

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

JOSÉ FRANCISCO MIRAS DOMENEGUETI

Sensor de umidade e vácuo baseado na reflexão interna

São Carlos
2014

JOSÉ FRANCISCO MIRAS DOMENEGUETI

Sensor de umidade e vácuo baseado na reflexão interna

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Física
Básica
Orientador: Prof. Dr. Sérgio Carlos Zílio

Versão Corrigida
(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Domenegueti, José Francisco Miras
Sensor de umidade e vácuo baseado na reflexão
interna / José Francisco Miras Domenegueti;
orientador Sergio Carlos Zilio - versão corrigida --
São Carlos, 2014.
88 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2014.

1. Refratômetro. 2. Sensor de umidade relativa. 3.
Medidor de vácuo. I. Zilio, Sergio Carlos, orient.
II. Título.

Aos meus pais José Eurípedes e Maria Francisca, por tudo.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus (ou Alá, Javé, Jeová, Odin, Zeus, etc... seja qual o nome que dão pra Ele), pois somente uma existência mística poderia ter me ajudado em vários momentos realmente complicados pelos quais passei nos últimos anos. Tem que ser por algum milagre mesmo!

Agradeço a CAPES, FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro.

Agradeço a minha família, sem dúvida alguma a coisa mais importante na minha vida. O meu porto seguro pra onde posso retornar sempre nas horas mais complicadas. Não há maneiras de transcrever em palavras o quanto sou grato aos meus pais José Eurípedes e Maria Francisca por tudo o que fizeram, e ainda têm feito por mim. Acredito que jamais terei condições de retribuir todo o carinho recebido, além dos sacrifícios realizados para que eu pudesse chegar até aqui. Agradeço a minha irmã Liliane, por todo o apoio ao longo desses anos. Eu tenho que agradecer até àquela praga do João Paulo, apesar das discussões e brigas de irmãos tenho certeza que nos entendemos relativamente bem (não da maneira usual, mas ainda assim nos entendemos).

Agradeço aos tios e primos que de alguma forma me ajudaram nesses anos fora de casa. Em especial ao meu padrinho Nivaldo que é um segundo pai para mim.

Aos meus amigos de Franca, dos quais me distanciei para poder estudar e que se mostraram incríveis por permanecerem ao meu lado até hoje apesar da minha ausência. São eles: Amanda, Marcos Vinicius, Rafael (Frano), Murilo, Mateus (Tir), Cairo, Luciene, Vangelis, Marcelo (presepa!), Vanessa, Geovanni, Hermes (Japão), Daniel Laporte, Rafael Laporte, Rafael (Arantes), Tarcísio, Vinicius (não vou revelar o apelido hehheeh), Elvis, Elton e Jonathan.

Quando terminei minha primeira graduação, somente consegui realizar o sonho de ingressar no curso de física por causa da ajuda de quatro pessoas muito especiais, as quais tive a honra de conhecer e não poderia deixar de expressar minha gratidão a elas. Carlinhos, Fabinho, Cidinha e Negrinho, muito obrigado por terem confiado em mim!

Sou muito grato aos amigos de São Carlos, que conheci por causa dos estudos e sempre contribuíram para meu crescimento pessoal e profissional: Lincoln, Gilberto, Uilson, Iberê, Lucas, Henry, Fernando (Piá), Fernando (de Chico), Flávio, Huyra, Tiago Rafael (Grilo), Pedro, Hugo, Hudson, Mariana, Willian, Caio, Everton, Kleber, Rafael (Tahzib). Ao

pessoal do grupo de fotônica: Leonardo (Tchê), Marcos (Marcão), André, Daniel, Lino, Otuka, Gustavo, Nathália, Emerson, Anderson, Tiago e Renato.

Meus agradecimentos à minha segunda família: Jessica (Velma), Epton, Luiz Henrique, Cleverson, Millena, Artur, Jéssica (Benzão), Mateus, Carolina e Diogo.

Sou grato aos meu professores de graduação e pós-graduação, em particular aos professores Cléber Mendonça, Leonardo Maia e Lidério Ioriatti pelas incontáveis vezes que interromperam sua rotina de trabalho para conversarem comigo sobre os mais variados assuntos, inclusive dúvidas e questionamentos pessoais.

Agradeço ao meu orientador, o professor Sérgio Carlos Zilio, com quem tenho a honra de trabalhar desde o meu segundo ano de graduação. Sempre foi (muito) paciente com minhas dificuldades e dedicado a esclarecer todas as minhas dúvidas, me ajudando até mesmo em questões pessoais.

E por fim, mas de forma alguma menos importante, agradeço a minha namorada Anita. Ela é uma pessoa maravilhosa que tive a grande sorte de conhecer e poder compartilhar momentos muito intensos e reais ao seu lado durante alguns dos anos mais importantes de minha vida! Espero que ela continue paciente ao longo do restante do caminho, pois, a nossa jornada ainda vai longe (eu espero)!!!

"Apenas quando somos instruídos pela realidade é que podemos mudá-la".

Bertolt Brecht

RESUMO

DOMENEGUETI, J. F. M. **Sensor de umidade e pressão baseado na reflexão interna.** 2014. 88 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

No presente trabalho propomos a utilização de uma técnica refratométrica baseada na determinação do ângulo crítico para o desenvolvimento de um sensor de umidade relativa e, no mesmo escopo de aplicação, um medidor de vácuo primário. A técnica proposta tira vantagem da diferença de fase adquirida pelas componentes paralela e perpendicular de um feixe luminoso, linearmente polarizado, passando por reflexão interna, para produzir um mínimo de intensidade, facilmente detectável no perfil refletido correspondendo à posição do ângulo crítico. Desenvolvemos um estudo acerca dos principais aspectos teóricos envolvidos no fenômeno da reflexão total interna, onde realizamos algumas simulações buscando avaliar as variações da posição angular do ângulo crítico a partir de alterações no índice de refração. A montagem básica utilizada nos experimentos consiste de um laser de HeNe sintonizável, um polarizador, um prisma semicilíndrico de índice de refração conhecido fabricado em vidro tipo *flint*, um analisador, um CCD linear e de um computador, onde as informações coletadas pelo CCD foram tratadas por meio de um programa de aquisição de dados desenvolvido na plataforma LabVIEWTM. O programa empregado permite o acompanhamento das variações do perfil refletido da base do prisma ponto a ponto, ou seja, é possível acompanhar toda a dinâmica de evolução do índice de refração da amostra analisada em tempo real. Para confirmação da efetividade da técnica, realizamos medidas da variação do índice de refração de amostras gasosas em função da umidade relativa e da pressão. O sistema demonstrou sensibilidade suficiente para acompanhar mudanças da ordem de 10^{-5} em unidades do índice de refração.

Palavras-chave: Refratômetro. Sensor de umidade relativa. Medidor de vácuo.

ABSTRACT

DOMENEGUETI, J. F. M. **Humidity and pressure sensor based on the internal reflection.** 2014. 88 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

In the present work we propose the use of a refractometric technique based on the determination of the critical angle for the development of a relative humidity sensor and, in the same application scope, a primary vacuum gauge. The proposed technique takes advantage of the phase difference acquired by the parallel and perpendicular components of a, linearly polarized, light beam undergoing internal reflection, to produce an easily detectable intensity minimum in the reflected profile corresponding to the position of the critical angle. We develop a study about the main theoretical aspects involved in the total internal reflection phenomenon, where we perform some simulations aiming to evaluate the variations of the critical angle angular position from changes on the refractive index. The basic set up used in the experiments consist of a HeNe tunable laser, a polarizer, a semi-cylindrical prism with known refractive index made of flint glass type, a analyzer, a linear CCD and a computer, where the information collected by de CCD were treated by means of a data acquisition program developed on the LabVIEWTM platform. The used program allows the point-by-point monitoring of the changes of the profile reflected from the prism base, in other words, one can monitor all the evolution dynamics of the refractive index of the analyzed sample in real time. To confirm the effectiveness of the technique, we perform measurements of changes of the refractive index of gaseous samples as function of the relative humidity and the pressure. The system has shown enough sensitivity to track changes of the order of 10^{-5} in units of the index of refraction.

Keywords: Refractometer. Relative humidity sensor. Vacuum gauge.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Método do ângulo de desvio mínimo.	24
Figura 2.2 - Corte transversal de um refratômetro de Abbe.	25
Figura 2.3 - Princípio de funcionamento do refratômetro de Pulfrich. A determinação de α permite obter o índice de refração da amostra.	26
Figura 2.4 - Determinação de índice de refração de amostras sólidas utilizando refratômetro de Abbe modificado.	27
Figura 2.5 – Montagem experimental utilizada para medir o ângulo de Brewster. Amostra e detector são montados sobre um sistema rotatório controlado por computador.	28
Figura 2.6 – Montagem experimental utilizada na determinação do ângulo crítico (a) composto de : (1) amostra, (2) prisma, (3) fotodetector, (4) laser, (5) compressor e (6) lentes; e a reflectância medida como função do ângulo de incidência (b).	29
Figura 2.7 - Modos de excitação de plásmons de superfícies nas configurações de: a) Kretschmann, b) Otto.	31
Figura 2.8 - Deslocamento ressonante no espectro de refletância (a) devido a adsorção de analitos (b)	32
Figura 2.9 - Interferômetro de Michelson	32
Figura 2.10 - Princípio de interferência de múltiplos feixes.	34
Figura 2.11 - Função de Airy.	35
Figura 2.12 - Princípio da técnica de elipsometria.	37
Figura 3.1 - Manômetro de coluna de mercúrio.	40
Figura 3.2 - Princípio de operação de um barômetro aneróide.	41
Figura 3.3 – Mecanismo de operação de um medidor Baratron.	41
Figura 3.4 – Mecanismo de operação de um medidor Bourdon.	42
Figura 3.5 - Sensor de vácuo Pirani operando em modo de auto aquecimento.	43
Figura 3.6 – Ilustração de um medidor de vácuo termopar.	44
Figura 3.7 - Algumas configurações de eletrodos empregadas em sensores capacitivos.	46

Figura 3.8 - Representação de um sensor resistivo em vista lateral (a) e de topo (b).....	47
Figura 3.9 – Medidor de ponto de orvalho baseado na reflexão em “espelhos gelados”	48
Figura 4.1 - Reflexão e refração em uma interface plana.	50
Figura 4.2 - Incidência (a) abaixo e (b) acima do ângulo crítico.	51
Figura 4.3 - Onda incidente com polarização (a) TE e (b) TM com suas respectivas ondas transmitida e refletida.	52
Figura 4.4 - Coeficientes de reflexão externa e interna para uma interface SF10/ar.....	54
Figura 4.5 - Diferença de fase entre as componentes s e p a partir do ângulo de Brewster.....	56
Figura 4.6 - Refletividade das ondas s e p para (a) $n = 0.581$ e $\kappa = 1.25 \cdot 10^{-4}$; (b) $n = 0.581$ e $\kappa = 0$	58
Figura 4.7 – De cima para baixo: A refletividade para as componentes s e p , a diferença de fase entre essas componentes e o perfil de intensidade resultante da interferência dessas duas ondas para todo o intervalo angular. A linha tracejada é um guia para os olhos.	60
Figura 4.8 - Perfil de intensidade na vizinhança do ângulo crítico para diversos valores de índice de refração.	61
Figura 4.9 - Perfil de intensidade na vizinhança do ângulo crítico para $\kappa = 1,25 \cdot 10^{-4}$ e diversos valores de índice de refração.	61
Figura 5.1 - Posição do foco para os prismas semicilíndricos.	63
Figura 5.2 - CCD linear Sony ILX 554B.	64
Figura 5.3 - Representação esquemática da montagem experimental utilizada. As dimensões não estão em escala.	65
Figura 5.4 - Perfil de intensidade gerado pelo programa (b) a partir de um sinal luminoso (a). A escala vertical foi ajustada à região de interesse.	66
Figura 5.5 - Painel do programa de aquisição e tratamento de dados com destaque para suas principais funcionalidades.	67
Figura 5.6 - (a) montagem utilizada nas medidas de umidade relativa e (b) sistema de controle de umidade.....	68
Figura 5.7 - Suporte de aço inoxidável para as medidas de variação do índice de refração em função da pressão.....	69

Figura 6.1 - Resultado experimental da variação do índice de refração do ar em função da umidade relativa do ar	71
Figura 6.2 - Transiente de resposta entre 45% e 90% de umidade relativa para períodos de 60 s.	72
Figura 6.3 – Resultados da variação do ângulo crítico como função da umidade relativa para o prisma fervido em etanol e sem tratamento de limpeza.	73
Figura 6.4 - Resultado experimental da variação do índice de refração do ar em função da pressão.....	74
Figura 7.1 – Relação entre umidade e ponto de orvalho para alguns valores de temperatura: (a) em todo o intervalo de umidade, e (b) em destaque para a região aproximadamente linear.	76
Figura 7.2 – Transiente de resposta para o filme de ZrO_2 submetido a variações periódicas de (a) 0 a 95% e (b) de 45 a 95% na umidade ambiente.	77
Figura 7.3 – Adsorção superficial (baixa umidade), (b) adsorção nas paredes dos capilares (umidade intermediária) e (c) condensação capilar completa (umidade elevada).	78
Figura 7.4 – Microscopia eletrônica de varredura de um filme de alumínio anodizado.	79

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	ÍNDICE DE REFRAÇÃO E SUAS TÉCNICAS DE MEDIÇÃO	21
2.1	DEFINIÇÃO	21
2.2	TÉCNICAS REFRAATOMÉTRICAS	23
2.2.1	<i>Método do ângulo de desvio mínimo</i>	23
2.2.2	<i>Refratômetro de Abbe</i>	24
2.2.3	<i>Refratômetros de Pulfrich</i>	26
2.2.4	<i>Ângulo de Brewster</i>	27
2.2.5	<i>Ângulo crítico</i>	29
2.2.6	<i>Ressonância plasmônica de superfície</i>	30
2.2.7	<i>Interferência de dois feixes</i>	32
2.2.8	<i>Interferência de múltiplos feixes</i>	34
2.2.9	<i>Elipsometria</i>	36
2.3	CARACTERÍSTICAS DESEJÁVEIS DE UM SENSOR	37
3	SENSORES DE UMIDADE E VÁCUO	39
3.1	MEDIDORES DE VÁCUO	39
3.1.1	<i>Coluna de Mercúrio</i>	39
3.1.2	<i>Diafragmas</i>	40
3.1.3	<i>Bourdon</i>	42
3.1.4	<i>Pirani Gauge</i>	42
3.1.5	<i>Thermocouple Gauge</i>	44
3.2	SENSORES DE UMIDADE	44
3.2.1	<i>Sensores capacitivos</i>	45
3.2.2	<i>Sensores resistivos</i>	46
3.2.3	<i>Higrômetro óptico</i>	47
4	FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA TÉCNICA DE DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO CRÍTICO	49
4.1	LEI DE SNELL	49
4.2	COEFICIENTES DE FRESNEL PARA MEIOS TRANSPARENTES	51
4.3	COEFICIENTES DE FRESNEL PARA MEIOS TÚRBIDOS	57
4.4	INTERFERÊNCIA ENTRE AS COMPONENTES <i>S</i> E <i>P</i> DE UMA ONDA ELETROMAGNÉTICA	58
5	SEÇÃO EXPERIMENTAL	63

5.1	MÉTODO EXPERIMENTAL	63
5.2	SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS	64
5.2.1	<i>Charge-coupled device (CCD)</i>	64
5.2.2	<i>Programa de aquisição e tratamento dos dados</i>	65
5.3	MONTAGENS EXPERIMENTAIS	67
5.3.1	<i>Umidade relativa</i>	67
5.3.2	<i>Pressão</i>	68
6	RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	71
6.1	UMIDADE RELATIVA	71
6.2	PRESSÃO	73
7	PROPOSTA DE TRABALHO FUTURO.....	75
8	CONCLUSÕES	81
	REFERÊNCIAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

O índice de refração é uma grandeza escalar adimensional que especifica todas as propriedades ópticas de um determinado meio e refratometria é o termo genérico utilizado para designar a técnica que determina o índice de refração. A refringência de um material está fundamentalmente ligada à estrutura eletrônica de seus constituintes e pode ser modificada por meio de parâmetros externos, tais como a temperatura, a frequência ou a intensidade dos campos elétricos, magnéticos ou eletromagnéticos, a pressão, e outros. Isto dá origem a diversos fenômenos ópticos, tais como a dispersão cromática, o efeito Kerr óptico, o efeito Faraday, o efeito fotoelástico, etc., motivando o desenvolvimento de novos dispositivos e técnicas visando à determinação exata e precisa tanto da parte real quanto da imaginária do índice de refração. As informações da interação da luz com a matéria podem ser obtidas por vários métodos dependendo da técnica utilizada, tais como, guiamento de luz, (1-2) excitação de plasmons superficiais, (3-4) lei de Snell Descartes, (5-6) interferência de ondas eletromagnéticas, (7-9) etc. Nesse contexto, o presente trabalho se propõe a aplicar uma técnica de determinação do ângulo crítico, recentemente apresentada por Zilio, (10) para realizar medidas da umidade relativa e vácuo de amostras gasosas.

