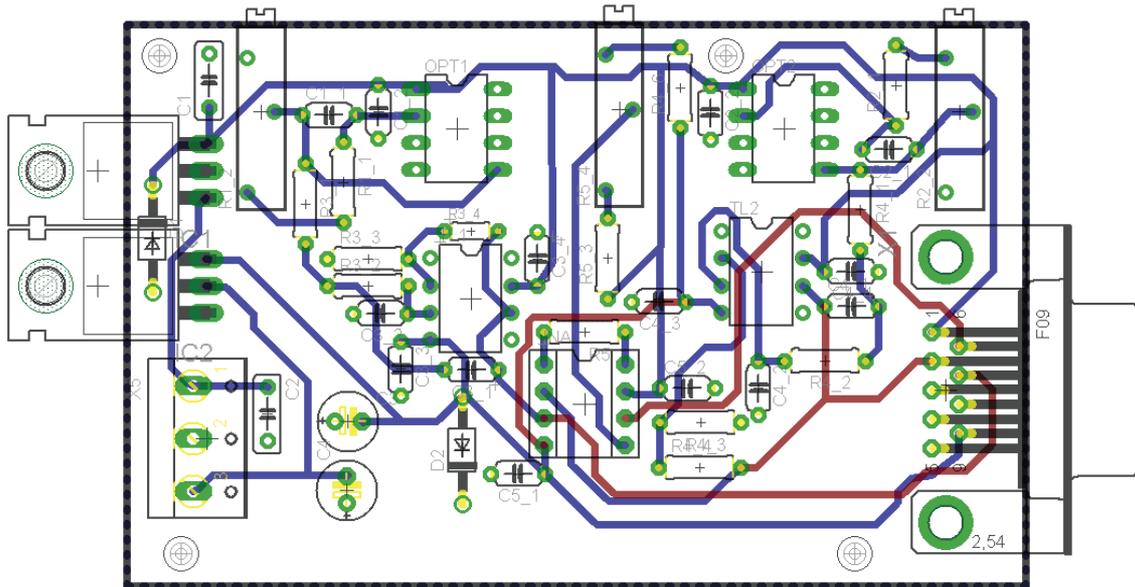


Figura 55: Placa eletrônica prototipada para transdução do sinal luminoso em sinal elétrico.

4.4.3 Driver Diodo Laser

Para manter a operação do CI OPT101 na região linear, é necessário que a intensidade luminosa não ultrapasse 0.22 mW. Uma fonte de tensão ajustável foi projetada de modo que, através de um potenciômetro, a intensidade do feixe pudesse ser ajustada. O circuito eletrônico está representado na Figura 56.

Para se obter a maior relação sinal/ruído possível, os feixes de laser foram focalizados nos fotodiodos e o potenciômetro foi ajustado de forma que a máxima tensão de saída fosse 10V.

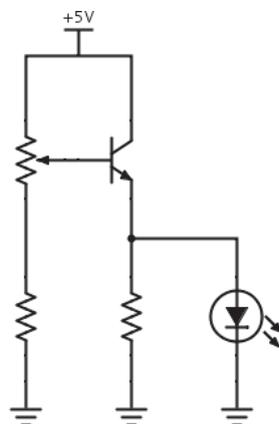


Figura 56: Circuito para ajuste da luminosidade do diodo laser.

4.5 Caracterização da mistura etanol + água

As soluções hidroalcoólicas foram produzidas misturando amostras com massa determinada de água deionizada e álcool etílico absoluto, P.A., da B'Herzog.

Dos dados de índice de refração em função da temperatura e concentração para altas concentrações de etanol [95], foram feitas análises para determinação do comportamento com a temperatura.

A Figura 57 apresenta o gráfico de Índice de refração x Temperatura, no qual é perceptível que a inclinação da reta (dn/dT) é constante durante todo o intervalo de temperatura e muito próxima para todas as concentrações. Esta é uma característica importante, com impacto na robustez do sensor. Sendo o coeficiente termo-óptico constante, as variações nos índices de refração devido a mudanças na temperatura serão iguais e ambos os segmentos do sensor. Desta forma, erros na medição da temperatura irão causar erros com valores iguais para índice de refração, tanto na amostra quanto na referencia, fazendo com que a configuração diferencial os anule.

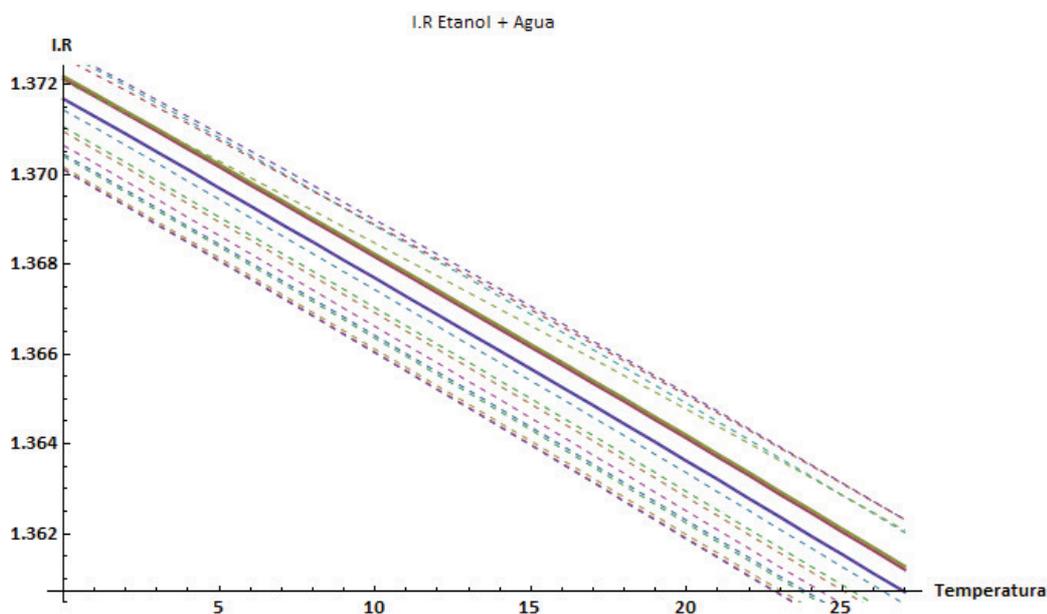


Figura 57: Índice de refração da mistura etanol em função da temperatura para diversas concentrações. As linhas cheias representam os valores dos índices de refração para concentrações, de cima pra baixo, de: 9,12, 8,52, 6,28% em massa [95].

4.6 Ajuste do sensor

O método descrito na seção 3.2.2 não apresentou resultados confiáveis para a determinação dos coeficientes U_{pa} , U_{sa} , R_{pr} e U_{sr} . Como as equações (3.29) e (3.30) sugerem, a saída em tensão dos amplificadores de transimpedância é muito sensível aos parâmetros de ajuste do sistema, gerando resultados inconsistentes (com valores negativos para algumas intensidades luminosas).

Mantendo os recipientes vazios, os feixes de laser irão incidir nos fotodetectores com uma potência óptica líquida já atenuada pelas reflexões parciais previstas nas equações (3.8) e (3.9). Posicionando o *beamsplitter* imediatamente antes dos fotodiodos, um dos planos de vibração do campo elétrico pôde ser eliminado; desta forma, foi possível detectar a tensão gerada pela intensidade luminosa líquida máxima (com reflexão total interna na interface prisma/solução) devido à componente restante.

Invertendo a posição do *beamsplitter*, foi possível encontrar a tensão gerada devido à intensidade luminosa devido tanto à componente P quanto à componente S e, desta forma, calcular a razão de polarização.

4.7 Aquisição e tratamento dos dados

Os valores de tensão gerados pelo circuito criado foram captados por um software simples em Simulink®, através de uma placa de aquisição modelo PCI-1711 de 12 bits, da Advantech.

Um programa escrito em *Mathematica*® (Anexo A) determina os valores de concentração a partir dos modelos descritos nas equações (3.25) a (3.28). A correlação entre índice de refração, temperatura e concentração das soluções hidroalcoólicas foi dada a partir da interpolação dos dados encontrados na literatura [95], de tal forma que as equações pudessem ser resolvidas numericamente.

Capítulo 5

Resultados e discussões

5.1 Descrição dos Experimentos

Para determinar as características práticas do sensor, foram realizados experimentos com os 3 tipos de sensores. Adquirindo os sinais diferencial, de referência e de amostra, foi possível determinar, simultaneamente, a concentração a partir dos 3 métodos: simples, diferencial e diferencial compensado.

Foram conduzidos diversos experimentos, onde foram feitas todas as combinações possíveis com concentrações de referência de 3,20%, 7,44% e 10,71% em massa de água e concentrações de amostra de 4,19%, 4,85%, 6,23%, 9,33%, 12,02% em massa de água, e cada combinação foi repetida 7 vezes.