Os sensores de umidade têm sido amplamente empregados em uma variedade de campos, nos quais podemos incluir a agricultura, a medicina, vários setores industriais, além de diversos outros. (11-13) Em geral, as técnicas de medição, que podem ser de natureza elétrica, (14-16) acústica (17) ou óptica, monitoram as alterações de algum parâmetro físico de um filme fino, que é um inconveniente, visto que se fazem necessárias a síntese e deposição desses filmes. Vale notar, além disso, que existe a degradação desses, tanto natural quanto pela interação com as amostras estudadas, prejudicando a realização das medidas em longo prazo.

No mesmo cenário estão presentes os monitores de vácuo, que são de grande importância em setores como: empacotamento, secagem, destilação, fabricação de lâmpadas, fabricação e operação de sistemas micro eletromecânicos, etc. Nesse caso, os métodos monitoram, em geral, variações na condutividade (térmica ou elétrica) da amostra ou algum tipo de deformação mecânica. (18-25)

Seria, portanto, de grande interesse o desenvolvimento de métodos que possibilitem medidas de umidade ou vácuo de uma maneira mais simples e direta, sem a necessidade do uso de filmes finos. Além disso, sensores de natureza óptica podem, em tese, apresentar um

desempenho superior ao seu correspondente elétrico, uma vez que são menos suscetíveis a interferências eletromagnéticas.

Essa dissertação está organizada da seguinte forma:

No capítulo 2 apresentaremos a definição matemática do índice de refração e descreveremos algumas das técnicas refratométricas de maior relevância quanto às suas aplicações. Abordaremos desde técnicas que se fundamentam puramente nas propriedades básicas da óptica geométrica, ou seja, nas leis de Snell, até técnicas mais sofisticadas que envolvem a excitação de níveis eletrônicos.

No capítulo 3 apresentamos técnicas e dispositivos utilizados na realização de medidas de umidade relativa e vácuo. Propomo-nos a discutir apenas os sensores cujo regime de operação é semelhante ao do sistema proposto neste trabalho.

Destinamos o capítulo 4 ao tratamento dos aspectos teóricos envolvendo a reflexão total interna, fenômeno no qual se fundamenta o dispositivo descrito neste trabalho. Iniciaremos com o tratamento geométrico das leis da reflexão e refração e concluiremos com o estudo das equações de Fresnel, obtidas a partir das equações de Maxwell.

No capítulo 5 descreveremos os materiais e métodos empregados para obter os resultados experimentais da técnica apresentada. Descreveremos brevemente as montagens específicas para medidas de vácuo e umidade relativa, bem como do sistema utilizado para a aquisição e tratamento de dados.

Por fim, nos capítulos 6, 7 e 8 apresentaremos, respectivamente, os resultados obtidos experimentalmente, algumas propostas para a possível continuidade da pesquisa e as conclusões a que chegamos até o presente momento.

2 ÍNDICE DE REFRAÇÃO E SUAS TÉCNICAS DE MEDIÇÃO

Nesse capítulo introduziremos o conceito de índice de refração demonstrando os fenômenos associados com dependências de parâmetros internos e externos e as técnicas mais conhecidas para sua medição absoluta e relativa. Por fim, descreveremos quais são as características desejáveis de um sensor.

2.1 DEFINIÇÃO

O índice de refração de um dado meio é uma medida da velocidade da luz nesse. Uma vez que a velocidade da luz no vácuo é uma constante física universal, essa é utilizada como referência e, assim, o índice de refração real é definido pela seguinte razão:

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.1)$$

onde $c = 299792458 \text{ m/s}$ é a velocidade da luz no vácuo e v é a velocidade de fase do campo considerado, que nada mais é que a velocidade com a qual as cristas (ou qualquer outro ponto de referência) se movem. A definição anterior é também citada como índice de refração absoluto, em contraste com o índice de refração relativo, onde não usamos o vácuo como referência, mas outro meio qualquer que seja de interesse. Em determinados contextos é útil definirmos o índice de refração de grupo, dado por:

$$n_g = \frac{c}{v_g} \quad (2.2)$$

Em que v_g é a velocidade de grupo da onda eletromagnética. Em meios pouco dispersivos, podemos obter relações importantes entre as velocidades e índices de refração de grupo e de fase, como descrito a seguir: (26)

$$v_g = v - \lambda \frac{dv}{d\lambda} \quad (2.3)$$

$$n_g = \frac{n}{1 + \frac{\lambda}{n} \frac{dn}{d\lambda}} \quad (2.4)$$

A teoria do eletromagnetismo, inteiramente contida num conjunto de leis conhecidas como equações de Maxwell, descreve o comportamento de toda e qualquer onda eletromagnética no vácuo ou em meios materiais. Por meio dessa, é possível obter o valor teórico para o índice de refração de um determinado meio a partir de duas grandezas físicas deste, a saber, sua permissividade elétrica (ϵ) e sua permeabilidade magnética (μ):

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} \quad (2.5)$$

onde $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} F/m$ e $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} H/m$ são, respectivamente, a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética do vácuo. (27)

A permissividade e permeabilidade relativa de um meio podem ser grandezas escalares complexas, o que resulta em um índice de refração complexo N :

$$N = n + i\kappa \quad (2.6)$$

onde definimos n e κ como as partes real e imaginária, respectivamente, de N .

Conforme dito na introdução, o índice de refração é um importante parâmetro físico que define as propriedades ópticas de um material, e que é dependente de parâmetros internos e externos e origina vários fenômenos ópticos. Alguns deles estão resumidos na tabela 2.1 e suas explicações podem ser encontradas na literatura. (5-6,26,28)

Tabela 2.1 – Propriedades do índice de refração.

Notação	Efeito	Exemplos de fenômenos ópticos
$n = n(\lambda)$	Dispersão	Decomposição espectral da luz, GVD
$n = n(\vec{r})$	Não homogeneidade	Trajectoria não retilínea
$n_x \neq n_y$	Anisotropia	Birrefringência, dicroísmo se $\alpha_x \neq \alpha_y$
$n_+ \neq n_-$	Meios chirais	Atividade óptica
$n = n(T)$	Efeito termo-óptico	Lente térmica
$n = n(E)$	Efeito eletro-óptico	Moduladores de luz, geração de harmônicos
$n = n(B)$	Efeito Faraday	Isoladores ópticos
$n = n(I)$	Auto modulação de fase – efeito Kerr óptico	Chaves ultrarrápidas
$n = n(\sigma)$	Efeito fotoelástico	Moduladores acusto-ópticos

Fonte: ZÍLIO (29).

2.2 TÉCNICAS REFRAATOMÉTRICAS

Existe uma gama de técnicas usadas para a determinação do índice de refração de meios materiais, sejam eles sólidos, líquidos ou gasosos. Descrevemos abaixo as técnicas mais usuais, que são as baseadas na reflexão e refração da luz, ressonância plasmônica de superfície e interferometria.

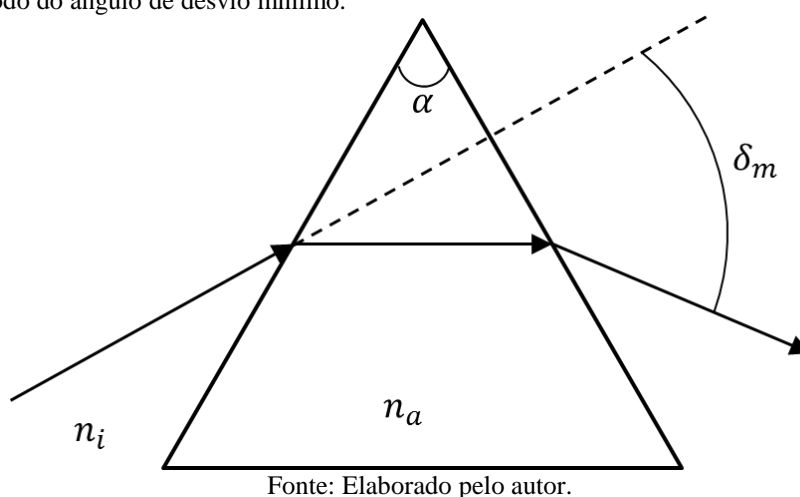
2.2.1 Método do ângulo de desvio mínimo

Este método é comumente utilizado para a determinação do índice de refração de amostras sólidas, (30-31) no entanto, também é empregado para a determinação das partes real e imaginária do índice de refração de amostras líquidas semitransparentes. (32-33) Para tanto, utiliza-se um prisma triangular oco, geralmente fabricado com sílica fundida, o qual é preenchido com o líquido de interesse. Ao atravessar o prisma, cujo ângulo formado entre as faces de entrada e saída é conhecido, um feixe de luz tem sua trajetória desviada de tal sorte que o ângulo de deflexão apresenta um valor mínimo. Na condição de menor desvio, o índice de refração da amostra (n_a) é dado por:

$$n_a(\lambda, T) = \frac{\sin\left(\frac{\delta_m + \alpha}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} n_i(\lambda, T) \quad (2.7)$$

onde δ_m é o ângulo de desvio mínimo, α é o ângulo de abertura do prisma, λ é o comprimento de onda da luz utilizada, T é a temperatura do sistema e n_i é o índice de refração do meio no qual o prisma está imerso. Na figura 2.1 ilustramos a condição de desvio mínimo de um feixe incidente na lateral de um prisma triangular.

Figura 2.1 - Método do ângulo de desvio mínimo.

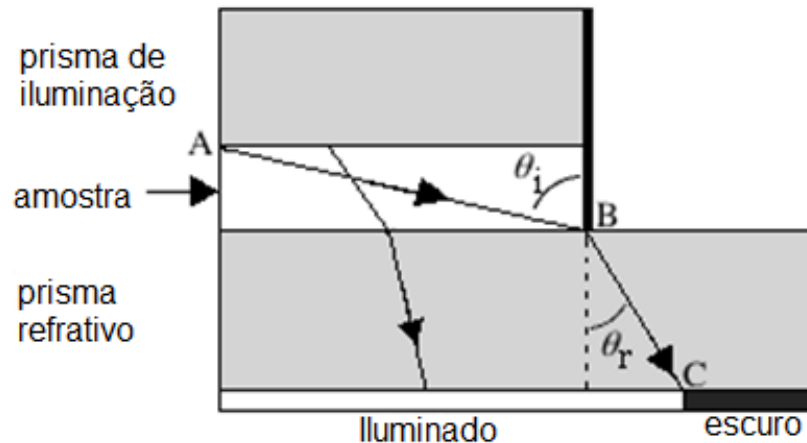


A grande vantagem deste método está na sua simplicidade, pois, os resultados são obtidos diretamente de um cálculo matemático simples, dispensando qualquer tipo de análise sofisticada. Além disso, sua precisão é tão melhor quanto mais precisa a determinação dos ângulos de interesse, o que vem sendo melhorado com o uso de CCDs e fotomultiplicadores, tornando possível a obtenção de valores com precisão da ordem de 10^{-6} no índice de refração e no coeficiente de absorção conforme o trabalho de Daimon. (34)

2.2.2 Refratômetro de Abbe

Com um refratômetro de Abbe, o índice de refração de uma amostra líquida ou sólida é determinado via fenômeno de reflexão total interna (discutido em detalhes no Capítulo 4). (35) O princípio de funcionamento desse refratômetro está ilustrado na figura 2.2.

Figura 2.2 - Corte transversal de um refratômetro de Abbe.



Fonte: Adaptado de HANSON (36).

A substância a ser investigada é colocada entre dois prismas de alto índice de refração. Luz difusa atravessa um dos prismas, chamado prisma de iluminação, e atinge a amostra sob vários ângulos de incidência. Caso o ângulo de incidência de um particular raio luminoso seja menor que o crítico, parte da luz é transmitida e atinge uma escala graduada posicionada de forma conveniente na saída do dispositivo. No entanto, a parcela da luz que incide na interface prisma-amostra acima do ângulo crítico é totalmente refletida e não atinge o anteparo, criando uma separação entre uma região iluminada e outra totalmente escura. Conforme discutido na seção 4 deste trabalho, o ângulo crítico depende da razão entre os índices de refração do prisma e da amostra, portanto, determinar a posição onde ocorre a transição entre a região clara e a sombreada na escala fornece uma medida direta do índice de refração da amostra estudada. Nos modelos mais modernos essa região de transição é determinada com precisão tal que o erro na determinação no índice de refração é da ordem de 10^{-4} .

Apesar da dispersão cromática, boa parte dos aparelhos comerciais é projetada para uso com fontes de banda larga. (37) Para compensar os efeitos da dispersão nos prismas utilizam-se sistemas acromáticos de lentes.

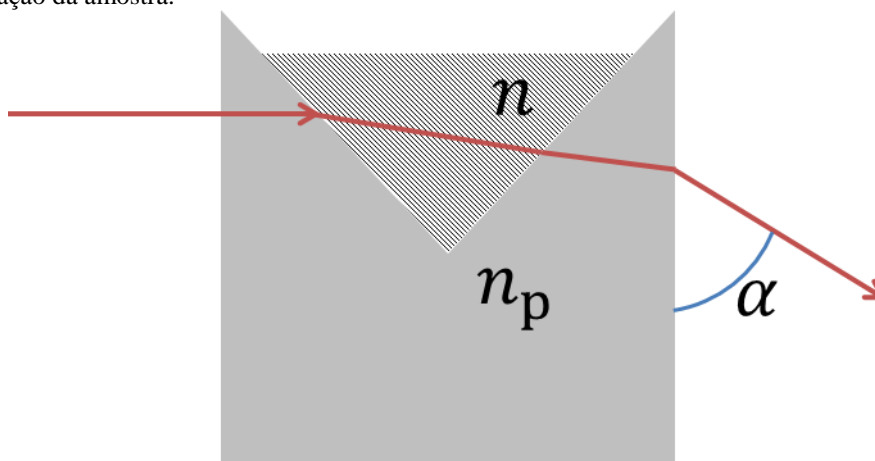
O refratômetro de Abbe é o mais difundido no mercado por vários motivos: baixo custo, facilidade de uso, simplicidade de operação, possibilidade de construção de sistemas portáteis, necessidade de pequenas quantidades de amostras (que devem ser finas no caso de amostras sólidas) para a realização de uma análise, etc.

2.2.3 Refratômetros de Pulfrich

O refratômetro de Pulfrich permite realizar a análise da refração a partir da medida do ângulo de desvio da luz ao interagir com uma amostra.

Existem duas montagens distintas, atribuídas a Pulfrich, que são empregadas na determinação do índice de refração. A primeira delas, na qual um recipiente de formato triangular de refração (n_p) conhecida é utilizado, é aplicada em medidas do índice de refração de amostras líquidas. A mesma montagem pode ser empregada no estudo de amostras sólidas desde que o corte seja feito em ângulo reto. Em ambos os casos, a amostra preenche o recipiente e a determinação do desvio da luz incidente nesse sistema (α), conforme figura 2.3, permite calcular o índice de refração da amostra (n).

Figura 2.3 - Princípio de funcionamento do refratômetro de Pulfrich. A determinação de α permite obter o índice de refração da amostra.



Fonte: RIBEIRO (38).

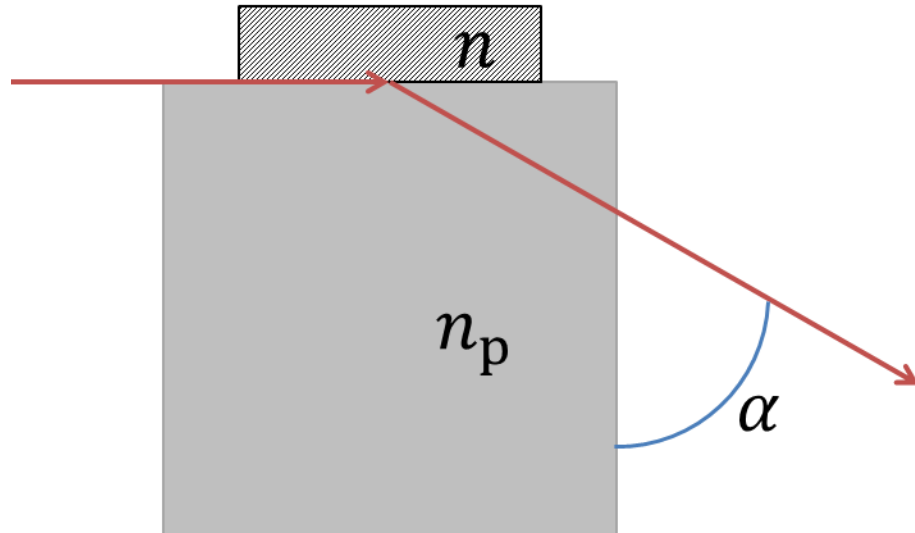
Uma vez que o parâmetro α foi determinado, o índice de refração da amostra pode ser obtido pela seguinte relação (38).

$$n(\lambda, T) = \sqrt{n_p^2 - \cos(\alpha)} \sqrt{n_p^2 - \cos^2(\alpha)} \quad (2.8)$$

Para controlar os efeitos da dispersão cromática e térmica do índice de refração, os aparelhos comerciais devem operar com luz monocromática e com o auxílio de controladores de temperatura.

Uma outra configuração, atribuída a Pulfrich e que consiste em uma adaptação do refratômetro de Abbe, é utilizada, em geral, para a análise de amostras sólidas, nela, a amostra é colocada sobre a base de referência conforme ilustrado na figura 2.4.

Figura 2.4 - Determinação de índice de refração de amostras sólidas utilizando refratômetro de Abbe modificado.



Fonte: RIBEIRO (38).

Nesta montagem, o ângulo α está relacionado com o índice de refração da amostra por: (39)

$$n(\lambda, T) = \sqrt{n_p^2 - \cos^2 \alpha} \quad (2.9)$$

Para realizar esse tipo de medida com a maior precisão possível, utiliza-se um líquido casador de índices, que elimina a camada de ar formada entre a amostra e a base. Além disso, é necessário que ambos tenham suas superfícies de contato muito planas e polidas, de tal sorte que as irregularidades superficiais não prejudiquem os resultados.

Através dessa técnica, é possível alcançar uma precisão típica de 10^{-5} no índice de refração.

2.2.4 Ângulo de Brewster

Um fenômeno óptico bastante conhecido é o da polarização por reflexão. Esse ocorre quando, ao incidir numa superfície dielétrica transparente sob um determinado ângulo, conhecido como ângulo de Brewster, o campo elétrico refletido não apresenta nenhuma

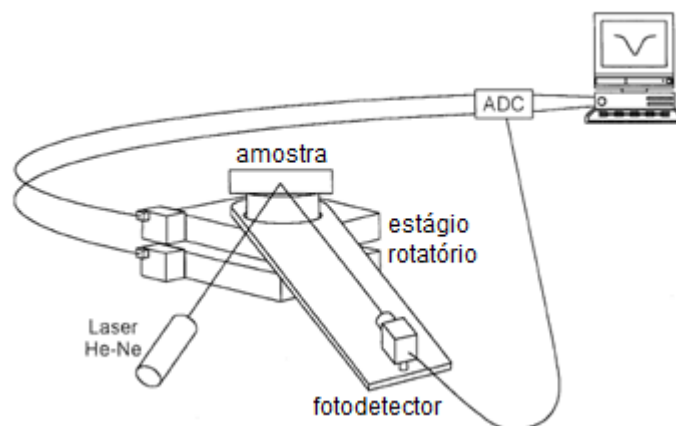
componente no plano de incidência. Para um raio luminoso que propaga de um meio transparente de índice de refração n_1 para outro com n_2 o ângulo de Brewster é definido por:

$$\theta_B = \arctan\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (2.10)$$

Maiores detalhes sobre esse efeito serão fornecidos no capítulo 4, onde tratamos dos fundamentos da técnica proposta neste trabalho.

Uma vez que nesse ângulo uma das componentes do campo, mais especificamente a componente paralela ao plano de incidência, não é refletida, os métodos que fazem uso dessa propriedade utilizam, em geral, plataformas giratórias para varrer diversas posições angulares e identificar onde a intensidade refletida é mínima. Com isso é possível determinar o índice de refração das amostras estudadas. Uma montagem experimental típica é ilustrada na figura 2.5:

Figura 2.5 – Montagem experimental utilizada para medir o ângulo de Brewster. Amostra e detector são montados sobre um sistema rotatório controlado por computador.



Fonte: Adaptado de LUNA-MORENO et al. (40).

Luna-Moreno et al. (40) e Schutzmann; Casalboni; Matteis; Proposito, (41) utilizaram a técnica do ângulo de Brewster para realizar medidas do índice de refração de filmes finos. Para tanto utilizaram um laser polarizado paralelamente ao plano de incidência e dois estágios rotatórios acoplados, um para a amostra e outro para um fotodetector que coletava a parcela da luz refletida pela amostra. Em ambos os casos, uma curva teórica construída a partir dos coeficientes de Fresnel foi ajustada aos pontos experimentais e a partir dessa o mínimo de intensidade foi calculado. A precisão típica das técnicas que utilizam o ângulo de Brewster é de aproximadamente 10^{-3} , ou seja, não são muito precisas. A grande vantagem de sua utilização está na simplicidade do aparato necessário para a realização das medidas.

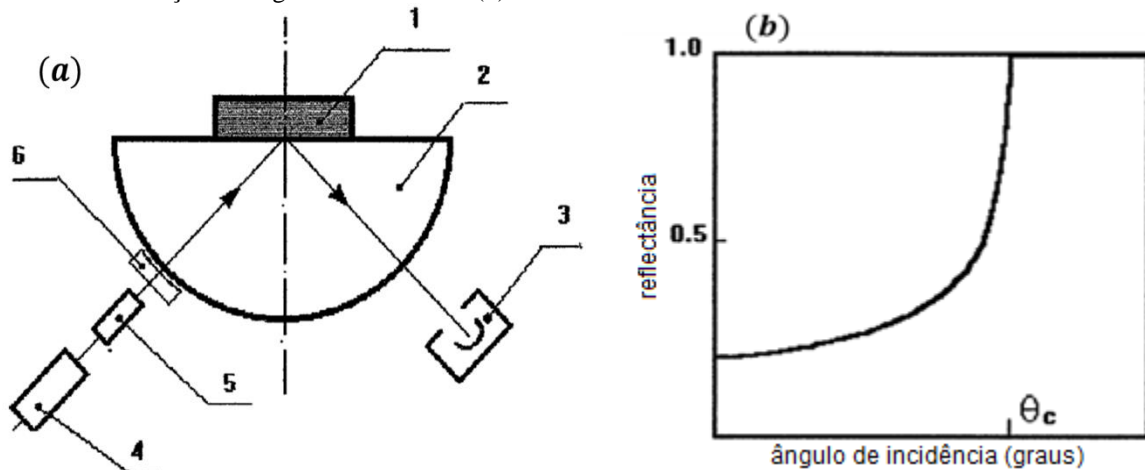
2.2.5 Ângulo crítico

Em óptica, o ângulo crítico é definido como o ângulo de incidência para o qual o feixe emergente é rasante, ou seja, para uma interface localmente plana, o vetor de onda transmitido é perpendicular ao vetor normal à interface no ponto de incidência. Conforme apresentado em detalhes no Capítulo 4, o ângulo crítico (θ_c), para meios não absorvedores, se relaciona com o índice de refração dos meios de incidência (n_i) e de transmissão (n_t) de acordo com a seguinte igualdade:

$$n_i \sin \theta_c = n_t \quad (2.11)$$

As técnicas de determinação do ângulo crítico aplicadas à refratometria se fundamentam na dependência angular da intensidade de luz refletida para realizar medidas do índice de refração. Uma das várias montagens utilizadas nesses dispositivos é apresentada na figura 2.6, onde também podemos observar a curva registrada a partir do sinal captado pelo fotodetector.

Figura 2.6 – Montagem experimental utilizada na determinação do ângulo crítico (a) composto de : (1) amostra, (2) prisma, (3) fotodetector, (4) laser, (5) compressor e (6) lentes; e a reflectância medida como função do ângulo de incidência (b).



Fonte: Adaptado de LI; XIE (42).

Assim como mencionado para o ângulo de Brewster, nesse caso também são empregados métodos estatísticos para realizar o ajuste dos coeficientes de Fresnel aos pontos obtidos experimentalmente. Trata-se de uma técnica robusta que é empregada não só no estudo de amostras transparentes, mas também na determinação de índice de refração de

amostras altamente túrbidas como, por exemplo, tecidos biológicos. (42-44) O maior inconveniente das técnicas baseadas no ângulo crítico está associado à penetração do campo evanescente na amostra. Por penetrar apenas uma distância da ordem de um comprimento de onda, apenas a análise superficial das amostras é possível de ser realizada, ou seja, caso uma amostra apresente um gradiente de índice de refração ao longo da normal à interface de incidência, esta informação não poderá ser obtida por essas técnicas.

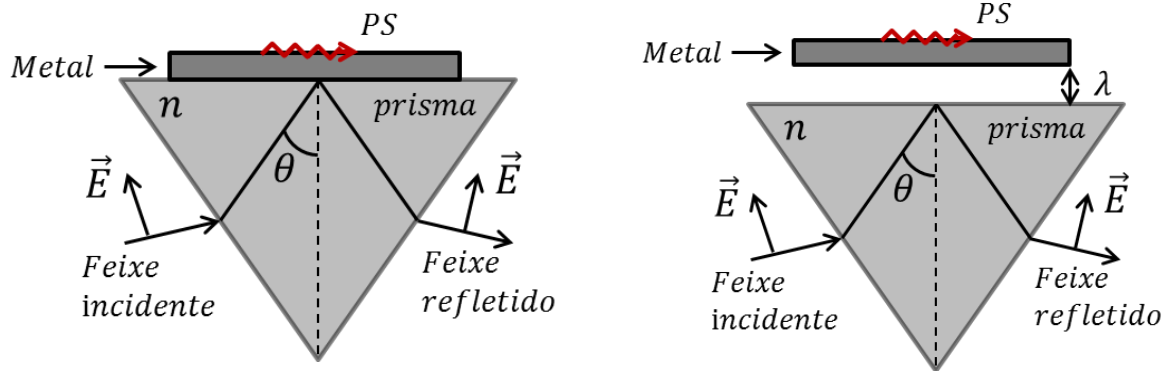
2.2.6 Ressonância plasmônica de superfície

Plasmons de superfície são oscilações de carga bidimensionais que ocorrem na interface de dois meios com constantes dielétricas que possuem sinais opostos, o que, para frequências ópticas, é uma condição satisfeita por vários metais, dos quais ouro e prata são comumente empregados. A ressonância plasmônica de superfície (SPR) está associada a um campo eletromagnético evanescente gerado na interface de um filme fino metálico quando este é excitado por um feixe de luz com frequência e ângulo de incidência apropriados. (45)

A técnica de SPR aplicada a sensores se fundamenta na dependência da condição de acoplamento com as características do meio externo (amostra) junto à região do campo eletromagnético próximo. Nesses sensores, um prisma é utilizado como acoplador óptico para produzir um campo evanescente, que é forte na interface prisma-metal e exponencialmente decrescente com a distância de penetração, o que promove a detecção de interações que ocorrem apenas na interface do transdutor metálico. As variações no índice de refração da amostra são inferidas, então, a partir da variação na posição angular onde ocorre o acoplamento, que aparece como uma depressão no espectro de refletividade.

Existem dois tipos de configurações para excitar os plasmons de superfície. A primeira delas foi proposta por Kretschmann, na qual um filme metálico é depositado diretamente na base de um prisma, de tal sorte que é possível acoplar a onda evanescente presente na condição de reflexão total interna com os plasmons da superfície do metal. Já no segundo esquema, proposto por Otto, uma lâmina metálica é posicionada a uma distância da ordem do comprimento de onda da luz utilizada e o acoplamento se dá via tunelamento fotônico. As duas montagens estão ilustradas na figura 2.7.

Figura 2.7 - Modos de excitação de plásmons de superfícies nas configurações de: a) Kretschmann, b) Otto.



Fonte: Adaptado de VIVAS (46).

A magnitude do vetor de onda dos plásmons se propagando na superfície entre um metal e um dielétrico semi-infinito é dado por: (45)

$$k_{ps} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m n_a^2}{\epsilon_m + n_a^2}} \quad (2.12)$$

onde k_0 é o número de onda no espaço livre, ϵ_m é a permissividade elétrica do metal e n_a é o índice de refração do dielétrico que, na prática, seria a amostra de interesse.

Geometricamente é possível obter a componente do vetor de onda da luz incidente na base do acoplador óptico na direção de propagação de k_p , que é dado por:

$$k_x = k_0 n_p^2 \sin \theta \quad (2.13)$$

com n_p sendo o índice de refração do prisma e θ definido pela figura 2.5.

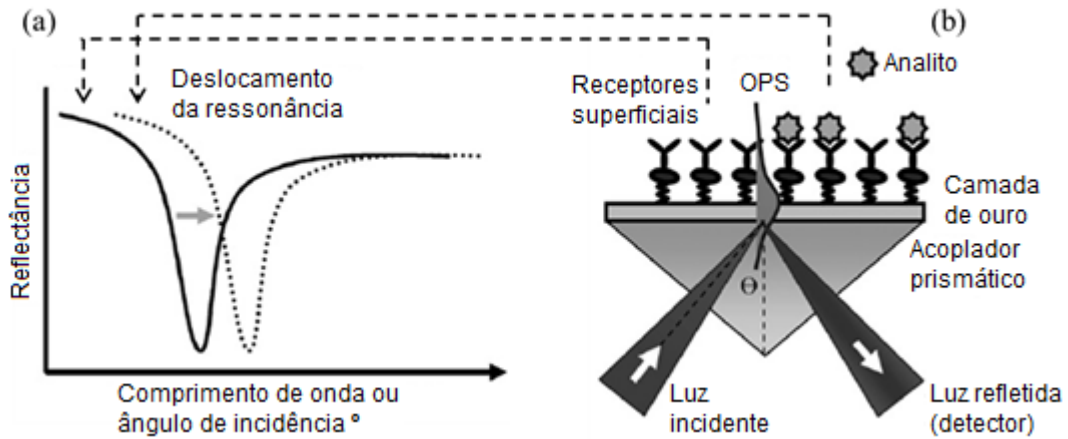
Igualando as eq. (2.12) e (2.13), obtemos a condição de ressonância:

$$\sin \theta_R = \sqrt{\frac{\epsilon_m n_a^2}{(\epsilon_m + n_a^2) n_p^2}} \quad (2.14)$$

No contexto de análises bioquímicas, onde é comumente empregada, a SPR apresenta sua grande desvantagem, onde, por se tratar de uma análise local, pode gerar estimativas abaixo dos valores reais, exigindo montagens experimentais mais complexas de modo a reduzir erros de medida.