Antes de todas as medidas, o prisma foi posicionado no suporte e as soluções depositadas nos recipientes. Após as medidas, as soluções eram descartadas, para garantir que a evaporação não interferisse na concentração em medidas posteriores.

No início de cada medição, os dados de temperatura foram anotados manualmente. As medições tiveram duração de 3 segundos cada, e os valores de tensão gerados foram salvos e exportados para serem determinadas as concentrações, utilizando a modelagem matemática.

5.2 Tabelas Comparativas: Concentração

As tabelas Tabela 10, Tabela 11 e Tabela 12 apresentam os resultados dos cálculos de índice de refração para os 3 tipos de sensores. Os valores apresentados não foram arredondados propositalmente, pois, para se realizar os cálculos de incerteza, os números devem ser mantidos com todas as casas decimais a fim de evitar a propagação da incerteza.

Os valores obtidos para o método simples apresentam grande discrepância com o valor real. Isto se deve à grande sensibilidade do índice de refração em relação à concentração para misturas etanol-água; pequenos erros em índice de refração representam grandes erros em concentração.

No entanto, à priori, os pequenos valores de desvio padrão podem parecer incoerentes, em alguns casos. Isto ocorre devido à limitação dos valores contidos na tabela de correlação entre índice de refração, temperatura e concentração. Como os erros são grandes neste tipo de sensor e as soluções foram encontradas numericamente por métodos iterativos, os valores que em alguns casos extrapolavam os limites da tabela, eram truncados no valor de limite da tabela, gerando resultados sempre iguais.

Para a maioria dos casos, os dados estão em conformidade com o que se previu pelas análises teóricas e simulações. O método diferencial apresenta, em todos os casos, melhor repetibilidade que os demais, exceto naqueles em que houve o problema mencionado.

Tabela 10: Concentrações médias e desvios padrão para todos os sensores. Concentração da Referência: 3,20% em massa de H₂O.

Concentração Real	Simples		Diferencial		Diferencial/Referência	
	Média	σ	Média	σ	Média	σ
4,19%	17,7520	6,25859	4,03422	0,340873	4,30030	0,199189
4,85%	21,3077	0,17386	4,29518	0,215554	4,74263	0,124335
6,23%	18,2179	5,65191	5,21283	0,833472	5,85934	0,526239
9,33%	21,4305	0,17155	5,96031	1,168370	7,59676	0,876460
12,02%	18,0698	5,87074	8,78554	4,621900	9,68043	2,536500

Tabela 11: Concentrações médias e desvios padrão para todos os sensores. Concentração da Referência: 7,44% em massa de H₂O.

Concentração Real	Simples		Diferencial		Diferencial/Referência	
	Média	σ	Média	σ	Média	σ
4,19%	16,9392	7,41708	5,62199	0,704975	5,19209	0,375596
4,85%	18,5012	7,14659	6,13904	0,801762	5,83141	0,486861
6,23%	19,0122	5,78268	7,02768	0,117138	6,95006	0,102152
9,33%	18,5684	7,01657	9,17260	1,754140	10,09090	1,027810
12,02%	18,2302	6,54816	11,49140	1,965530	12,54310	0,834370

Tabela 12: Concentrações médias e desvios padrão para todos os sensores. Concentração da Referência: 10,71% em massa de H₂O.

Concentração Real	Simples		Diferencial		Diferencial/Referência	
	Média	σ	Média	σ	Média	σ
4,19%	15,1174	7,92490	5,63005	1,452070	5,16760	0,804229
4,85%	17,7251	8,00442	6,28892	0,931691	5,87864	0,596319
6,23%	21,3410	0,12674	7,87455	0,244472	7,43414	0,154639
9,33%	19,6195	4,49597	11,34870	0,340925	11,68260	0,138117
12,02%	21,4254	0,10569	12,29680	0,345721	12,72810	0,186433

5.3 Tabelas Comparativas: Índice de Refração

Para se comparar os métodos quanto à capacidade de medir índice de refração, foram calculados, a partir dos valores de concentração determinados nas Tabelas Tabela 10 a Tabela 12 e da tabela de correlação entre índice de refração e concentração, os valores dos índices de refração das diversas amostras.

Tabela 13: Índice de Refração médios e desvios padrão para todos os sensores. Concentração da Referência: 3,20% em massa de H₂O.

Valor Real		Simples		Diferencial		Diferencial/Referência	
Concentração	I.R (20°C)	Média	σ	Média	σ	Média	σ
4,19%	1,363089	1,36731	0,003053	1,36304	0,000114	1,36312	0,000065
4,85%	1,363304	1,36754	0,001600	1,36313	0,000072	1,36327	0,000038
6,23%	1,363612	1,36712	0,002378	1,36337	0,000209	1,36354	0,000112
9,33%	1,364212	1,36916	0,002086	1,36356	0,000265	1,36392	0,000162
12,02%	1,364392	1,36789	0,002961	1,36394	0,000576	1,36420	0,000311

Tabela 14: : Índice de Refração médios e desvios padrão para todos os sensores. Concentração da Referência: 7,44% em massa de H₂O.

Valor Real		Simples		Diferencial		Diferencial/Referência	
Concentração	I.R (20°C)	Média	σ	Média	σ	Média	σ
4,19%	1,363089	1,36739	0,003228	1,36348	0,000172	1,36339	0,000103
4,85%	1,363304	1,36768	0,002998	1,36359	0,000205	1,36354	0,000117
6,23%	1,363612	1,36839	0,002408	1,36381	0,000030	1,36379	0,000026
9,33%	1,364212	1,36935	0,003375	1,36418	0,000164	1,36427	0,000074
12,02%	1,364392	1,36700	0,002901	1,36441	0,000236	1,36447	0,000118

Tabela 15: Índice de Refração médios e desvios padrão para todos os sensores. Concentração da Referência: 10,71% em massa de H₂O.

Valor Real		Simples		Diferencial		Diferencial/Referência	
Concentração	I.R (20°C)	Média	σ	Média	σ	Média	σ
4,19%	1,363089	1,36627	0,003329	1,36346	0,000397	1,36337	0,000228
4,85%	1,363304	1,36601	0,002473	1,36363	0,000227	1,36355	0,000137
6,23%	1,363612	1,36888	0,002009	1,36400	0,000044	1,36391	0,000033
9,33%	1,364212	1,36873	0,003356	1,36435	0,000023	1,36437	0,000010
12,02%	1,364392	1,36848	0,002097	1,36442	0,000033	1,36447	0,000023

5.4 Gráficos de desempenho do sensor diferencial compensado pela referência

As Figuras Figura 58 a Figura 60 apresentam graficamente os resultados das Tabelas Tabela 10 a Tabela 12 para o sensor diferencial compensado pela referência, onde cada ponto representa um valor de concentração calculado. Ficam claras, a partir destas figuras, as características de repetibilidade do método, confirmando as análises da seção 3.1. Como previsto, quanto menor a diferença entre índice de refração da amostra e da referência (e, portanto, menor a diferença também entre concentrações), menor a influência de parâmetros externos e de ajuste, diminuindo, assim, o desvio padrão do índice de refração calculado.

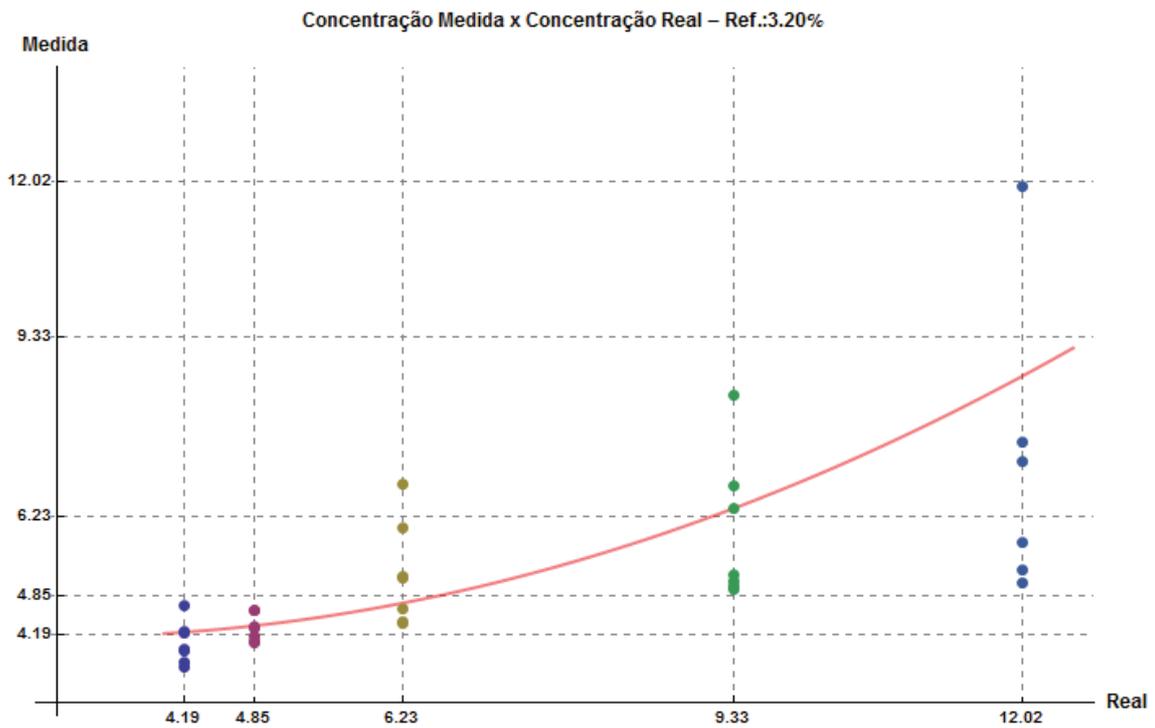


Figura 58: Concentração medida em função da concentração real, para concentração de referência de 3,20% em massa de água.

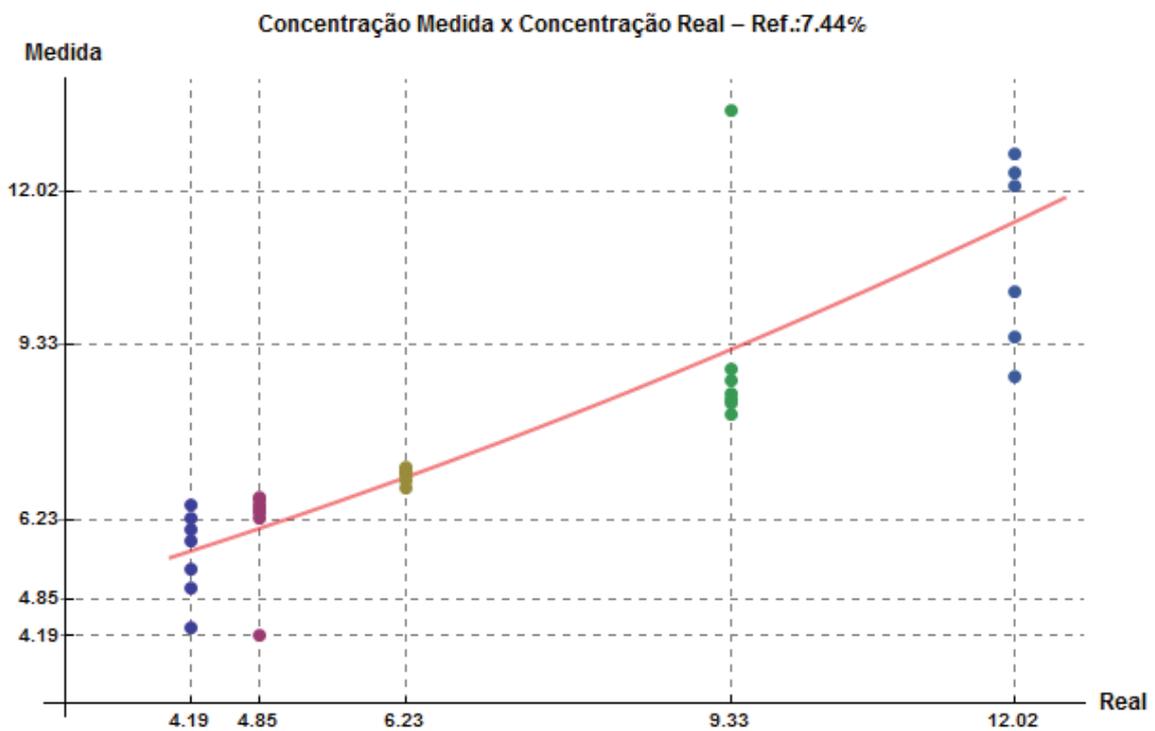


Figura 59: Concentração medida em função da concentração real, para concentração de referência de 7,44% em massa de água.

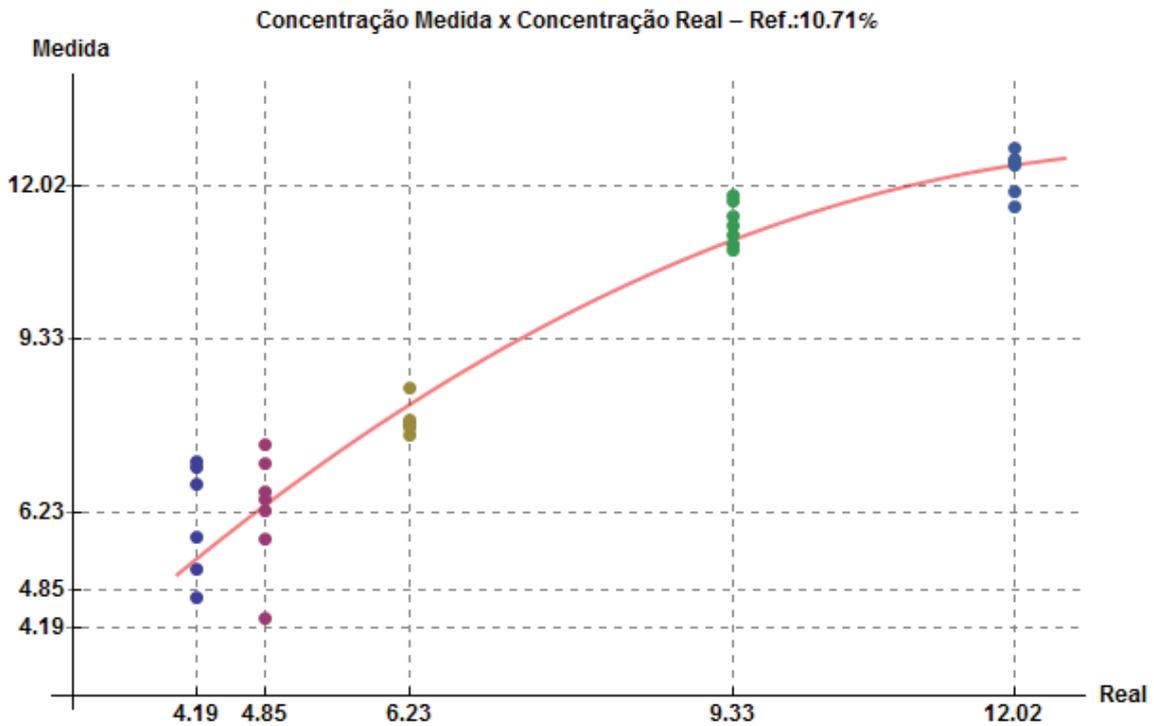


Figura 60: Concentração medida em função da concentração real, para concentração de referência de 10,71% em massa de água.

5.4.1 Cálculo de Incertezas

Para se determinar a incerteza de medição, a solução utilizada na amostra foi considerada o padrão de calibração, com concentração determinada a partir das massas dos componentes da solução, tal que:

$$c_{h_2O_I} = \frac{m_{h_2O}}{m_{h_2O} + m_{et}} \quad (5.1)$$

No entanto, o etanol, mesmo desidratado, possui uma determinada impureza. Desta forma, sua massa poderá ser descrita como:

$$m_{et} = m_{et,Bal} \cdot P_{et} \quad (5.2)$$

Onde P_{et} é a pureza do etanol em porcentagem de massa. Considerando toda a impureza do etanol como sendo água, e que a água deionizada utilizada nos experimentos pode ser considerada pura:

$$m_{h_2O} = m_{h_2O,Bal} + (1 - P_{et})m_{et,Bal} \quad (5.3)$$

$$c_{h_2O} = 1 - \frac{m_{et,Bal} \cdot P_{et}}{m_{et,Bal} + m_{h_2O,Bal}} \quad (5.4)$$

Como a pressão de vapor do etanol ($\sim 7,0$ kPa a 23°C) é muito maior do que a da água ($\sim 2,8$ kPa a 23°C) [105], é esperado que a concentração de água na mistura aumente com o decorrer do experimento. Para o tempo de medição e volume do mensurando, pode-se considerar que apenas o etanol evapora [106], com a taxa de evaporação em massa para convecção livre dada por [107]:

$$\dot{m}_{et} = \frac{\partial m_{et}}{\partial t} = - \frac{M_w \cdot K_t \cdot A \cdot \text{Exp}\left(\frac{-(-k_1 T - k_1 k_3 + k_2)}{T + k_3}\right)}{R_g \cdot T} \quad (5.5)$$