Um espectro típico de ressonância plasmônica de superfície é mostrado na figura 2.8:

Figura 2.8 - Deslocamento ressonante no espectro de refletância (a) devido a adsorção de analitos (b).

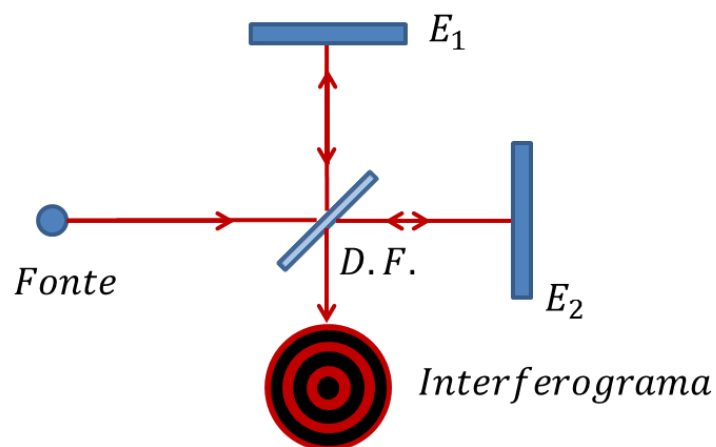


Fonte: Adaptado de HOA; KIRK; TABRIZIAN (47).

2.2.7 Interferência de dois feixes

Na figura 2.9 apresentamos uma ilustração do dispositivo que, em homenagem ao seu inventor, recebe o nome de interferômetro de Michelson. Este aparelho, que é, provavelmente, o interferômetro mais conhecido entre aqueles que operam por meio da divisão de frente de onda, foi inicialmente desenvolvido com o intuito de verificar a existência de um referencial privilegiado para a propagação da luz, (48) contudo, devido ao seu grande potencial, foi aplicado em áreas como a refratometria e a espectroscopia:

Figura 2.9 - Interferômetro de Michelson.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O padrão de interferência é produzido dividindo um feixe em duas partes, refletindo os mesmos em dois espelhos e então os recombinando. A diferença de caminho óptico pode ser

produzida tanto pela diferença geométrica entre os comprimentos dos braços do interferômetro, quanto pela utilização de diferentes materiais em cada um desses.

O padrão de interferência produzido tem o perfil de intensidade descrito por:

$$I(\Delta) = I_0 \left[1 + \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta \right) \right] \quad (2.15)$$

onde I_0 é a intensidade da luz emitida pela fonte e Δ é a diferença entre os caminhos ópticos percorridos pelos feixes nos braços do interferômetro. Podemos definir Δ como:

$$\Delta = n_1 L_1 - n_2 L_2 \quad (2.16)$$

em que L_1 e L_2 são os caminhos geométricos associados à cada um dos braços. Dessa forma, determina-se o valor do índice de refração da amostra ao medir a variação que a fase da onda eletromagnética sofre ao atravessar a amostra.

É possível encontrar na literatura montagens adaptadas do interferômetro de Michelson para a determinação do valor absoluto de índices de refração de diversos materiais. Podemos citar, como exemplo, o trabalho apresentado por Hori; Hirai; Minoshima; Matsumoto, (7) que usaram dois interferômetros para calcular a razão entre caminhos ópticos percorridos pela luz ao passar por um material de formato triangular e do ar. Eles avaliaram a incerteza do método em aproximadamente 10^{-6} .

Vale notar que é possível obter um padrão de interferência utilizando fontes de baixo grau de coerência, bastando, para isso, reduzir a diferença de caminho óptico a valores inferiores ao comprimento de coerência da fonte empregada. As técnicas de interferometria de baixa coerência são largamente aplicadas em oftalmologia, onde são empregadas em conjunto com métodos de formação de imagem, na realização de exames diagnósticos. Tomlins; Woolliams; Hart; Beaumont; Tedaldi (49) propuseram um método que permite a determinação do índice de refração de amostras transparentes e espalhadoras por meio da medida do caminho percorrido pela luz no interior dessas. Medidas foras realizadas para diversos ângulos de incidência e uma função, apresentada na equação 2.17, foi ajustada aos pontos experimentais.

$$t(\theta) = n_g d \left[1 - \frac{n_m^2}{n^2} \sin^2(\theta) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.17)$$

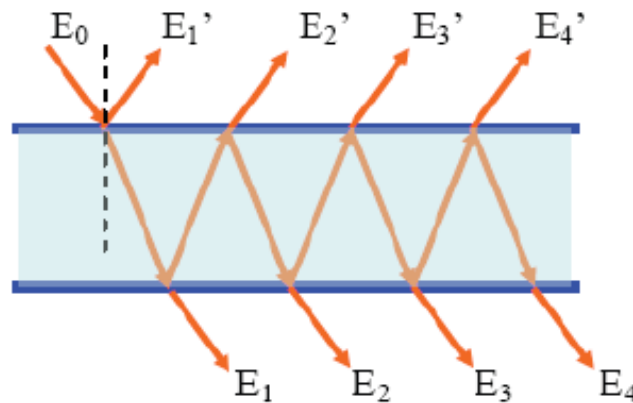
onde $t(\theta)$ é o caminho percorrido pela luz, d é a espessura da amostra e n_m o índice de refração do meio adjacente à amostra. Notamos que as amostras devem ser homogêneas, de modo que o termo $n_g d$ seja apenas um “fator de escala”.

2.2.8 Interferência de múltiplos feixes

O interferômetro de Michelson permite a geração de um padrão de interferência por meio da divisão da frente de onda. Apresentaremos agora um interferômetro de múltiplos feixes que se baseia na divisão da amplitude do campo incidente.

Uma forma de produzir um grande número de feixes, coerentes entre si, é por meio de reflexões múltiplas entre duas superfícies planas paralelas parcialmente refletoras. Na figura 2.10 ilustramos o princípio desse método de divisão de amplitude.

Figura 2.10 - Princípio de interferência de múltiplos feixes.



Fonte: ZÍLIO (29).

A luz incidente em uma superfície parcialmente refletora, representada pelo campo elétrico E_0 da Figura 2.10, é refletida e refratada na primeira interface e em seguida o mesmo ocorre na segunda interface. Esse processo se repete inúmeras vezes gerando os campos transmitidos E_1' , E_2' , E_3' , etc., que produzem um campo resultante. Cada uma dessas componentes que contribuem para os campos resultantes transmitidos e refletidos, cujas fases adquiridas são referentes ao caminho óptico percorrido e aos coeficientes de Fresnel (conforme apresentado no capítulo 4), podem, assim como no interferômetro de Michelson,

produzir um padrão de interferência se o caminho geométrico percorrido for da mesma ordem do comprimento de coerência da luz incidente. Esse é o esquema básico do dispositivo conhecido como interferômetro de Fabry-Pérot, em que as duas interfaces são compostas por dois espelhos parcialmente refletivos de vidro ou quartzo, podendo ser planos ou esféricos, que devem estar alinhados entre si de modo a obter o maior contraste possível entre as franjas do interferograma. Duas configurações são utilizadas na prática, na primeira delas, chamada de *étalon*, a distância entre as duas interfaces é mantida constante; já na segunda, conhecida de fato como interferômetro de Fabry-Pérot, os semiespelhos são livres para serem deslocados.

O padrão de interferência produzido, tanto no *étalon* quanto no interferômetro, é descrito pela função de Airy, cuja expressão matemática é:

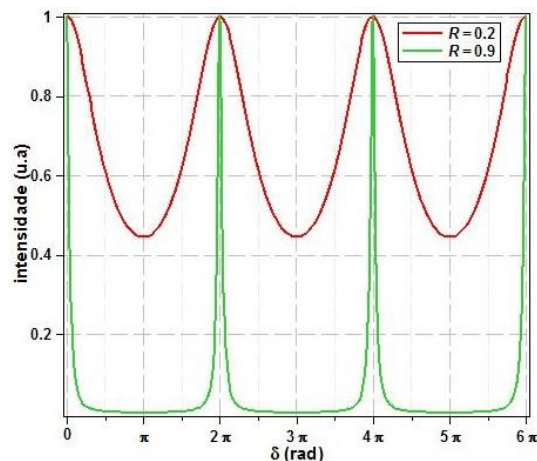
$$I(\delta) = \frac{I_0}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)} \quad (2.18)$$

onde I_0 é a intensidade do campo incidente, R é a refletividade dos espelhos e δ é a diferença de fase adquirida por cada um dos campos ao atravessar o caminho óptico entre os espelhos.

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda_0} nd \cos \theta_2 \quad (2.19)$$

A função de Airy está apresentada na figura 2.11. Observe a dependência do valor da refletividade dos espelhos para a intensidade do campo resultante.

Figura 2.11 - Função de Airy.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da função de Airy, chamando $\Delta\nu$ a distância entre dois picos consecutivos e de $\delta\nu$ a largura de cada um desses picos, podemos definir a finesse (\mathfrak{F}), que é principal grandeza usada para caracterizar a qualidade de um interferômetro/*étalon* de Fabry-Pérot.

$$\mathfrak{F} = \frac{\Delta\nu}{\delta\nu} = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2}} \quad (2.20)$$

O dispositivo inventado por C. Fabry e A. Pérot é utilizado com inúmeras finalidades. Dentre elas podemos citar: determinação de comprimentos de onda com alta precisão, estudo da estrutura fina e hiperfina de linhas espectrais, medidas do índice de refração, além de aplicações recentes na área de monitoramento e sensoriamento de deformações mecânicas, umidade, etc. (50-54)

2.2.9 Elipsometria

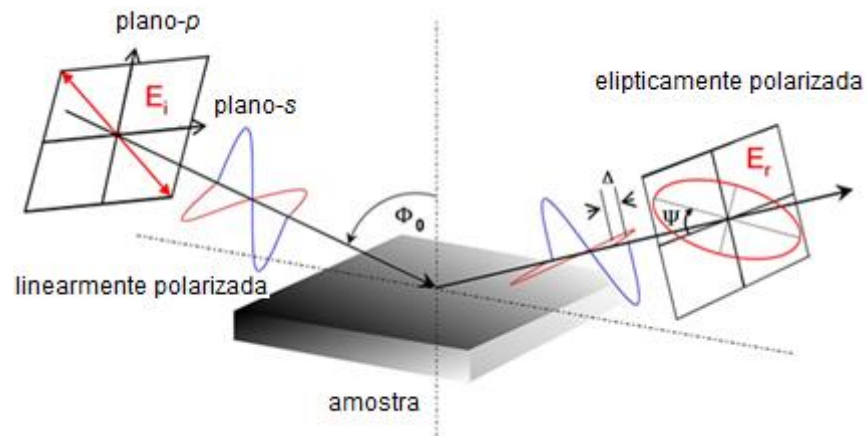
Elipsometria é uma técnica óptica comumente utilizada para investigar propriedades físicas de filmes finos, tais como, índice de refração, função dielétrica, rugosidade, entre outras, e se baseia na análise do estado de polarização da luz. Como será demonstrado no capítulo 4, a intensidade da luz refletida por uma superfície depende, dentre outras grandezas, do estado de polarização da luz incidente e das características do material que constitui essa superfície. Desse modo, em uma típica medida elipsométrica, conhecidos o azimute e o estado de polarização do feixe incidente, determinado experimentalmente a polarização daquele refletido após interagir com a amostra, então as partes real e imaginária da razão $\rho = \frac{r_p}{r_s}$ (as definições de r_s e r_p se encontram no cap. 4) podem ser calculados para um meio isotrópico. O coeficiente ρ é representado em termos de dois parâmetros, como segue:

$$\rho = \tan \Psi \exp(i\Delta) \quad (2.21)$$

Apesar de ser uma técnica não destrutiva e independente de contato com a amostra, a análise dos dados obtidos requer, em geral, modelagens extremamente complexas a fim de interpretar os dados experimentais expressos em termos de Ψ e Δ .

A figura 2.12 ilustra o princípio básico empregado nas medidas utilizando a elipsometria:

Figura 2.12 - Princípio da técnica de elipsometria.



Fonte: SMITH (55).

2.3 CARACTERÍSTICAS DESEJÁVEIS DE UM SENSOR

Em geral, são várias as características que se deseja encontrar em um sensor. Elas variam desde aquilo que se refere à confiabilidade técnica até o que diz respeito ao preço final do produto. Dentre elas, podemos citar como as mais importantes: (a) alta sensibilidade, (b) resposta rápida, (c) baixo custo, (d) dimensões reduzidas, (e) histerese mínima, (f) estabilidade em longo prazo, (g) durabilidade, (h) reprodutibilidade e (i) resistência contra contaminantes.

O projeto de desenvolvimento de um sensor deve levar em consideração as características básicas mencionadas acima, além de características específicas para cada tipo de aplicação.

3 **SENSORES DE UMIDADE E VÁCUO**

Neste capítulo apresentaremos algumas das principais técnicas empregadas em medições de umidade relativa e da pressão de um gás. Dada à vasta gama de dispositivos e técnicas de sensoriamento existentes, iremos restringir nossa apresentação a apenas alguns dispositivos, devido à sua importância, ou cuja aplicação se dá na mesma região de operação do sensor proposto neste trabalho.

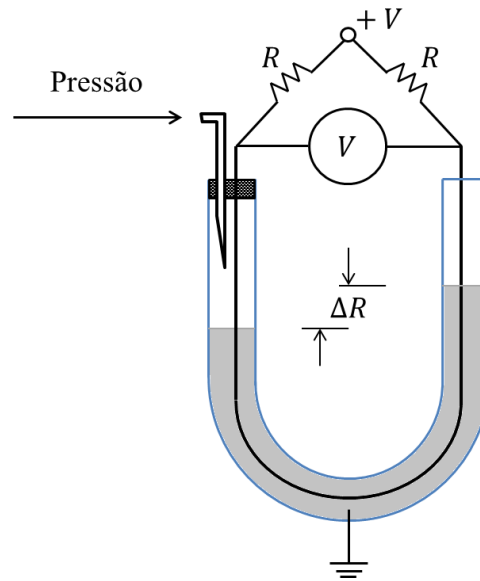
3.1 **MEDIDORES DE VÁCUO**

Os sensores de vácuo constituem um grupo muito difundido e de grande importância para processos envolvendo embalagem a vácuo, secagem, destilação, degaseificação, produção de lâmpadas, operação de sistemas microeletromecânicos, entre outros. (18) Existem vários tipos de dispositivos e técnicas empregadas na realização de tais sensores e, em geral, se baseiam na conversão do resultado de uma pressão exercida sobre um elemento sensível num sinal elétrico.