A equação (5.5) é um modelo simplificado e superestima a evaporação, levando também à superestimação da incerteza do padrão. M_w é a massa molar do etanol, K_t é o coeficiente de transferência de massa, T é a temperatura, k_1 , k_2 e k_3 são constantes, R_g é a constante universal dos gases e A é a área de contato da solução com o ar, dada por:

$$A = \frac{lp}{\text{Cos}(\theta_a)} \quad (5.6)$$

Para calcular a concentração da solução ao longo do experimento, é necessário determinar a massa da amostra, que pode ser dada por:

$$m_{h_2O,exp} = c_{h_2O} v_{sol} \rho_{sol}(T_0, c_{h_2O}) \quad (5.7)$$

$$m_{et,exp} = (1 - c_{h_2O}) v_{sol} \rho_{sol}(T_0, c_{h_2O}) - \dot{m}_{et} t_{exp} \quad (5.8)$$

O volume v_{sol} da solução pode ser dado por:

$$v_{sol} = \frac{lp^2 \text{Tan}(\theta_a)}{2} \quad (5.9)$$

A densidade ρ_{sol} pode ser determinada de acordo com a seguinte fórmula [108]:

$$\rho_{sol}(T, c_{h2o}) = a_1 + \sum_{i=2}^{12} a_i(1 - c_{h2o})^{i-1} + \sum_{i=1}^6 b_i(T_0 - 20)^i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m_i} c_{i,j}(1 - c_{h2o})^j(T_0 - 20)^i \quad (5.10)$$

T_0 é a temperatura no momento em que a solução é colocada no recipiente para análise, a_i , b_i , $c_{i,j}$, m_i e n são coeficientes determinados empiricamente. Finalmente, pode ser obtida a expressão final para a concentração de água da solução de referência:

$$c_{h2o,ref} = \frac{e^{\frac{c_2}{T+c_3}} P_{et} Tr_g (m_{h2o,bal} - (p_{et} - 1) m_{et,bal})}{(m_{et,bal} + m_{h2o,bal})} \times \frac{Tan(\theta_a) \rho_{sol}(T_0, c_{h2o})}{(-133.3 e^{c_1} Cos(\theta_a) k_m m_w t_{exp} + e^{\frac{c_2}{T+c_3}} P_{et} Tr_g Tan(\theta_a) \rho_{sol}(T_0, c_{h2o}))} \quad (5.11)$$

A calibração será feita por comparação direta entre o valor do padrão e o valor indicado, de modo que:

$$k_{cal} = c_{ref} - (\bar{c}_{lido} + \delta C_{lido}) \quad (5.12)$$

Onde k_{cal} é a constante de calibração, c_{ref} é o valor da concentração do padrão, \bar{c}_{lido} é o valor médio das concentrações e δC_{lido} é o desvio padrão das concentrações lidas. Os valores medidos das massas de etanol e água, com incertezas e fatores de abrangência (k) são exibidos na Tabela 16, enquanto a Tabela 17 apresenta os valores médios e das incertezas para os outros parâmetros.

Tabela 16: Valores médios, incertezas e tipos de distribuição das massas medidas de etanol e água.

	H2O	Etanol
--	-----	--------

Concentração	Massa (g)	Incerteza	k	Massa etanol	Incerteza	k
4.19%	7,112	±1mg	2	163,414	±2mg	2
4.85%	7,438	±1mg	2	146,59	±2mg	2
6.23%	6,447	±1mg	2	97,417	±2mg	2
9.33%	18,278	±1mg	2	177,966	±2mg	2
12.02%	16,936	±1mg	2	124,204	±2mg	2

Tabela 17: Valores médios, incertezas e tipos de distribuição dos parâmetros.

Parâmetro	Valor	Incerteza	Distribuição
P	99,8%	±0,2%	retangular
M_w	46,06844g/mol	0,0001 [109]	normal
K_t	0,0060706m/s	-	-
k1	18,9119	-	-
k2	3803,98	-	-
k3	-41,68	-	-
Rg	8,3144621J K ⁻¹ mol ⁻¹	0,0000075 [110]	normal
T	Medida em cada exp	0,5°C	normal
t_{exp}	1,5s	±1,5s	retangular
$k_{\rho_{sol}}$	1,00	-	-
L	21,15mm	0,05mm	normal
P	21,95mm	0,05mm	normal
θ_a	21,30°	0,02°	triangular
$a_i, b_i, c_{i,j}, m_i, n$	ANEXO B	-	-

O cálculo das incertezas será realizado de acordo com o Guia para expressão de incerteza de medição (ISO GUM 2008) [111], em um programa escrito em *Mathematica*® [112]. Os valores médios da constante de calibração estão dispostos na Tabela 18, e os valores das incertezas, para k=2, na Tabela 19.

Tabela 18: Constante de calibração k_{cal} para diversas concentrações.

Referência	Amostra				
	4,19%	4,85%	6,23%	9,33%	12,02%
3.20%	0,11	0,11	0,37	1,73	2,34
7.44%	1,01	0,98	0,71	0,76	0,53
10.71%	0,98	1,02	1,20	2,35	0,71

Tabela 19: Incertezas de k_{cal} (% em massa) para diversas concentrações, fator de abrangência k=2.

Referência	Amostra				
	4,19%	4,85%	6,23%	9,33%	12,02%
3.20%	0.23	0.16	0.56	0.93	2.67
7.44%	0.41	0.52	0.14	1.09	0.88
10.71%	0.85	0.64	0.19	0.17	0.21

Dos cálculos realizados, também pode-se obter a contribuição individual de cada parâmetro para a incerteza expandida total. A contribuição devido à repetibilidade do sensor varia entre 48% (nos melhores casos) e 86% (nos piores casos). Já a incerteza devido à pureza do etanol anidro utilizado na fabricação dos padrões, varia entre 50% e 12%. A incerteza devido à evaporação fica abaixo de 1%; outras componentes, como ângulo de incidência, massas de água e etanol, dentre outros, colaboram, no total, com menos de 1% para a incerteza total.

Capítulo 6

Conclusão

De acordo com os resultados experimentais obtidos, os sistemas sensores propostos apresentaram desempenho considerado adequado para a função à qual foram projetados. Apesar da montagem realizada ter grandes limitações, como a presença de diversas partes móveis, utilização de uma placa de aquisição de baixa resolução (apenas 12 bits), dentre outros fatores, a alta repetibilidade, em torno de 10^{-4} ~ 10^{-5} unidade de índice de refração, permite a detecção de pequenas variações na concentração de água em etanol, na ordem de 0.2~1.0% em massa, na faixa desejada.

Os experimentos corroboraram os estudos realizados na seção 3.3, sendo possível estabelecer que, para os sensores propostos, a sensibilidade às variações nos parâmetros teóricos obtida com as técnicas diferenciais diminui à medida em que o índice de refração da amostra se aproxima ao da referência. Desta forma, é possível sintonizar a solução da referência de modo a diminuir a incerteza do cálculo da concentração da amostra. Em contrapartida, a faixa dinâmica fica atada à possibilidade de se variar o índice de refração da referência.

Os resultados apresentados também mostraram boa concordância com as simulações. Como esperado, o sensor simples apresentou a pior repetitividade, na ordem de 2 ~ $3 \cdot 10^{-3}$ unidade de índice de refração (6~7% em massa de água). No sensor diferencial, a repetitividade ficou em torno de $5 \cdot 10^{-5}$ unidade de índice de refração (0.2~0.3% em massa de água) quando a concentração de referência era próxima da concentração da amostra, enquanto resultados $3 \cdot 10^{-5}$ unidade de índice de refração (0.1~0.2% em massa de água) foram encontrados nos sensores diferenciais compensados.

Os *drifts* térmicos, tanto dos fotodiodos quanto do diodo laser, os desvios do ângulo de incidência e outras fontes de incertezas foram largamente amenizados devido à modelagem diferencial e compensação pela referência.

Por fim, os desvios-padrões dos resultados obtidos, nas situações de melhor sintonização entre amostra e referência, estão na mesma ordem de grandeza dos melhores resultados encontrados na literatura, sendo uma interessante alternativa para medição de índice de refração, com alta resolução e robustez. Ademais, pelo princípio do

funcionamento do sensor ser baseado em modulação de amplitude, não há necessidade de equipamentos sofisticados, acarretando em baixo custo e simples construção.