3.1.1 *Coluna de Mercúrio*

Um sensor simples, porém eficiente, é baseado no princípio de vasos comunicantes. Nesses dispositivos, um fio em formato de “U” é colocado em um tubo isomórfico parcialmente preenchido com mercúrio, o que reduz a resistência elétrica do fio proporcionalmente à altura da coluna de mercúrio em cada um dos braços do recipiente que os contém. Dois resistores são ligados ao sistema de modo a formar uma ponte de Wheatstone que permanece em equilíbrio enquanto a pressão diferencial no tubo é nula. Na figura 3.1 ilustramos esquematicamente a montagem de um sensor baseado nesse princípio:

Figura 3.1 - Manômetro de coluna de mercúrio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando ocorre uma variação da pressão em um dos braços do recipiente, a mudança na resistência causa um desequilíbrio no circuito produzindo um sinal no voltímetro. A tensão de saída pode ser expressa em termos da diferença de pressão como segue:

$$V_{saida} = \alpha V \Delta p \quad (3.1)$$

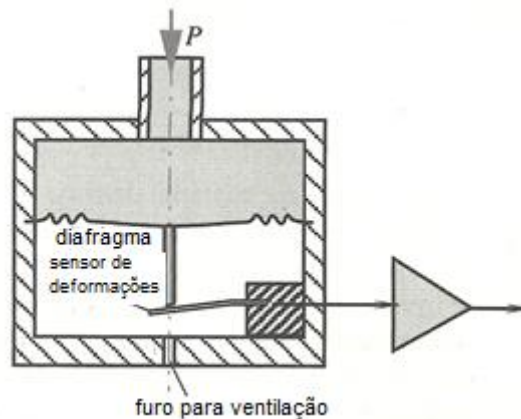
onde α é uma constante que depende da densidade do mercúrio, da aceleração gravitacional local e do comprimento não imerso do fio na condição de equilíbrio da ponte de Wheatstone.

A grande desvantagem no uso desse tipo de dispositivo se deve à necessidade de uma alta precisão no nivelamento do sistema, susceptibilidade a interferência mecânica (choques e vibrações), além da possibilidade de contaminação do ambiente a ser medido por vapor de mercúrio.

3.1.2 Diafragmas

Nesses medidores de pressão, uma lâmina metálica, em geral ondulada, é o elemento sensor, a qual é sujeita a mudanças estruturais devido a tensões externas. Na figura 3.2 representamos o barômetro aneróide, um dos sensores mais comuns baseados na distorção de um diafragma.

Figura 3.2 - Princípio de operação de um barômetro aneroide.

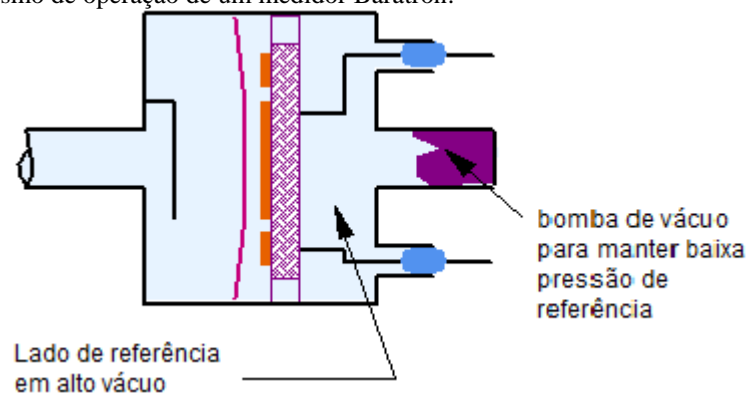


Fonte: Adaptado de FRADEN (56).

Em geral um pivô é utilizado para converter as variações na pressão em deslocamentos lineares que podem ser medidos por um sensor apropriado, por exemplo, um *strain gauge*, que converte em sinais elétricos as tensões mecânicas, ou a uma mola acoplada a uma escala graduada, como no caso do DIAVAC.

Outras montagens acoplam um sensor capacitivo e monitoram as alterações causadas pelas distorções mecânicas na capacitância desse, como é o caso do Baratron. Nos dispositivos do tipo Baratron, a capsula do sensor contém o diafragma e uma estrutura de metal sobre cerâmica. O lado de referência é mantido em alto vácuo, numa pressão muito menor que aquelas a serem medidas pelo aparelho. A pressão é determinada através da medida da variação da capacitância entre a membrana metálica, de que é feito o diafragma, em um conjunto de eletrodos fixos. O Baratron apresenta baixa histerese, boa reprodutibilidade e uma boa resolução comparado aos demais sensores. Uma ilustração desses dispositivos é apresentada na figura 3.3.

Figura 3.3 – Mecanismo de operação de um medidor Baratron.



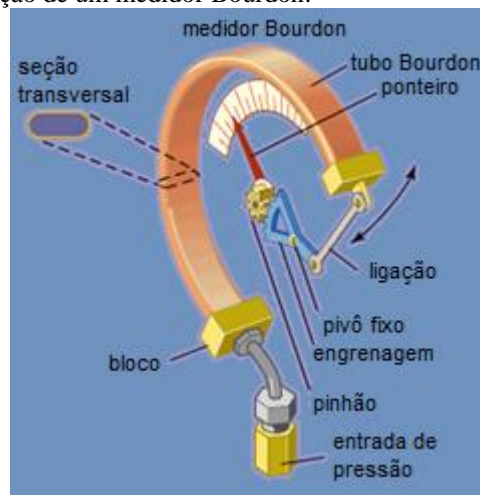
Fonte: Adaptado de MKS (57).

Apesar de muito prático e de fácil utilização, o inconveniente do uso de diafragmas se dá pelo desgaste natural do material utilizado, o que leva à perda de elasticidade comprometendo tanto a precisão quanto a exatidão das medidas.

3.1.3 Bourdon

Na mesma linha de operação que os sensores de coluna e de diafragma estão os medidores tipo Bourdon. Nesses instrumentos, um tubo de seção transversal oval é conectado ao vácuo em uma extremidade e a uma agulha indicadora na outra. As variações na pressão no interior do tubo flexionam o mesmo para cima ou para baixo e a agulha se movimenta sobre uma escala graduada, em geral linear, registrando os valores da pressão. O mecanismo de operação desses dispositivos está ilustrado na figura 3.4.

Figura 3.4 – Mecanismo de operação de um medidor Bourdon.



Fonte: Adaptado de BHUIYAN (58).

Esses medidores são extremamente comuns em válvulas de cilindros de gás, por exemplo, onde registram a pressão no interior dos mesmos. São medidores robustos, porém, com intervalo de operação muito curto. São geralmente aplicados em situações onde não se deseja realizar medidas com alto grau de precisão.

3.1.4 Pirani Gauge

Os sensores Pirani medem variações na pressão indiretamente, a partir da condutividade térmica do gás que preenche o ambiente monitorado. (23-24) Marian Von

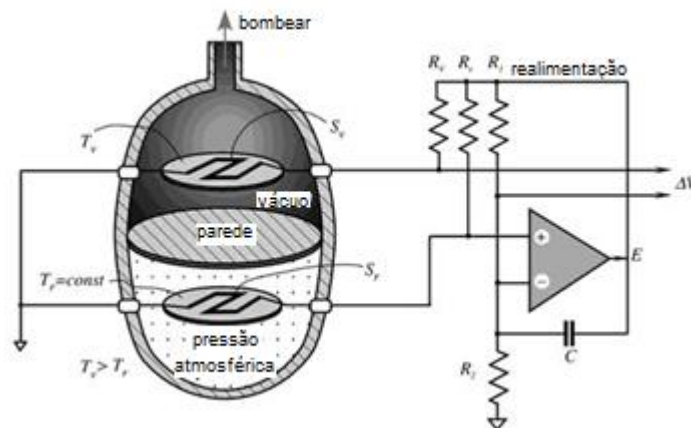
Smoluchowski (56) estabeleceu que, ao ser aquecida, a condutividade térmica de uma placa para os objetos na sua vizinhança obedece a seguinte lei:

$$G = G_s + G_r + A\kappa \frac{PP_T}{P + P_T} \quad (3.2)$$

onde G_s é a condutividade via elementos sólidos, G_r é a transferência de calor por irradiação, A é a área da placa, κ é uma constante de proporcionalidade que depende do gás utilizado, P é a pressão e P_T é a máxima pressão possível de ser medida.

Na figura 3.5 apresentamos o diagrama esquemático de uma das várias formas de se construir um sensor Pirani. Nessa representação particular uma câmara é dividida em duas partes idênticas, onde uma delas é preenchida com um gás mantido numa pressão de referência e a outra é conectada ao vácuo a ser medido.

Figura 3.5 - Sensor de vácuo Pirani operando em modo de auto aquecimento.



Fonte: Adaptado de GLOBALSPEC (59).

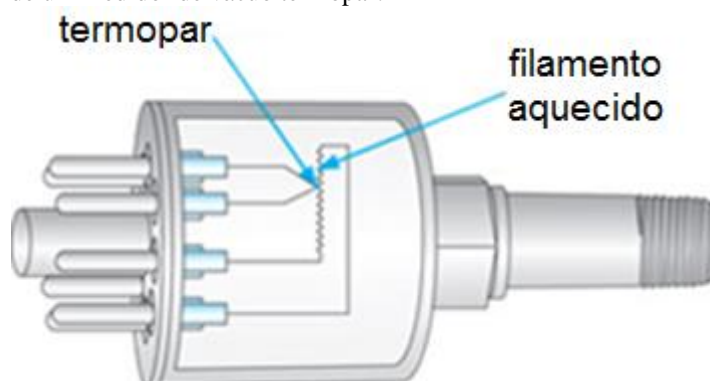
Resistores, que possuem um coeficiente de temperatura conhecido, são utilizados para aquecer as placas contidas em cada metade da câmara e a quantidade de calor necessária para aquecê-las, quantificada em termos de variações de tensão elétrica, é uma medida da pressão. Em geral um circuito de controle ajusta a tensão aplicada a cada um dos termistores.

Os sensores Pirani são largamente utilizados e apresentam sensibilidade para medir vácuo da ordem de 10^{-5} mbar, porém, uma vez que a condutividade térmica é uma característica do gás, esses medidores apresentam a desvantagem de necessitar de uma calibração para cada espécie estudada.

3.1.5 Thermocouple Gauge

Os medidores termopar, assim como os Pirani, têm seu mecanismo de funcionamento baseado na condutividade térmica da amostra monitorada. Nesses medidores um termopar é colocado sobre um filamento aquecido e a tensão de saída do termopar é proporcional à temperatura desse filamento. Uma vez que a temperatura do filamento depende da concentração de gases que trocam calor com o mesmo, a tensão gerada pelo termopar é uma medida direta do vácuo no ambiente estudado. Na figura 3.6 ilustramos o funcionamento de um medidor termopar.

Figura 3.6 – Ilustração de um medidor de vácuo termopar.



Fonte: Adaptado de LESKER (60).

Os maiores inconvenientes desse tipo de sensor de vácuo são dois: primeiramente a condutividade térmica é dependente da espécie gasosa, ou seja, o medidor precisa ser calibrado para cada ambiente a ser monitorado, além disso, o seu intervalo de operação é relativamente pequeno (de 1 mbar a 10^{-3} mbar) quando comparado aos dispositivos tipo Pirani.

3.2 SENSORES DE UMIDADE

A quantidade de água contida no ar é um importante fator para o conforto humano e animal. Em diversos segmentos da indústria o controle da umidade é fundamental em diversos processos como, por exemplo, na confecção de circuitos integrados, na manutenção de salas limpas, em laboratórios farmacêuticos, etc.

Existem dois grupos de dispositivos que atuam na determinação da quantidade de água presente em uma amostra: os medidores de umidade relativa e os medidores de umidade

absoluta. No primeiro, a quantidade de água é determinada pela pressão parcial e pela pressão de saturação de vapor d'água na mesma temperatura na qual foi determinada a pressão parcial:

$$RH = \frac{P_a}{P_s} 100\% \quad (3.3)$$

No segundo caso, tratamos diretamente da quantidade de massa de vapor de água contida num determinado volume. Vale notar que a pressão de saturação está associada à concentração de vapor d'água e à pressão parcial a uma dada temperatura, ou seja, conhecidas a pressão e a temperatura de um gás, determinando a umidade absoluta podemos calcular a umidade relativa desse.

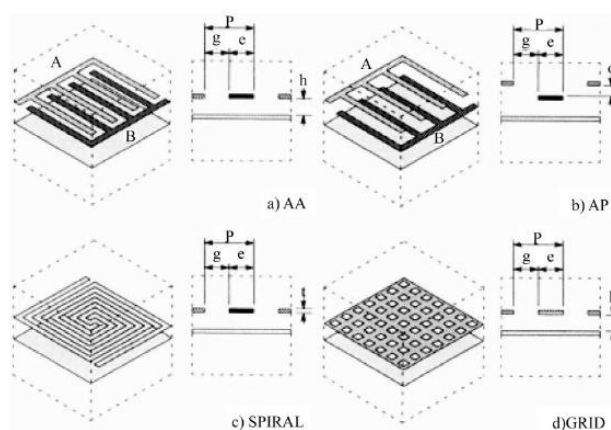
Uma infinidade de métodos, que podem ser de natureza óptica, (61-62) acústica (17) ou elétrica, (63-64) podem ser encontrados na literatura. Descreveremos aqui alguns dos mais relevantes para esse trabalho.

3.2.1 *Sensores capacitivos*

A capacidade de armazenamento de cargas dos capacitores é dependente do meio que separa os condutores que formam o mesmo. (28,65) Baseados nessa característica, os sensores capacitivos se utilizam da alteração das propriedades dielétricas de filmes finos, para realizarem medidas de umidade relativa.

O mecanismo de sensoriamento, a sensibilidade, o tempo de resposta, o intervalo de trabalho, além de outros fatores, deste tipo de dispositivo estão ligados a fatores geométricos e estruturais do dielétrico e dos eletrodos utilizados. Por isso, encontramos diversos trabalhos onde são apresentadas inúmeras geometrias para os eletrodos e vários materiais dielétricos buscando melhorar as características de sensoriamento. (13) Na figura 3.7 exemplificamos algumas das geometrias utilizadas nesses dispositivos.

Figura 3.7 - Algumas configurações de eletrodos empregadas em sensores capacitivos.



Fonte: RITTERSMA (13).

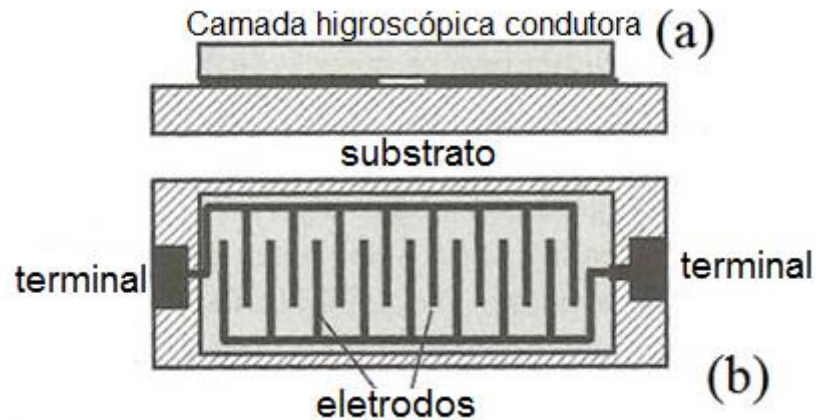
A precisão típica desses medidores fica em torno 2% de umidade relativa, no entanto, apesar de preciso, notamos problemas no que se refere à histerese e ao tempo de resposta que, em geral, são elevados (da ordem de dezenas de segundos para sensores comerciais).

3.2.2 Sensores resistivos

De maneira semelhante ao que observamos nos sensores capacitivos, a resistência de vários condutores não metálicos depende da quantidade de água presente nos mesmos. Essa propriedade é a base do sensor resistivo, ou *hygristor*. Um filme de cujo material apresenta resistividade dependente a umidade é depositado sobre dois eletrodos interdigitados de modo a aumentar a superfície de contato entre eles, melhorando a performance do sensor.

Dunmore (66) foi o primeiro a desenvolver tal sensor, que consistia de um filme higroscópico contendo uma solução aquosa de LiCl. Na literatura encontramos diversos estudos apresentando materiais propícios à construção de sensores resistivos, dentre eles, podemos citar cerâmicas, (67) polímeros (68) e eletrólitos. Na figura 3.8 apresentamos um diagrama ilustrando a composição de um sensor baseado na condutividade.

Figura 3.8 - Representação de um sensor resistivo em vista lateral (a) e de topo (b).