Das conclusões expostas, algumas sugestões para trabalhos futuros são apresentadas a seguir:

1. Elaborar um sistema compacto e integrado, evitando uso de espelhos, utilizando os próprios lados de um pentaprisma para realizar as reflexões.
2. Utilizar fibra óptica para transmissão dos feixes de luz da fonte ao prisma.
3. Utilizar um amplificador *lock-in* para diminuição de influências externas.
4. Transferir a técnica de medição diferencial por modulação de amplitude para outras técnicas, como Plasmorressonância de Superfície (SPR), medição por campo evanescente, etc.
5. Variar a faixa de medição.
6. Utilizar um padrão de calibração com pureza maior (como o Seccosolv®, da Merck Millipore, que possui pureza acima de 99,99% em massa de etanol), para diminuição da incerteza de calibração.
7. Alterar a modelagem matemática e montagem experimental para prever a utilização em líquidos absorvíveis, bem como realizar testes.

Capítulo 7

Referências bibliográficas

-
- [1] PORTAL BRASIL. *Matriz energética*, 2010. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2010/11/matriz-energetica>. Acesso em: 10 ago. 2012.
- [2] TOLMASQUIM, M. *Balanço Energético Nacional 2008*. Disponível em: http://www.epe.gov.br/imprensa/apresentacaoevento/20080508_1.pdf. Acesso em: 05 jul. 2012.
- [3] BRASIL. Portaria Nº 7, DE 11 DE JANEIRO DE 2010. Dispõe sobre o percentual obrigatório de adição de etanol anidro combustível à gasolina.
- [4] BRASIL. LEI Nº 12.490, DE 16 DE SETEMBRO DE 2011. Dispõe sobre a política e a fiscalização das atividades relativas ao abastecimento nacional de combustíveis.
- [5] POUSA, G. P. A. G., SANTOS, A. L. F., SUAREZ, P. A. Z., *History and policy of biodiesel in Brazil*, In: *Energy Policy*, 35, pp. 5393–5398, Nov. 2007.
- [6] ANFAVEA. *Anuário da Indústria Automobilística Brasileira 2013*. Disponível em: <http://www.anfavea.com.br/anuario.html>. Acesso em: 05 jul. 2013.
- [7] ÚNICA. *BMW dá Salto Tecnológico com Lançamento de Veículos Flex de Alto Desempenho*. Disponível em: <http://www.unica.com.br/noticia/25007302920311735640/bmw-da-salto-tecnologico-com-lancamento-de-veiculos-flex-de-alto-desempenho/>. Acessado em: 01/12/2013.
- [8] UNICADATA. *Cosumo de combustíveis*. Disponível em: <http://www.unicadata.com.br/historico-de-consumo-de-combustiveis.php?idMn=11&tipoHistorico=10>, Acessado em: 15/01/2014.

-
- [9] INFORMA ECONOMICS FNP, *Panorama mundial de etanol: Brasil e EUA seguem dominando o mercado*. Disponível em: <http://informaecon-fnp.com/noticia/3885>. Acessado em: 09/08/2013.
- [10] UNICADATA. *Histórico de exportação mensal de etanol pelo Brasil, por região*. Disponível em: http://www.unicadata.com.br/listagem.php?idMn=65***. Acessado em: 15/01/2014.
- [11] BRASIL. LEI Nº 8.723, DE 28 DE OUTUBRO DE 1993. Dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores e dá outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l8723.htm.
- [12] SINDICATO NACIONAL DAS EMPRESAS DISTRIBUIDORAS DE COMBUSTÍVEIS E DE LUBRIFICANTES (SINDICOM). *Sonegação do Etanol, 2011*. Vídeo (3m32s). Disponível em: <http://www.sindicom.com.br/#video.asp?idvideo=35&targetElement=leftpart>. Acessado em: 10 ago. 2012.
- [13] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. *Boletim mensal do monitoramento dos combustíveis líquidos automotivos, Ano 13*, Outubro 2013.
- [14] BRASIL. RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 9.2.2011 - DOU 10.2.2011 – RETIFICADA DOU 14.4.2011. Dispões sobre As especificações do álcool anidro e do álcool hidratado.
- [15] RUGGERO, M., *Index-of-refraction sensors: virtually unlimited sensing power at the critical angle*, In: *Optics Letters*, 31, Karlsruhe, Germany, Jan. 2006.
- [16] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP Nº 7, DE 9.2.2011. - DOU 10.2.2011 – RETIFICADA DOU 14.4.2011. Disponível em:

http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/fevereiro/ranp%207%20-%202011.xml. Acessado em: 10/02/2013.

- [17] BYOUNGHO, L., *Review of the presente status of optical fiber sensors*, In: *Optical Fiber Technology*, pp. 57-59, Abr. 2003.
- [18] HARUN, S. W., et al., *Fiber Optic Displacement Sensors and Their Applications*, In: *Fiber Optic Sensors*, Dr Moh. Yasin, pp. 359-393, 2012.
- [19] SUHADOLNIK, A., BABNIK, A., MOŽINA, J., *Optical fiber reflection refractometer*, In: *Sensors and Actuators B*, pp. 428-432, Out. 1995.
- [20] GOVINDAN, G., RAJ, S. G., SASTIKUMAR, D., *Measurement of refractive index of liquids using fiber optic displacement sensors*, In: *Journal of American Science*, pp. 13-17, Mai. 2009.
- [21] WANGN, Y., HUANG, X. G., *High-resolution liquid refractive-index sensor using reflective arrayed-waveguide grating*, In: *Optics & LaserTechnology*, pp. 1312-1317, Nov. 2010.
- [22] KLEIZA, V.; VERKELIS, J. *Some Advanced Fiber-Optic Amplitude Modulated Reflection Displacement and Refractive Index Sensors*, In: *Nonlinear Analysis: Modelling and Control*, Vol. 12, pp. 213-225, 2007.
- [23] PATIL, S. S., SHALIGRAM, A. D., *Refractometric Fiber Optic Adulteration Level Detector For Diesel*”, In: *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, pp. 1-9, Set. 2011.
- [24] BORN, M., WOLF, E., *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, Cambridge University Press, Dez. 2010.

-
- [25] NISTOR, R. E., POPESCU, I. i., IONESCU-PALLAS, N., *A Schrödinger type explanation of Fresnel formulas*, In: Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials, Vol. 9, pp. 2408 – 2412, ago. 2007.
- [26] FORDHAM, E. J., HOLMES, A, RAMOS R.T. et al. *Multi-phase-fluid discrimination with local fibre-optical probes: I. Liquid/liquid flows*, Meas. Sci. Technol. 10, 1999.
- [27] SU, HUI, HUANG, XU GUANG. *Fresnel-reflection-based fiber sensor for on-line measurement of solute concentration in Solutions*, Sensors and Actuators B 126, 2007.
- [28] XU, WEI; HUANG, XU GUANG; PAN, JING SHUN. *A Simple Fiber-Optic Refractive Index Sensor Based On Fresnel Reflection and Optical Switch*, IEEE Sensors Journal, Vol 13, No 5, Mai. 2013.
- [29] Vengsarkar , A. M. et al. *Long-period fiber Bragg gratings as band-rejection filters*, J. Lightwave Technol. 14 (1), 58 (1996).
- [30] MENG, HONGYUN; SHEN, WEI; ZHANG, GUANBIN; TAN, CHUNHUA; HUANG XU GUANG. *Fiber Bragg grating-based fiber sensor for simultaneous measurement of refractive index and temperature*, Sensors and Actuators B 150, 2010.
- [31] SHLYAGINA, M.G.; MANUEL B, RODOLFO MARTÍNEZ; ESTEBANC, Ó. *Optical-fiber self-referred refractometer based on Fresnel reflection at the fiber tip*, Sensors and Actuators B 178, 2013.
- [32] CHEN, QIYING; LU, PING. *Fiber Bragg Gratings And Their Applications As Temperature And Humidity Sensors*, Atomic, Molecular and Optical Physics, 2008.
- [33] PALIK, EDUARD D. *Handbook of Optical Constants of Solids*, 2 Edição, Londres, Academic Press, 1991, pp. 118.

-
- [34] FUJIWARA, ERIC; TAKEISHI, RAFAEL T.; ONO, EDUARDO; SANTOS, J. S. DOS; HASE, AYA; SUZUKI, CARLOS K. *Real-Time Optical Fiber Sensor For Hydroalcoholic Solutions*, 20th International Conference on Optical Fibre Sensors, 2009.
- [35] DALMON, DANILO L.; GUSKEN, EDMILTON; SUZUKI, CARLOS K. *Sensor Óptico Para Determinação De Concentração Em Misturas De Combustíveis*, 4o PDPETRO, 2007.
- [36] SUZUKI, CARLOS K. et Al. *Optical sensing system for liquid fuels*, Int CI^{G01N} 21/41, BR, WO 2009/018638 A1, 6 ago. 2008, 12 fev. 2009.
- [37] DOMINGOS, MARCELUS C. R. Desenvolvimento e caracterização de sensores a fibra óptica plástica para refratometria baseados em modulação de amplitude, 2013, 124p., Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, Brasil.
- [38] James, Stephen W.; Tatam, Ralph P. *Optical fibre long-period grating sensors: characteristics and application*, Measurement Science And Technology 14, 2003.
- [39] VENGSARKAR, A. M. et al. *Long-period fiber Bragg gratings as band-rejection filters*, J. Lightwave Technol. 14 (1), 58 (1996).
- [40] TSUDA, HIROSHI; URABE, KEI. *Characterization of Long-period Grating Refractive Index Sensors and Their Applications*, Sensors, 2009.
- [41] Chong, Joo Hin; Shum Ping; Haryono H.; Yohana A.; Rao, M.K.; Lu, Chao; Zhu, Yinian. *Measurements of refractive index sensitivity using long-period grating refractometer*, Optics Communications 229 (2004).
- [42] JAMES, STEPHEN W; TATAM, RALPH P. *Optical fibre -period grating sensors: characteristics and application*, Measurement Science And Technology, 2003.

-
- [43] BHATIA V.; VENGSARKAR A. M. *Optical fiber long-period grating sensors*, Opt. Letters, vol. 21, 1996.
- [44] PATRICK, HEATHER J., MEMBER; OSA, ALAN D. KERSEY; BUCHOLTZ, FRANK. *Analysis of the Response of Long Period Fiber Gratings to External Index of Refraction*, Journal Of Lightwave Technology 16, 1998.
- [45] PATRIK, H.J.; KERSEY, A. D.; BUCHOLTZ, F.; EWING, K. J.; JUDKINS, J.B.; VENGSARKAR, A. M. *Chemical sensors based on long-period fiber grating response to index of refraction*, Proc. Conf. Lasers Electro-optics, vol. 11, 1997, OSA Technical Digest Series, Optical Society of America, Washington, pp. 420-421.
- [46] ZHANA, Y.; JUN LUOA B.; WUB, H.; YUA, M. *An all-fiber high resolution fiber grating concentration sensor*, Optik 123, 2012.
- [47] ENRIQUEZ, DANIEL A. C.; CRUZ, ALBERTO R.; GIRALDI, MARIA T. M. R. *Hybrid FBG-LPG sensor for surrounding refractive index and temperature simultaneous discrimination*, Optics&Laser Technology 44, 2012.
- [48] FALCIAI, R.; MIGNANI; A.G., VANNINI, A. *Long period gratings as solution concentration sensors*, Sensors and Actuators B 74, 2001.
- [49] POSSETTI, GUSTAVO R. C.; MULLER, MARCIA, FABRIS, JOSE LUIS. *Refractometric optical fiber sensor for measurement of ethanol concentration in ethanol-gasoline blend*, International Microwave & Optoelectronics Conference, 2009.
- [50] POSSETTI, G. R. C.; CÔCCO, L. C.; YAMAMOTO, C. I.; ARRUDA, L. V. R. DE; FALATE, R.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. *Application of a long-period fibre grating-based transducer in the fuel industry*, Meas. Sci. Technol. 20, 2009.
- [51] LIBISH, T. M.; LINESH, J.; BISWAS, P.; BANDYOPADHYAY, S.; DASGUPTA, K.; RADHAKRISHNAN P. *Fiber Optic Long Period Grating Based Sensor for*

Coconut Oil Adulteration Detection, Sensors & Transducers Journal, Vol. 114, Issue 3, Mar. 2010.

- [52] SCHROEDER, ROBERT. J.; RAMOS, ROGÉRIO T.; YAMATE, TSUTOMU. *Fiber Optic Sensor for Oilfield Services*, SPIE Conference on Fiber Optic Sensor Technology and Applications, SPIE Vol. 3860, Massachusetts, set. 1999.
- [53] MEETEEN, G. H. *Measurement, Instrumentation, And Sensors Handbook*, - Cap.6: “Refractive Index Measurement”, CRC Press LLC, 1999.
- [54] NAM, K. H.; CHOI, W.; YEO, J.; KO, S. H.; LIN, LIWEI. *A Planar, Integrated Total Internal Reflection Sensor For Biofouling Detection*, jun. 2006.
- [55] KAHRE, JAN. Helsinki, Finlandia. *Method for refractometer measuring using mathematica modelling*, Int Cl^{G01N} 21/41, U.S., Pl 5.617.201. 1 set. 1994, 1 abr. 1997, United States Patent.
- [56] MCCLIMANS, MICHAEL; LAPLANTE, CHARLES; BONNER, DAVID; BALI, SAMIR. *Real-time differential refractometry without interferometry at a sensitivity level of 10⁻⁶*. Optical Society of America, 2007.
- [57] SONG, Q. WANG; KU, CHIN-YU; ZHANG, CHUNPING; GROSS, RICHARD B.; BIRGE, ROBERT R.; MICHALAK, RICHARD. *Modified critical angle method for measuring the refractive index of bio-optical materials and its application to bacteriorhodopsin*. J. Opt. Soc. Am. B, 1995.
- [58] RHEIMS, VEJA J.; KOSERY J.; WREIDT, T. *Refractive-index measurements in the near-IR using an Abbe refractometer*. Meas. Sci. Technol. 8, 601–605, 1997.
- [59] ZILIO, S. C. *A simple method to measure critical angles for high-sensitivity differential refractometry*. Optical Society of America, 2012.
- [60] DOCCHIO, FRANCO; CORINI, S.; PERINI, M.; KASANA, R. S. *A Simple and Reliable System for Measuring the Refractive Index of Liquids Using a Position-*

Sensitive Detector. IEEE Transactions On Instrumentation And Measurement, Vol. 44, 1995.

- [61] SAMEDOV, FARHAD; KUCUK, UGUR. CALKIN, YUSUF. *Determination of refractive index of liquids and glasses using developed computer controlled laser displacement method*, SPIE Vol. 5958, 2005.
- [62] SHELTON, DAVID P. *Refractive index measured by laser beam displacement at $\lambda = 1064\text{nm}$ for solvents and deuterated solvents*, Optical Society of America, 2001.
- [63] GALE, M. FERNANDA RUIZ; MOLINARO, SERGIO; HOGERT, ELSA N.; GAGGIOLI, NÉSTOR G. *New measures of the refractive index in liquids using speckle patterns*, ICO20: Optical Design and Fabrication, 2006.
- [64] CHIU, MING-HORNG; LEE, JU-YI; SU, DER-CHIN. *Refractive-index measurement based on the effects of total internal reflection and the uses of heterodyne interferometry*, APPLIED OPTICS Vol. 36, 1997.
- [65] HSIEH, PO-JEN; CHEN, HUEI-WEN; JIAN, ZHI-CHENG; SU, DER-CHIN. *A method for measuring two-dimensional distribution of refractive index of a material*, ETOP 2005.
- [66] KACHIRAJU, SATYA R.; GREGORY, DON A. *Determining the refractive index of liquids using a modified Michelson interferometer*, Optics & Laser Technology, 2012.
- [67] WANG, SHINN-FWU; HSU, CHENG-LUNG; LIN, CHIH-JU; HUANG, CHUN-WEI; HSIEH, CHIN-HSIANG. *New Type Liquid Refractometer Based on Multiple Total-Internal Reflections in Heterodyne Interferometry*, I2MTC - International Instrumentation and Measurement Technology Conference, 2009.
- [68] YANG, C.; WAX, A.; GEORGAKOUDI, I.; HANLON, E.; BADIZADEGAN, K.; DASARI, R. R.; FELD, M. S. *Interferometric phase-dispersion microscopy*, Opt. Lett. 25, pp. 1526–1528, 2000.

-
- [69] TOKIEDA, TSUNEMI. Yokohama, Japan. Apparatus for measuring differential refractive index, Int Cl^{G01N} 21/41, U.S. 7.724.356 B2. 16 nov. 2006, 25 mar. 2010, United States Patent.
- [70] LARKIN, MICHAEL L. Santa Barbara, CA., US. Refractometer Cell for Both absolute and differential refractive index measurement of fluids. Int Cl^{G01N} 21/41, U.S. 7.283.221 B2. 25 nov. 2003, 07 oct. 2007, United States Patent.
- [71] LARKIN, MICHAEL I.; STEVEN P. TRAINOFF. *Enhanced Sensitivity Differential Refractometer Incorporating a Photodetector Array*, Int Cl^{G01N} 21/41, U.S. 7.027.138 B2. 7 out. 2004, 11 abr. 2006, United States Patent.
- [72] ATKINSON, ROBERT C.; RYAN, THOMAS E.; SHARMA, KESHAV; BYRNE, MICHAEL J. *Optical Configuration and Method for Differential Refractive Index Measurements*, Int Cl^{G01N} 21/41, U.S. 6.717.663, 8 mar. 2002, 6 abr. 2004, United States Patent.
- [73] ALMOG, I.F.; BRADLEY, M.S.; BULOVI, V. *The Lorentz Oscillator and its Applications*. Electromagnetic Energy: From Motors to Lasers (MIT course n. 6.007), 2011.
- [74] FEYNMAN, RICHARD P.; LEIGHTON, ROBERT B.; SANDS, MATTHEW. *The Feynman Lectures on Physics, Volume II*. Addison-Wesley Publishing Company, 1977.
- [75] TROPF, WILLIAM J.; THOMAS, MICHAEL E. *Infrared Refractive Index and Thermo-optic Coefficient Measurement at APL*. Johns Hopkins Apl Technical Digest, Volume 19, Number 3, 1998, pp 293.
- [76] TRÄGER, FRANK. *Springer Handbook of Laser and Optics 2nd Edition*, Springer, Alemanha, 2007.