Fonte: Adaptado de FRADEN (56).

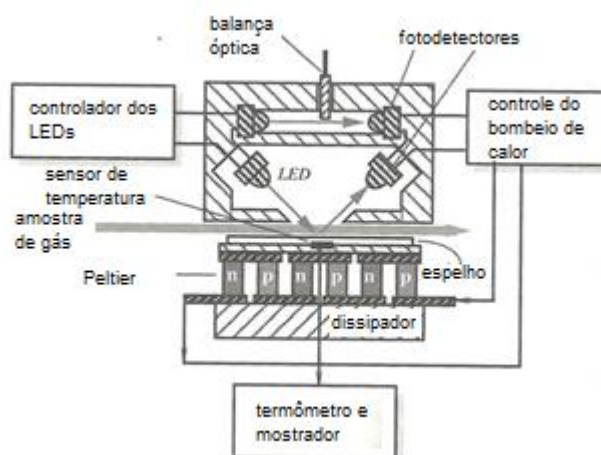
3.2.3 Higrômetro óptico

Até esse ponto discutimos as propriedades de sensoriamento de apenas uma classe de medidores, os que medem a umidade relativa. Nesse último exemplo vamos apresentar um representante da classe de dispositivos dedicados a medir valores absolutos da umidade em uma amostra gasosa.

O higrômetro óptico realiza medidas da umidade absoluta em um gás por meio da temperatura do ponto de orvalho (*dewpoint*) ou do ponto de gelo (*frostpoint*). O ponto de orvalho é a temperatura na qual a água apresenta suas fases líquida e de vapor coexistindo em equilíbrio. De maneira análoga, no ponto de gelo, temos o equilíbrio gelo-vapor

O ponto de orvalho especifica univocamente a pressão de saturação por meio da qual é possível obter, conhecida a temperatura, a umidade relativa da amostra. Na figura 3.9 apresentamos um diagrama simplificado de um higrômetro de espelho gelado (*chilled-mirror hygrometer*).

Figura 3.9 – Medidor de ponto de orvalho baseado na reflexão em “espelhos gelados”.



Fonte: FRADEN (56).

A ideia básica desse método consiste em monitorar a refletividade de um espelho, cuja temperatura é controlada no limiar da formação de orvalho. A amostra é injetada na região do espelho, que está ligado a um termômetro, de modo que, quando a temperatura atinge o ponto de orvalho, gotículas de água precipitam e alteram a refletividade do espelho indicando que ocorreu a saturação. A partir da temperatura do espelho (ponto de orvalho) e conhecida a temperatura da amostra é possível determinar a umidade relativa desta. (69)

Uma vez que o higrômetro óptico realiza medidas de uma grandeza fundamental (absoluta), o mesmo não necessita ser calibrado. A taxa de aspiração da amostra, apesar de interferir na estabilidade, não prejudica a precisão do aparelho, ou seja, a fluxo natural de ar é suficiente para realizar medidas.

As medidas realizadas pelos aparelhos comerciais que operam por esse método são muito precisas, não apresentam histerese e possuem boa reprodutibilidade. Por outro lado, os aparelhos são, comparado aos que operam por outros métodos, mais caros e necessitam ter seus espelhos limpos com frequência.

Uma vez realizada essa revisão acerca dos principais instrumentos e técnicas utilizados, tanto na refratometria quanto no sensoriamento de umidade e vácuo, apresentaremos a base teórica da técnica de determinação do ângulo crítico proposta por Zilio, (10) que é o cerne do método proposto neste trabalho.

4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA TÉCNICA DE DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO CRÍTICO

Nesta seção serão apresentados os fundamentos teóricos que descrevem o comportamento observado nos experimentos realizados empregando a técnica de medida do ângulo crítico. Iniciaremos com a descrição mais simples do comportamento da luz em interfaces planas chegando à discussão do fenômeno de interferência entre as duas componentes de um campo elétrico, passando pelos coeficientes de Fresnel para meios transparentes e túrbidos.

4.1 LEI DE SNELL

A lei de Snell é a descrição matemática mais simples para a determinação da trajetória descrita pela luz, que no contexto da óptica geométrica é descrita por raios, ao atravessar uma interface entre dois meios de índice de refração distintos e pode ser deduzida através de vários métodos, dentre os quais destacamos o princípio de Fermat, as equações de Maxwell e a função eikonal. (29)

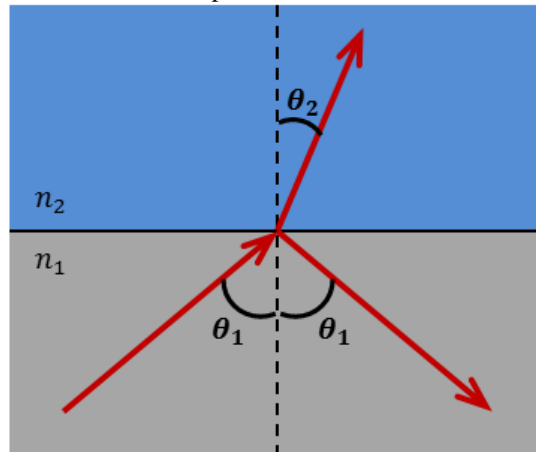
Conforme será descrito nos capítulos seguintes, os sistemas de interesse para esse trabalho são formados por materiais dielétricos, lineares, isotrópicos e, em boa aproximação, homogêneos, por essa razão, os modelos teóricos apresentados partirão do pressuposto que todos os meios envolvidos apresentam essas características.

Para apresentar a lei de Snell vamos considerar um raio incidente em uma interface separando dois meios semi-infinitos, que serão discriminados por meio 1, o de incidência, e meio 2 o de transmissão. A interface considerada é plana, mas o resultado é válido para superfícies curvas que admitam a existência de uma reta tangente, bem definida, no ponto onde o raio incide. Para um raio incidente que forma um ângulo θ_1 com a normal à superfície, a direção da luz refratada segue a Lei de Snell:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (4.1)$$

onde θ_2 é o ângulo da direção de propagação formado pelo feixe refratado com a normal à superfície, conforme ilustrado na figura 4.1.

Figura 4.1 - Reflexão e refração em uma interface plana.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na situação descrita acima, duas relações entre os valores de n_1 e n_2 podem ocorrer, a saber, podemos observar $n_1 < n_2$ ou $n_1 > n_2$. Na primeira delas a refração ocorre sempre, para qualquer ângulo de incidência, já na segunda, um fenômeno de particular interesse surge, no qual toda a luz incidente, ao atingindo a interface, retorna para o meio 1. Da equação 4.1, podemos escrever:

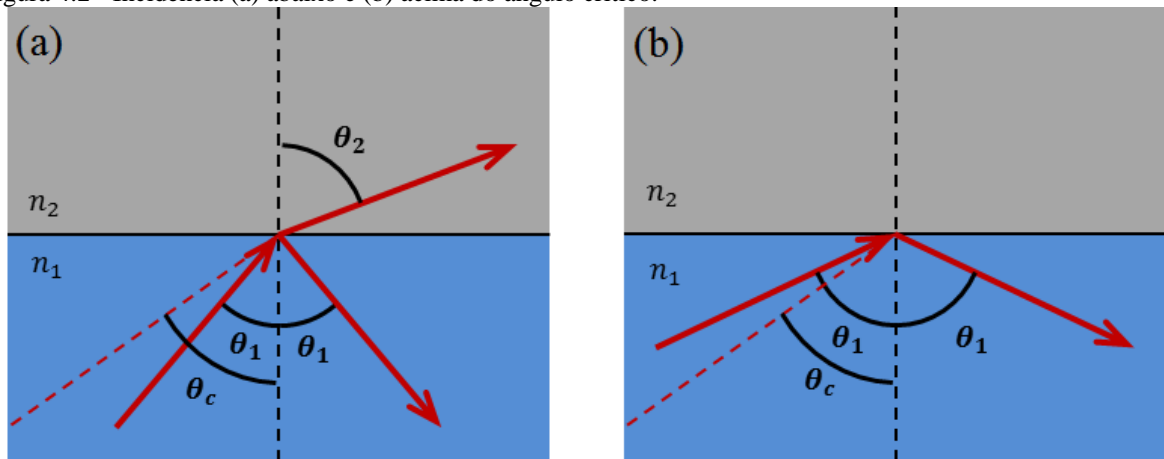
$$\frac{n_1}{n_2} \sin \theta_1 = \sin \theta_2 \quad (4.2)$$

Para valores de θ_2 reais, a função seno retorna valores no intervalo $[0,1]$. Como neste caso $n_1 > n_2$, pode ocorrer que o lado direito da eq. (4.2), assumam valores maiores que a unidade e nesse caso não há refração. No valor limite no qual $\sin \theta_2$ assume valor unitário, temos:

$$\sin \theta_1 = \frac{n_2}{n_1} \quad (4.3)$$

onde o ângulo de incidência para o qual a igualdade anterior se verifica é chamado *ângulo crítico* e será representado por θ_c . Acima do ângulo crítico toda a luz incidente é refletida e temos o fenômeno conhecido como *reflexão total interna*. As duas possibilidades estão ilustradas na figura 4.2.

Figura 4.2 - Incidência (a) abaixo e (b) acima do ângulo crítico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O formalismo proposto por Snell descreve corretamente o comportamento da luz no que se refere à trajetória descrita pelo vetor de onda associado a esta, porém, não fornece informações a respeito da intensidade dos raios refletidos, transmitidos ou refratados, tão pouco sua dependência com a polarização dos campos incidentes, logo, uma descrição mais sofisticada é necessária.

4.2 COEFICIENTES DE FRESNEL PARA MEIOS TRANSPARENTES

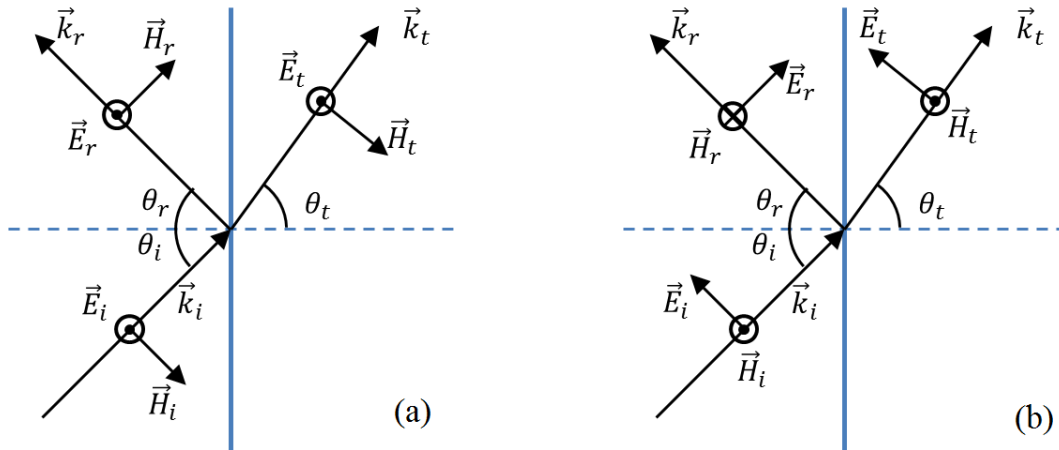
Com o desenvolvimento vivido pela óptica física no início do século XIX, parte da estrutura interna da luz começou a ser estudada e, concomitantemente, a dependência dos fenômenos de reflexão e refração com essa. Dentre os cientistas que contribuíram para o crescimento dessa área destacamos Augustin Fresnel, cuja obra, que forneceu detalhes sobre o percentual refletido e refratado para as duas componentes de polarização da luz, é de fundamental importância para a compreensão da técnica proposta nesse trabalho e será apresentada aqui em uma notação moderna.

Consideremos uma onda eletromagnética plana, com vetor de onda \vec{k} e frequência angular ω , incidindo sobre uma interface, localmente plana, entre dois meios transparentes que apresentam índices de refração n_1 e n_2 bem como as ondas refletida e transmitida associadas a ela. Doravante os índices “i”, “r” e “t” serão utilizados para discriminar as grandezas que se referem, respectivamente, aos campos incidente, refletido e transmitido.

Para esses campos, duas situações distintas devem ser consideradas, a saber, uma na qual o campo elétrico incidente é perpendicular ao plano de incidência, outra na qual é paralelo ao mesmo. Na literatura estes dois casos mencionados são também chamados de

polarização s ou transversal elétrica (TE) e polarização p ou transversal magnética (TM) respectivamente. A geometria associada às duas polarizações possíveis está representada na figura 4.3.

Figura 4.3 - Onda incidente com polarização (a) TE e (b) TM com suas respectivas ondas transmitida e refletida.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na aproximação de onda plana podemos, a partir das equações de Maxwell, obter as seguintes relações entre os campos elétrico e magnético, independente do estado de polarização, da luz incidente:

$$\vec{H}_i = \frac{1}{\mu_0 \omega} \vec{k}_i \times \vec{E}_i \quad (4.4)$$

$$\vec{H}_r = \frac{1}{\mu_0 \omega} \vec{k}_r \times \vec{E}_r \quad (4.5)$$

$$\vec{H}_t = \frac{1}{\mu_0 \omega} \vec{k}_t \times \vec{E}_t \quad (4.6)$$

onde, por admitirmos que os sistemas de interesse são não-magnéticos, aproximamos a permeabilidade magnética nos dois meios pelo seu valor no vácuo, a saber, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$.

Aplicando as condições de contorno dos campos, que impõem que as componentes tangenciais dos vetores \vec{E} e \vec{H} sejam contínuas ao cruzarmos a interface que limita os dois dielétricos, e com o auxílio da geometria apresentada na figura 4.2 (a) obtemos para a polarização TE:

$$E_i + E_r = E_t \quad (4.7)$$

$$-k_i E_i \cos \theta_i + k_r E_r \cos \theta_i = -k_t E_t \cos \theta_t \quad (4.8)$$

De maneira análoga, a polarização TM nos leva às seguintes igualdades:

$$k_i E_i + k_r E_r = k_t E_t \quad (4.9)$$

$$E_i \cos \theta_i + E_r \cos \theta_i = E_t \cos \theta_t \quad (4.10)$$

onde denotamos $E = |\vec{E}|$ e $k = |\vec{k}|$.

Tendo em mãos estas equações, definimos os coeficientes de reflexão como a razão entre as amplitudes dos campos elétricos incidente e refletido, para cada estado de polarização, como segue:

$$r_s = \left[\frac{E_r}{E_i} \right]_s = \frac{\cos \theta_i - n \cos \theta_t}{\cos \theta_i + n \cos \theta_t} \quad (4.11)$$

$$r_p = \left[\frac{E_r}{E_i} \right]_p = \frac{-n \cos \theta_i + \cos \theta_t}{n \cos \theta_i + \cos \theta_t} \quad (4.12)$$

em que $n = n_2/n_1$ é o índice de refração relativo e $n_j = c k_j/\omega$ é o índice de refração absoluto do j -ésimo meio.