-
- [77] SHARMA, SANGITA. *Densities and refractive indexes of binary liquid mixtures of eucalyptol with some alcohols*, J. Indian Chem. Soc., Vol 84, pp. 807-812, August 2007.
- [78] HEZBERGER, M. *Modern Geometrical Optics*, E. Kodak com., Rochester, New York, 1958, Cap. 12.
- [79] LONGHURST, R. S. *Geometrical and Physical Optics*, Longman Scientific, Inglaterra, 1973.
- [80] SELLMEIER, W., *Zur Erklärung der abnormen Farbenfolge im Spectrum einiger Substanzen*, Annalen der Physik und Chemie 219, 272-282, 1871.
- [81] KASAROVAA, STEFKA N.; SULTANOVAA NINA G.; IVANOV, CHRISTO D.; NIKOLOV, IVAN D. *Analysis of the dispersion of optical plastic materials*, Optical Materials 29, 2007.
- [82] PROFILE OPTISCHE SYSTEME GMBH. *Basic Notes Laser Diodes*, Profile Inc, Alemanha, mai 2000.
- [83] PRINCETEL. *Tutorial: Laser diodes and pigtailling*. Disponível em: www.princetel.com/tutorial_pigtailling.asp. Acessado em: dez. 2012.
- [84] SUN, D.; BOUR, D. P.; TREAT, D. W.; BRINGANS, R. *TETM Cross-Polarization Laser Diodes Using Tensile-Strained Quantum Wells*, SPIE Vol 2682/109.
- [85] TEKTRONIX, *Basics of Laser Diodes*, Estados Unidos, 2002. Disponível em: www.tektronix.com/optical, Acessado em: 05/06/2013.
- [86] NEWPORT. *Laser Diode Technology*. Disponível em: www.newport.com/Tutorial-Laser-Diode-Technology/852182/1033/content.aspx. Acessado em: jan/2013 .
- [87] FROT, DIDIER. *Refractometer and method for measuring refractive index*, Int^{CIG01N} 21/41, U.S. 7.199.871 B2, 2007, United States Patent.

-
- [88] CALHOUN, W. R.; MAETA, H.; ROY, S. et al. *Sensitive real-time measurement of the refractive index and attenuation coefficient of milk and milk-cream mixtures*, American Dairy Science Association, 2010.
- [89] CORDOUAN TECHNOLOGIES. *Arago™ Refractometer Technical note*. Disponível em http://www.rudolphinstruments.com/doc_bin/ARAGO%20Refractometer.pdf. Acessado em 10/05/2013.
- [90] SU, DER-CHIN; CHIU, MING-HONG; LEE, JU-YI. *Complex refractive index measurements based on Fresnel's equations and the uses of a lock-in amplifier*, SPIE Conference on Three Dimensional Imaging, Optical Metrology and Inspection. Boston, Massachusetts, set. 1999, SPIE vol. 3835.
- [91] BANERJEE, ARGHA, et al. *Fiber optic sensing of liquid refractive index*, Sensors and Actuators B 123, 2007, pp. 594-605.
- [92] ZHANG ZHI-WEI et al. *A Simple Model for Measuring Refractive Index of a Liquid Based upon Fresnel Equations*, CHIN.PHYS.LETT, vol 24, 2007.
- [93] Ryer, Alex. *Light Measurement Handbook*, International Light Inc, Estados Unidos, 1998, 64p.
- [94] LIDE DAVID R. *Handbook of Chemistry and Physics 94th edition*, CRC, jun. 2013.
- [95] RIOBÓO, R.J. JIMÉNEZ; PHILIPP M.; RAMOS, M.A.; KRÜGER, J.K. *Concentration and temperature dependence of the refractive index of ethanol-water mixtures: Influence of intermolecular interactions*, The European Physical Journal 30, abr. 2009.
- [96] BIPM. *Guide to the expression of uncertainty in measurement - Supplement 1: Propagation of distributions using a Monte Carlo method*, JCGM 101:2008, set. 2008.

-
- [97] HERMANN, A. HAUSS. *Waves and Fields in Optoelectronics*, Prentice Hall, Estados Unidos, 1984, pp. 208.
- [98] SAM'S LASER FAQS. *Optically Pumped Semiconductor Laser (OPSL)*. Disponível em: <<http://www.repairfaq.org/sam/laserdio.htm#diopsl>>. Acessado em: 20/07/2013.
- [99] KASAROVAA, STEFKA N.; SULTANOVAA, NINA G.; IVANOV, CHRISTO D.; NIKOLOV, IVAN DECHEV. *Analysis of the dispersion of optical plastic materials*, *Optical Materials* 29, 1481-1490 (2007) doi:10.1016/j.optmat.2006.07.010.
- [100] CARIOU, J. M.; DUGAS, J.; MARTIN, L.; MICHEL, P. *Refractive-index variations with temperature of PMMA and polycarbonate*, Optical Society of America, 1986.
- [101] KASAROVA, S. N.; SULTANOVA, N. G.; NIKOLOV, I. D. *Temperature dependence of refractive characteristics of optical plastics*, *Journal of Physics: Conference Series* 253, 2010.
- [102] NEWPORT. *Newport Resource e-Catalog*, p. 743. Disponível em: <http://www.nxtbook.com/nxtbooks/newportcorp/resource2011/#/714>, Acessado em: 23/12/2013
- [103] NEWPORT. *Newport Resource e-Catalog*, p. 685. Disponível em: <http://www.nxtbook.com/nxtbooks/newportcorp/resource2011/#/564>, Acessado em: 23/12/2013
- [104] TEXAS INSTRUMENTS, *OPT101 Datasheet: Monolithic Photodiode And Single-Supply Transimpedance Amplifier*, out. 2003.
- [105] DEAN, JOHN A. *Lange's Handbook of Chemistry 15th edition*, MCGRAW-HILL INC, Nova Iorque, 1972.

-
- [106] SEFIANE, K.; TADRIST L.; DOUGLAS M. *Experimental study of evaporating water-ethanol mixture sessile drop: influence of concentration*, International Journal of Heat and Mass Transfer 46, 2003.
- [107] CHERESOURCES ONLINE CHEMICAL ENGINEERING INFORMATION. *Ventilation – requirements for accumulated flammable vapors*, 2005. Disponível em: www.cheresources.com. Acessado em: 10 jan. 2014.
- [108] ORGANISATION INTERNATIONALE DE MÉTROLOGIE LEGALE. *International Recommendation n 22 - OIML R 12*, 1973.
- [109] WIESER, M. E. *Atomic Weights of the Elements 2005*, Pure and Applied Chemistry 78 (11): 2051–66, 2006.
- [110] CODATA. *2010 CODATA recommended value of R*, disponível em: <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?r>, acessado em: 10/01/2013
- [111] ISO GUM. *Avaliação de dados de medição - Guia para a Expressão da Incerteza de Medição. Primeira Edição Brasileira do Évaluation des données de mesure - Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure INMETRO*. JCGM, set 2008.
- [112] MIKHAILOV, M. D.; AIBE, V. Y; YASUDA, I. *New Mathematica Functions For Uncertainty Analysis*. 16th International Flow Measurement Conference, FLOMEKO 2013, set. 2013, Paris.

Anexo A

Programa Mathematica® para

Determinação das Concentrações

Formulas Ideais Básicas

Equações De Fresnel

```
rp[n1_, n2_, θ_] := Abs[((-n2)*Cos[θ] + n1*Sqrt[1 -  
(n1^2*Sin[θ]^2)/n2^2])/(n2*Cos[θ] + n1*Sqrt[1 - (n1^2*Sin[θ]^2)/n2^2])]^2;  
rs[n1_, n2_, θ_] := Abs[(n1*Cos[θ] - n2*Sqrt[1 -  
(n1^2*Sin[θ]^2)/n2^2])/(n1*Cos[θ] + n2*Sqrt[1 - (n1^2*Sin[θ]^2)/n2^2])]^2;
```

Coeficientes de Reflexão para os prismas de medida e referência, polarização P e S

```
rsm[np_, nm_, θm_] := rs[np, nm, θm];  
rpm[np_, nm_, θm_] := rp[np, nm, θm];  
rsr[np_, nr_, θr_] := rs[np, nr, θr];  
rpr[np_, nr_, θr_] := rp[np, nr, θr];
```

Tensoes Lidas nos Amplificadores de Transimpedância

```
um[npm_, nm_, θm_, upm_, usm_, ufm_] := upm*rpm[npm, nm, θm] + usm*rsm[npm, nm,  
θm] + ufm  
ur[npr_, nr_, θr_, upr_, usr_, ufr_] := upr*rpr[npr, nr, θr] + usr*rsr[npr, nr, θr]  
+ ufr  
ud[npm_, npr_, nm_, nr_, θm_, θr_, upm_, usm_, ufm_, upr_, usr_, ufr_, ad_] = ad*(um[npm,  
nm, θm, upm, usm, ufm] - ur[npr, nr, θr, upr, usr, ufr]);
```

Equações Finais

Sensor Direto

```
sDir[a_, npm_, nm_, θm_, upm_, usm_, ufm_] := a*um[npm, nm, θm, upm, usm, ufm];  
sDirG[a_, npm_, nm_, θm_, upm_, usm_, ufm_, urm_, qtdir_] :=  
N[Round[N[a*um[npm, nm, θm, upm, usm, ufm]] + urm, qtdir]]
```

Sensor Diferencial

```
sDif[npm_, npr_, nm_, nr_, θm_, θr_, upm_, usm_, ufm_, upr_, usr_, ufr_, ad_] :=  
ad*(um[npm, nm, θm, upm, usm, ufm] - ur[npr, nr, θr, upr, usr, ufr])  
sDifG[npm_, npr_, nm_, nr_, θm_, θr_, upm_, usm_, ufm_, upr_, usr_, ufr_, ad_, urm_,  
urr_, qtdif_] := N[Round[N[ad*(um[npm, nm, θm, upm, usm, ufm] - ur[npr, nr, θr,  
upr, usr, ufr]) + (urm - urr)], qtdif]]
```

Sensor Diferencial dividido pela Referência

```
sDifR[npm_, npr_, nm_, nr_, θm_, θr_, upm_, usm_, ufm_, upr_, usr_, ufr_, ad_] := (ad*(um[np  
m, nm, θm, upm, usm, ufm] - ur[npr, nr, θr, upr, usr,  
ufr]))/ur[npr, nr, θr, upr, usr, ufr];  
sDifRG[npm_, npr_, nm_, nr_, θm_, θr_, upm_, usm_, ufm_, upr_, usr_, ufr_, ad_, urm_, urr_, q  
tdir_, qtdif_] := N[Round[N[ad*(um[npm, nm, θm, upm, usm, ufm] - ur[npr, nr, θr,  
upr, usr, ufr]) + (urm - urr)], qtdif]/Round[N[ur[npr, nr, θr, upr, usr, ufr] + urr], qtdir]];
```

Formulação Real

Ângulo de Incidência em função dos parâmetros existentes e modificáveis

```
fθi[αp_, nar_, np_, θa_] := αp + ArcSin[(nar*Cos[αp + θa])/np];  
fθa[αp_, nar_, np_, θd_] := -αp + ArcCos[-((np*Sin[αp - θd])/nar)]
```

Influência da Temperatura

```
n[n0 ,kn ,t ,t0 ]:=n0 +kn*(t-t0)
```

Índice de Refração da mistura H2O+Etanol

```
SetDirectory[NotebookDirectory[]];
nTempCon=Import["temp_con.xlsx"];
(*conEth=nTempCon[[1,2,2;;17];tempSol=nTempCon[[1,3;;,1];nSol=nTempCon[[1,3;;,2;;
17)
nEthH20Temp=ListInterpolation[nTempCon[[1,3;;,2;;17][RightDoubleBracket],{nTemp
Con[[1,3;;,1][RightDoubleBracket],nTempCon[[1,2,2;;17][RightDoubleBracket]}];
```

Solução das Equações

```
Timing[
Table[
  Table[
    dados=Table[
      nomeArquivo="R"<>ToString[conrj]<>"M"<>ToString[conmTi]<>".txt";
      If[FileExistsQ[nomeArquivo],DeleteFile[nomeArquivo]];
      {tAmb,nr,nmT,
      data=Table[
        {
dados=ToExpression[Import["R"<>ToString[cRef]<>"M"<>ToString[cMed]<>".txt"]]
;
          {upm,usm,upr,usr}=dados[[t][RightDoubleBracket]
          {
            (*SENSOR DIRETO*)
            snm=FindRoot[
              sDir[1,np,snm,[[i],[i],upm,usm,ufm] [[r1],
              {snm,nmT}
              ][[1,2][RightDoubleBracket],
              snm/nEthH20Temp[tAmb,conmTi],
              sCon=FindRoot[nEthH20Temp[tAmb,sCon][[snm,{sCon,conmTi,1,30}
] [[1,2][RightDoubleBracket],
              nEthH20Temp[20,sCon],
              (*SENSOR DIF*)
              snm=FindRoot[
                sDif[np,np,snm,nr,[[i],[i],upm,usm,ufm,upr,usr,ufr,ad][[r2],
                {snm,nmT}
                ] [[1,2][RightDoubleBracket],
                snm/nEthH20Temp[tAmb,conmTi],
                sCon=FindRoot[ nEthH20Temp[tAmb,sCon][[snm,{sCon,conmTi}
] [[1,2][RightDoubleBracket],
              nEthH20Temp[20,sCon],
              (*SENSOR DIF/REF*)
              snm=FindRoot[
                sDifR[np,np,snm,nr,[[i],[i],upm,usm,ufm,upr,usr,ufr,ad][[r3],
                {snm,nmT}
                ] [[1,2][RightDoubleBracket],
                snm/nEthH20Temp[tAmb,conmTi],
              sCon=FindRoot[nEthH20Temp[tAmb,sCon][[snm,{sCon,conmTi}][[1,2][RightDoubleBracke
t],
              nEthH20Temp[20,sCon]
              } }
            ],{t,0,tMed,1/fAq}]
          }
        ],{i,1,nRep}]>>"<>nomeArquivo;
      ],{conmTi,vcMeds}
    ]
  ],{conrj,vcRefs}
];
]
```

Anexo B

Constantes

Tabela A1: Constantes para o cálculo de densidade de soluções hidroalcoólicas.

k	A _k	B _k		
1	9,982012300•10 ²	-2,0618513•10 ⁻¹		
2	-1,929769495•10 ²	-5,2682542•10 ⁻³		
3	3,891238958•10 ²	3,6130013•10 ⁻⁵		
4	-1,668103923•10 ³	-3,8957702•10 ⁻⁷		
5	1,352215441•10 ⁴	7,1693540•10 ⁻⁹		
6	-8,829278388•10 ⁴	-9,9739231•10 ⁻¹¹		
7	3,062874042•10 ⁵			
8	-6,138381234•10 ⁵			
9	7,470172998•10 ⁵			
10	-5,478461354•10 ⁵			
11	2,234460334•10 ⁵			
12	-3,903285426•10 ⁴			
k	C _{1,k}	C _{2,k}	C _{3,k}	
1	1,693443461530087•10 ⁻¹	-1,193013005057010•10 ⁻²	-6,802995733503803•10 ⁻⁴	
2	-1,046914743455169•10 ¹	2,517399633803461•10 ⁻¹	1,876837790289664•10 ⁻²	
3	7,196353469546523•10 ¹	-2,170575700536993•10 ⁰	-2,002561813734156•10 ⁻¹	
4	-7,047478054272792•10 ²	1,353034988843029•10 ¹	1,022992966719220•10 ⁰	
5	3,924090430035045•10 ³	-5,029988758547014•10 ¹	-2,895696483903638•10 ⁰	
6	-1,210164659068747•10 ⁴	1,096355666577570•10 ²	4,810060584300675•10 ⁰	
7	2,248646550400788•10 ⁴	-1,422753946421155•10 ²	-4,672147440794683•10 ⁰	
8	-2,605562982188164•10 ⁴	1,080435942856230•10 ²	2,458043105903461•10 ⁰	
9	1,852373922069467•10 ⁴	-4,414153236817392•10 ¹	-5,411227621436812•10 ⁻¹	
10	-7,420201433430137•10 ³	7,442971530188783•10 ⁰		
11	1,285617841998974•10 ³			
k	C _{4,k}	C _{5,k}		
1	4,075376675622027•10 ⁻⁶	-2,788074354782409•10 ⁻⁸		
2	-8,763058573471110•10 ⁻⁶	1,345612883493354•10 ⁻⁸		
3	6,515031360099368•10 ⁻⁶			
4	-1,515784836987210•10 ⁻⁶			