De maneira análoga, podemos definir os coeficientes de transmissão a partir das amplitudes transmitidas:

$$t_s = \left[\frac{E_t}{E_i} \right]_s = \frac{2 \cos \theta_i}{\cos \theta_i + n \cos \theta_t} \quad (4.13)$$

$$t_p = \left[\frac{E_t}{E_i} \right]_p = \frac{2 \cos \theta_i}{n \cos \theta_i + \cos \theta_t} \quad (4.14)$$

Uma maneira mais conveniente de representar r_s e r_p , para a análise proposta neste trabalho, consiste em eliminar a dependência explícita com o ângulo de refração por meio da

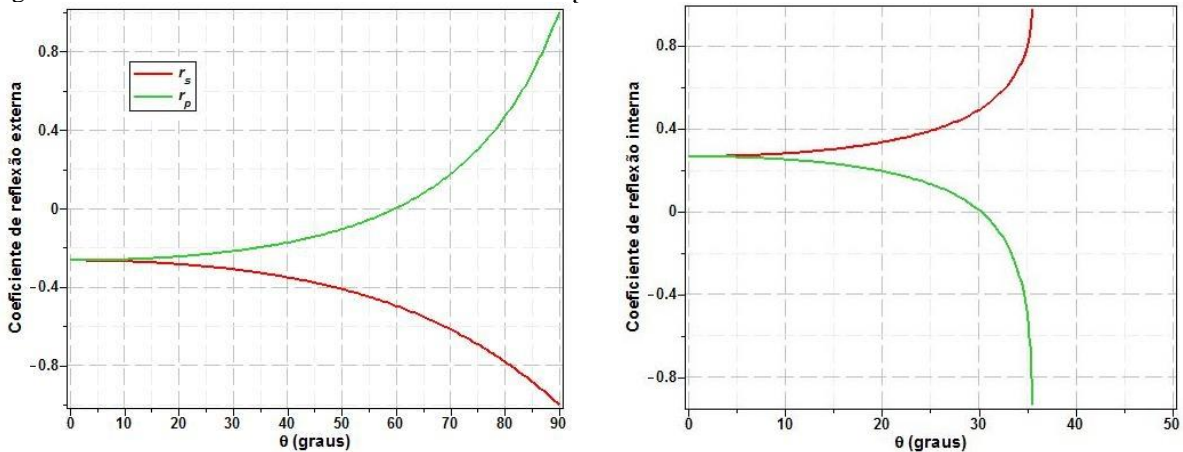
aplicação da lei de Snell. Assim, é possível denotar os coeficientes de reflexão da seguinte maneira:

$$r_s = \frac{\cos\theta_i - \sqrt{n^2 - \text{sen}^2\theta_i}}{\cos\theta_i + \sqrt{n^2 - \text{sen}^2\theta_i}} \quad (4.15)$$

$$r_p = \frac{-n^2\cos\theta_i + \sqrt{n^2 - \text{sen}^2\theta_i}}{n^2\cos\theta_i + \sqrt{n^2 - \text{sen}^2\theta_i}} \quad (4.16)$$

Essas quatro grandezas definidas nas eq. (4.11) a (4.14) são conhecidas na literatura como coeficientes de Fresnel e, como é possível notar nas figuras 4.4 (a) e (b), obtidas por meio das eq. (4.15) e (4.16), apresentam comportamentos diferentes para os possíveis estados de polarização da luz incidente.

Figura 4.4 - Coeficientes de reflexão externa e interna para uma interface SF10/ar.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como citado anteriormente, a Lei de Snell prevê a existência da reflexão total interna para $\sin\theta_c = n$. Substituindo a eq. (4.3) nas eqs. (4.15) e (4.16) obtemos:

$$r_s = \frac{\cos\theta_i - \sqrt{n^2 - n^2}}{\cos\theta_i + \sqrt{n^2 - n^2}} = 1 \quad (4.17)$$

$$r_p = \frac{-n^2\cos\theta_i + \sqrt{n^2 - n^2}}{n^2\cos\theta_i + \sqrt{n^2 - n^2}} = -1 \quad (4.18)$$

o sinal negativo em r_s significa que o campo elétrico ganha uma fase de π , fato que ocorre acima do ângulo Brewster.

É importante notar que, apesar de ser totalmente refletida para $\theta > \theta_C$, a luz penetra no meio menos refringente, de fato, para uma onda plana temos:

$$E_t = E_{0t} \exp[i(\vec{k}_t \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad (4.19)$$

da figura 4.3 podemos escrever:

$$E_t = \exp\left[i\left(xk_0n_1 \sin \theta_i + yk_0n_1\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta_i} - \omega t\right)\right] \quad (4.20)$$

como acima do ângulo crítico $\sin \theta_i > n$ o radicando presente no argumento da exponencial acima é um número imaginário puro, dessa forma podemos escrever:

$$E_t = \exp\left[i\left(xk_0n_1 \sin \theta_i + yk_0n_1i\sqrt{\sin^2 \theta - n^2} - \omega t\right)\right] \quad (4.21)$$

simplificando temos:

$$E_t = \exp(-\alpha y) \exp[i(xk_0n_1 \sin \theta_i - \omega t)] \quad (4.22)$$

onde definimos $\alpha = k_0n_1\sqrt{\sin^2 \theta_i - n^2}$. Vale observar que a onda se propaga na direção paralela à interface, no entanto, na direção perpendicular o campo decai exponencialmente com o fator α , que depende do comprimento de onda da luz. A existência desse campo evanescente é crucial para as técnicas baseadas no ângulo crítico, pois, esse atua como “ponta de prova” ao interagir com as amostras.

Acima do ângulo crítico os coeficientes de Fresnel podem ser representados da seguinte forma:

$$r_s = \frac{\cos \theta - i\sqrt{\sin^2 \theta - n^2}}{\cos \theta + i\sqrt{\sin^2 \theta - n^2}} = \frac{ae^{-i\alpha}}{ae^{i\alpha}} = e^{-i\delta_s} \quad (4.23)$$

$$r_p = \frac{-n^2 \cos \theta + i \sqrt{\sin^2 \theta - n^2}}{n^2 \cos \theta + i \sqrt{\sin^2 \theta - n^2}} = -\frac{be^{-i\beta}}{be^{i\beta}} = -e^{-i\delta_p} \quad (4.24)$$

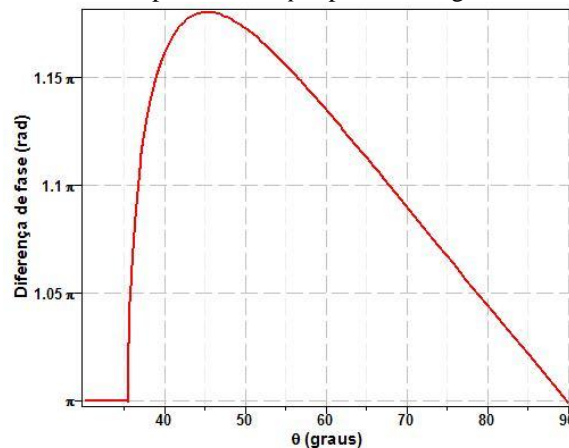
em que $\delta_s = 2\alpha = \text{Arg}[r_s]$ e $\delta_p = 2\beta = \text{Arg}[r_p]$. A partir da eq.(4.23) não mais será utilizado o índice ‘i’ para o ângulo de incidência, pois não mais serão necessárias estas identificações, além disso, evitamos qualquer tipo de confusão envolvendo este índice e a unidade imaginária também representada por ‘i’.

As equações (4.24) e (4.25) nos permitem obter uma relação para a diferença de fase entre as ondas *s* e *p* como segue:

$$\delta = 2 \tan^{-1} \left(\frac{\cos \theta \sqrt{\sin^2 \theta - n^2}}{\sin^2 \theta} \right) \quad (4.25)$$

com $\delta = \delta_s - \delta_p$. A figura 4.5 mostra a diferença de fase δ como função do ângulo de incidência para a reflexão total interna em uma interface vidro (SF10) ($n_1 = 1,7213$) / ar ($n_2 = 1,000$), cujo ângulo crítico é $\theta_c = 35,52^\circ$, a partir do ângulo de Brewster ($\theta_B = 30,16^\circ$).

Figura 4.5 - Diferença de fase entre as componentes *s* e *p* a partir do ângulo de Brewster.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da derivada da equação (4.25), podemos obter uma expressão para o máximo global da diferença de fase entre as duas componentes como segue:

$$\delta_{max} = 2 \tan^{-1} \left(\frac{1 - n^2}{2n} \right) \quad (4.26)$$

vale notar que esse máximo depende apenas do índice de refração relativo e pode ser empregado, por exemplo, na construção de polarizadores por reflexão.

4.3 COEFICIENTES DE FRESNEL PARA MEIOS ABSORVEDORES

O tratamento desenvolvido até este ponto é válido para meios transparentes. Para o caso em que o meio analisado é dispersivo/absorvedor, o índice de refração passa a ser um escalar complexo, estando sua parte imaginária relacionada com a absorção do meio em questão.

Seguindo o desenvolvimento proposto em (70), os coeficientes de reflexão ficam:

$$r_s = \frac{\cos \theta - (u + iv)}{\cos \theta + (u + iv)} = |r_s| e^{i\delta_s} \quad (4.27)$$

$$r_p = \frac{-N^2 \cos \theta + (u + iv)}{N^2 \cos \theta + (u + iv)} = |r_p| e^{i\delta_p} \quad (4.28)$$

onde u e v são definidos por:

$$u^2 = \frac{1}{2} \left[(n^2 - \kappa^2 - \text{sen}^2(\theta)) + \sqrt{(n^2 - \kappa^2 - \text{sen}^2(\theta))^2 + 4n^2\kappa^2} \right] \quad (4.29)$$

$$v^2 = \frac{1}{2} \left[-(n^2 - \kappa^2 - \text{sen}^2(\theta)) + \sqrt{(n^2 - \kappa^2 - \text{sen}^2(\theta))^2 + 4n^2\kappa^2} \right] \quad (4.30)$$

e $N = n + i\kappa$ é o índice de refração complexo do referido meio túrbido.

Além disso, a penetração em meios dispersivos/absorvedores apresenta forte dependência angular, que pode ser expressa ao notarmos que a parte imaginária do índice de refração complexo pode ser escrito como função do ângulo de incidência. Matematicamente temos:

$$\kappa(\theta) = \kappa \left[4\pi \sqrt{\frac{(M - L)}{2}} \right]^{-1} \quad (4.31)$$

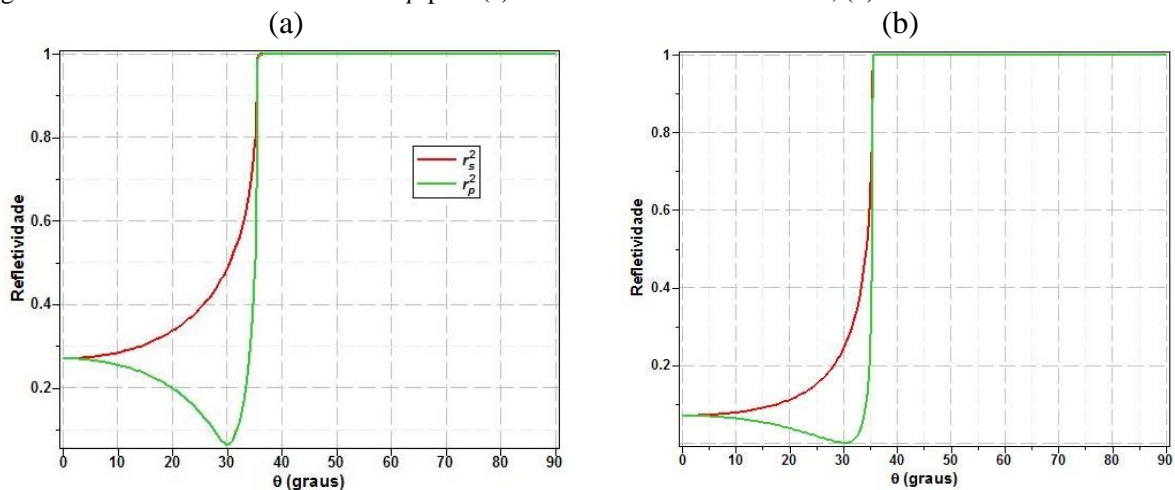
onde M e L são definidos por:

$$L = n^2 - \kappa^2 - \text{sen}^2(\theta) \quad (4.32)$$

$$M^2 = |N|^2 - 2L\text{sen}^2(\theta) - \text{sen}^4(\theta) \quad (4.33)$$

Na figura 4.6 podemos comparar a diferença entre o comportamento entre os meios transparentes e absorvedores no que se refere à refletividade.

Figura 4.6 - Refletividade das ondas s e p para (a) $n = 0.581$ e $\kappa = 1.25 \cdot 10^{-4}$; (b) $n = 0.581$ e $\kappa = 0$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Vale observar na figura anterior que as amplitudes refletidas, para ambas as componentes de polarização, são maiores no caso de meios absorvedores. Inclusive no ângulo de Brewster, onde a refletividade nula não é mais observada para a componente paralela ao plano de incidência.

4.4 INTERFERÊNCIA ENTRE AS COMPONENTES S E P DE UMA ONDA ELETROMAGNÉTICA

Até a presente seção, foram apresentados aspectos gerais da teoria que descreve o comportamento das ondas eletromagnéticas perante o fenômeno da reflexão. Vamos agora discutir como tiramos vantagem dessas propriedades para realizar medidas da variação do índice de refração, expressas, neste trabalho, em termos da variação da umidade relativa ou da pressão ambiente.

Consideremos um feixe de luz monocromática polarizada a 45° com relação à normal ao plano de incidência, de modo que ambas as suas componentes possuam a mesma amplitude e a mesma fase, incidindo sobre uma interface plana entre dois meios dielétricos transparentes lineares, isotrópicos e homogêneos. Nessa situação, conforme discutido, toda a informação sobre as amplitudes e fases das componentes dessa onda estão contidos nos coeficientes de Fresnel, por isso, vamos tomar os campos refletidos como:

$$\vec{E}_p = \vec{E}_{0p} |r_p| e^{i\varphi_p} \quad (4.34)$$

$$\vec{E}_s = \vec{E}_{0s} |r_s| e^{i\varphi_s} \quad (4.35)$$

onde $|\vec{E}_{0s}| = |\vec{E}_{0p}| = \sqrt{2} E_0$.

Vamos agora projetar essas ondas numa direção tal que as componentes de \vec{E}_{0s} e \vec{E}_{0p} nessa direção tenham a mesma amplitude, ou seja, a 45° da normal ao plano de incidência. A amplitude do campo resultante fica:

$$E = E_0 (|r_p| e^{i\varphi_p} + |r_s| e^{i\varphi_s}) \quad (4.36)$$

onde o caráter vetorial foi desprezado, pois, os campos estão sobre uma única direção.

Com isso, a intensidade do padrão de interferência é dada por:

$$I = I_0 (|r_p|^2 + |r_s|^2 + 2|r_p||r_s| \cos \varphi) \quad (4.37)$$

onde

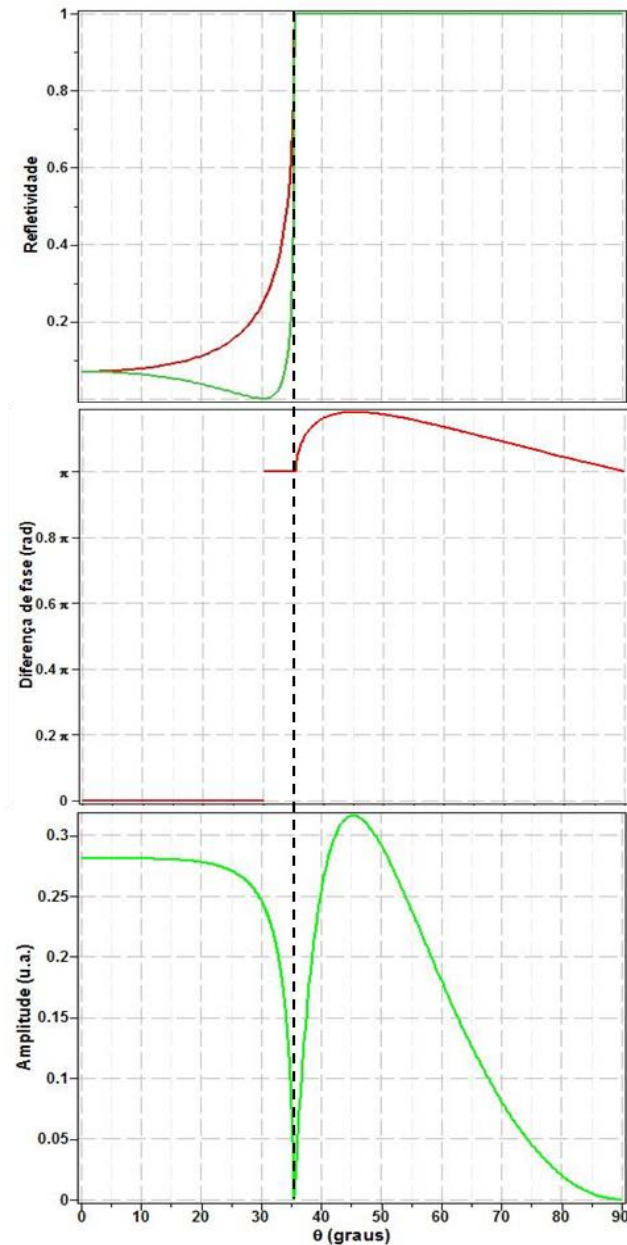
$$\varphi = \varphi_s - \varphi_p = \begin{cases} 0 & \text{caso } \theta \leq \theta_B \\ \pi & \text{caso } \theta_B < \theta < \theta_c \\ \pi + \delta & \text{caso } \theta \geq \theta_c \end{cases} \quad (4.38)$$

em que δ é dado pela eq. (4.25).

Na figura 4.7 representamos o perfil de intensidade para todos os possíveis ângulos de incidência e associamos com as amplitudes e diferença de fase entre as componentes de

polarização s e p de modo a facilitar a visualização do comportamento desses três objetos ao longo de todo o intervalo angular.

Figura 4.7 – De cima para baixo: A refletividade para as componentes s e p , a diferença de fase entre essas componentes e o perfil de intensidade resultante da interferência dessas duas ondas para todo o intervalo angular. A linha tracejada é um guia para os olhos.

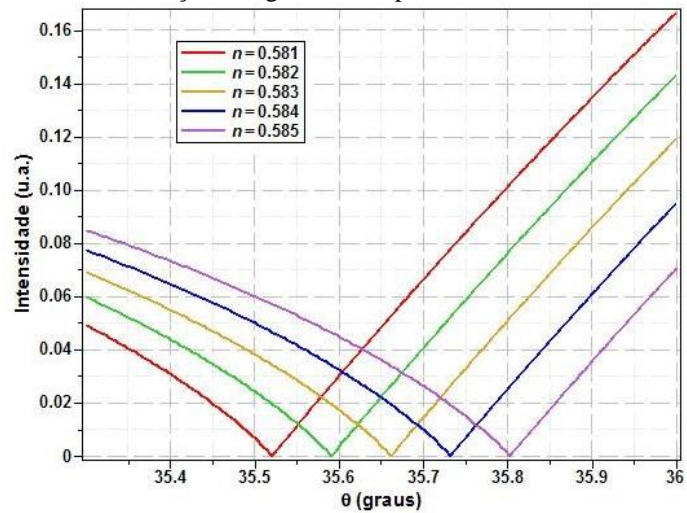


Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível notar que no ângulo crítico a intensidade do padrão de interferência vai a zero, isso ocorre, pois, no limite em que nos aproximamos de θ_c as componentes paralela e perpendicular ao plano de incidência apresentam mesma amplitude mas com defasagem de π se cancelando exatamente. Acima de θ_c , apesar de possuírem a mesma amplitude, a diferença

de fase adicional produzida pela reflexão total interna faz com que a intensidade volte a crescer. Apresentamos na figura 4.8 como a posição do ângulo crítico, para um sistema vidro/substrato, varia à medida que o índice de refração do substrato é alterado de $n_2 = 1,0011$ até $n_2 = 1,0080$ em passos de $\Delta n_2 = 0,0017$.

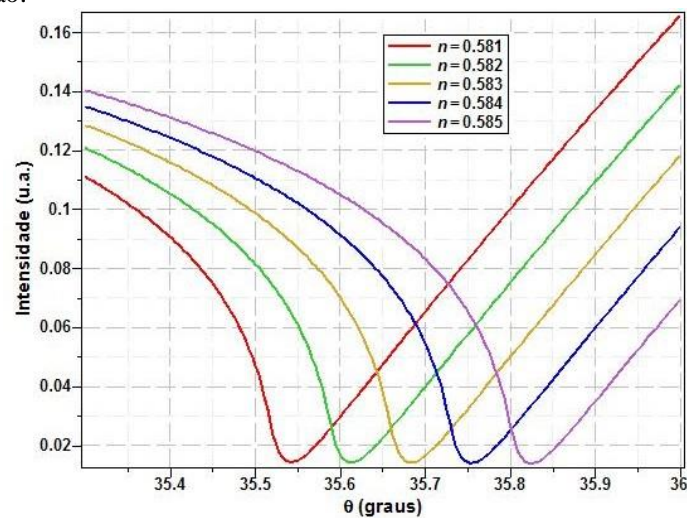
Figura 4.8 - Perfil de intensidade na vizinhança do ângulo crítico para diversos valores de índice de refração.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Um comportamento semelhante é observado para meios absorvedores, conforme ilustrado na figura 4.9, porém com o mínimo de intensidade menos agudo.

Figura 4.9 - Perfil de intensidade na vizinhança do ângulo crítico para $\kappa = 1,25 \cdot 10^{-4}$ e diversos valores de índice de refração.



Fonte: Elaborado pelo autor.

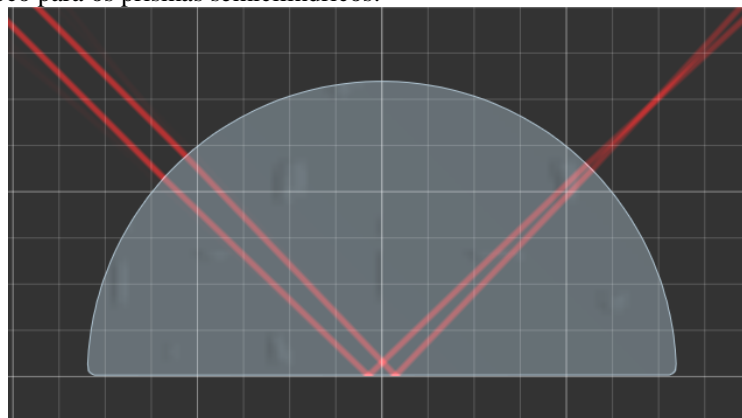
5 SEÇÃO EXPERIMENTAL

Nesta seção demonstraremos os materiais e métodos utilizados para a realização das medidas de umidade relativa e pressão de um gás. Para isso, explicaremos como interferir as duas componentes de um único campo eletromagnético, bem como, o princípio do sistema de aquisição dos dados expondo, ao final, as montagens experimentais para a realização dos experimentos.

5.1 MÉTODO EXPERIMENTAL

Em todos os experimentos foram utilizados prismas semicilíndricos fabricados com vidro tipo *flint*, mais especificamente o SF10 do catálogo da Schott, (71) com índice de refração em torno de 1,7213 ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) e, como fonte de luz, a linha vermelha de um laser de HeNe ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$). A superfície curva da face de entrada, que atua como uma lente, tem o papel de gerar uma gama de ângulos, que para o laser utilizado é de aproximadamente 2° , em torno de um valor definido pela posição central do laser. Na Figura 5.1, obtida a partir de um programa educacional gratuito, (72) notamos o efeito supramencionado, bem como a posição focal do sistema.

Figura 5.1 - Posição do foco para os prismas semicilíndricos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Fizemos com que o laser atravessasse um polarizador cujo eixo de transmissão estava inclinado a 45° , condição na qual as componentes paralela e perpendicular ao plano de incidência ficam com mesma amplitude. Em seguida a radiação incidia, no ângulo crítico, sobre o prisma semicilíndrico e, após refletir na base do mesmo, passava por um analisador de

onde a porção de luz transmitida era coletada por um sistema de aquisição e tratamento de dados.

5.2 SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

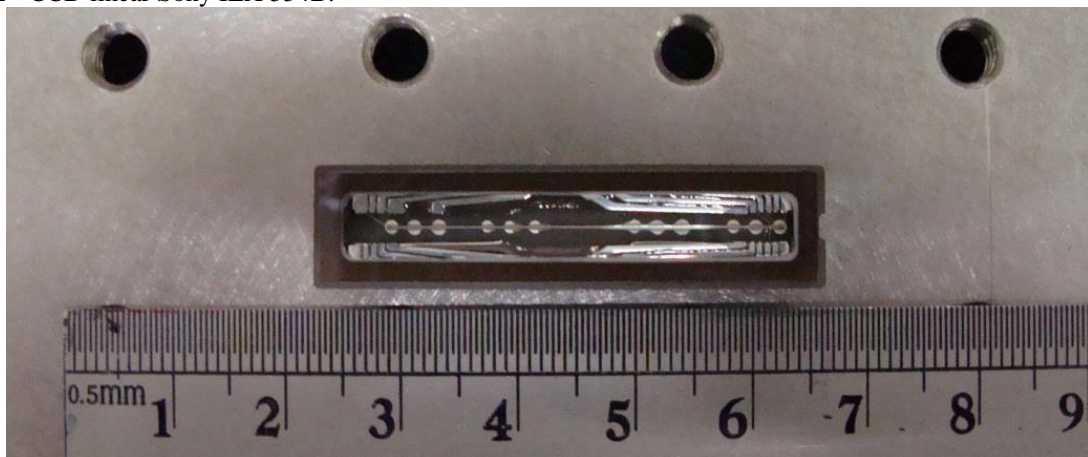
O princípio básico do sistema de aquisição consiste em acompanhar a variação da posição do mínimo do perfil de intensidade em função da variação do índice de refração da amostra. Os equipamentos utilizados, descritos em detalhe nas subseções seguintes, para aquisição e tratamento dos dados durante todo o trabalho consistiram de um sensor CCD (*Charge-Coupled Device*) linear acoplado a um computador e de um programa de aquisição e tratamento de dados, desenvolvido em plataforma LabVIEW®.

5.2.1 *Charge-coupled device (CCD)*

Os dispositivos de carga acoplada são amplamente utilizados nas mais diversas áreas devido, principalmente, à alta sensibilidade e alta linearidade. (73)

Para a aquisição das imagens usamos um sensor CCD linear comercial de baixo custo, o Sony ILX 554B de 2048 pixels, (74) que pode ser visto na Figura 5.2. O sensor CCD é um vetor de elementos sensíveis à luz que convertem fótons incidentes em cargas elétricas numa interface semiconductor-óxido. As cargas elétricas acumuladas, cuja quantidade é dependente da intensidade da luz incidente em cada pixel do CCD, são transferidas para um circuito que permite sua leitura e manipulação.

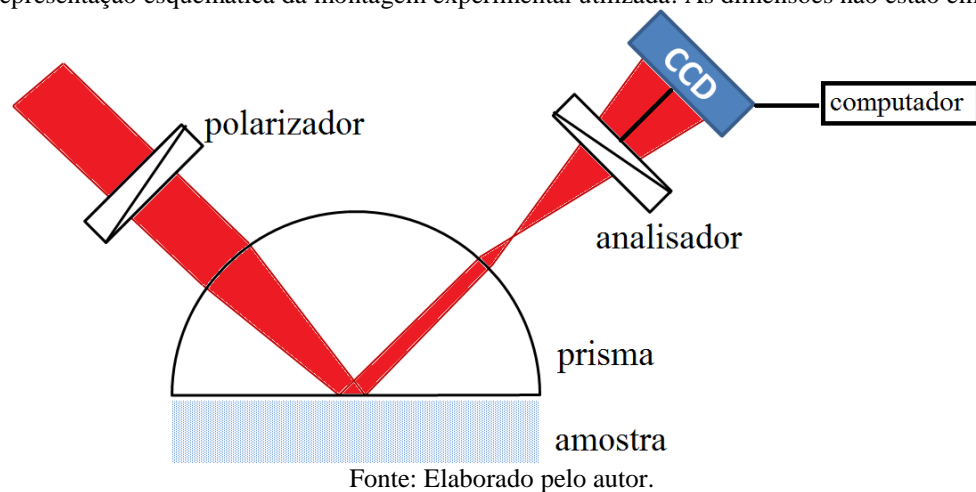
Figura 5.2 - CCD linear Sony ILX 554B.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos experimentos realizados nesse projeto o CCD estava posicionado a cerca de 10 cm da base do prisma, o que correspondeu, conforme será visto na apresentação dos resultados, a uma variação da ordem de uma dezena de pixels. Considerando as dimensões de cada pixel, (74) podemos aproximar os arcos de circunferência, descritos pelas posições ocupadas pelo mínimo de intensidade, por segmentos de reta, o que torna direta a leitura dos dados. A figura 5.3 ilustra esquematicamente o *setup* experimental básico utilizado nos experimentos.

Figura 5.3 - Representação esquemática da montagem experimental utilizada. As dimensões não estão em escala.

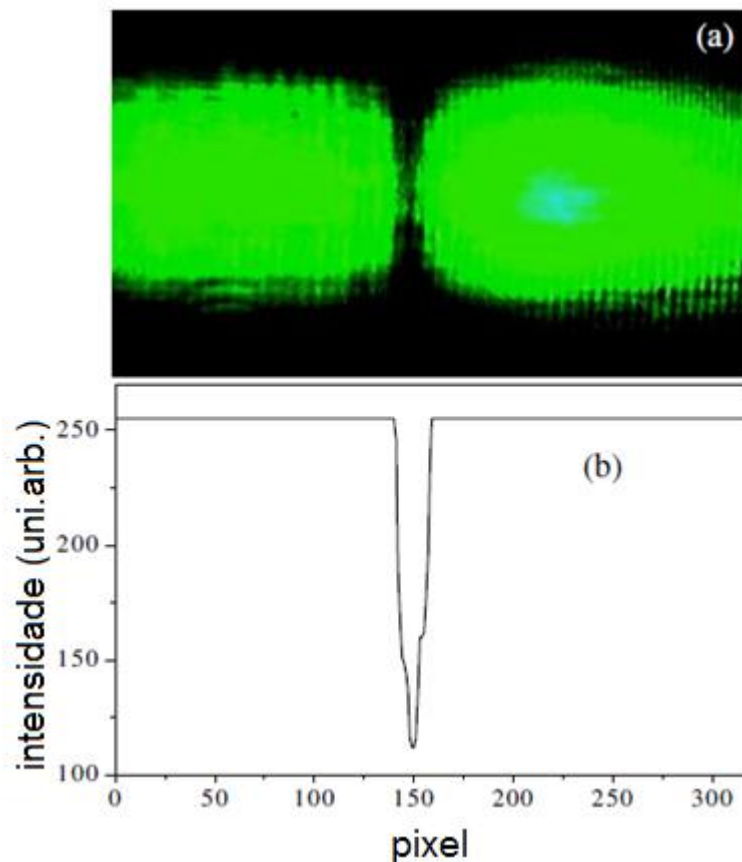


5.2.2 Programa de aquisição e tratamento dos dados

A informação coletada pelo CCD foi analisada por meio de um programa de aquisição e tratamento de dados desenvolvido utilizando a plataforma LabVIEW[®]. O LabVIEW[®] é um ambiente de programação gráfica largamente utilizada no desenvolvimento de sistemas de automação, controle, testes e medidas, tanto no meio acadêmico quanto no industrial e se destaca pela enorme quantidade de *drivers* disponíveis para sistemas de controle e medição.

O programa desenvolvido capta o valor de intensidade da luz para cada elemento do vetor que compõe o CCD. No caso do sensor utilizado nesse projeto, trata-se de um vetor de 2048 elementos fotossensíveis, onde cada um desses representa um pixel. Na figura 5.4 exemplificamos um perfil de intensidade gerado a partir de um sinal luminoso característico:

Figura 5.4 - Perfil de intensidade gerado pelo programa (b) a partir de um sinal luminoso (a). A escala vertical foi ajustada à região de interesse.



Fonte: Adaptado de ZILIO (10).

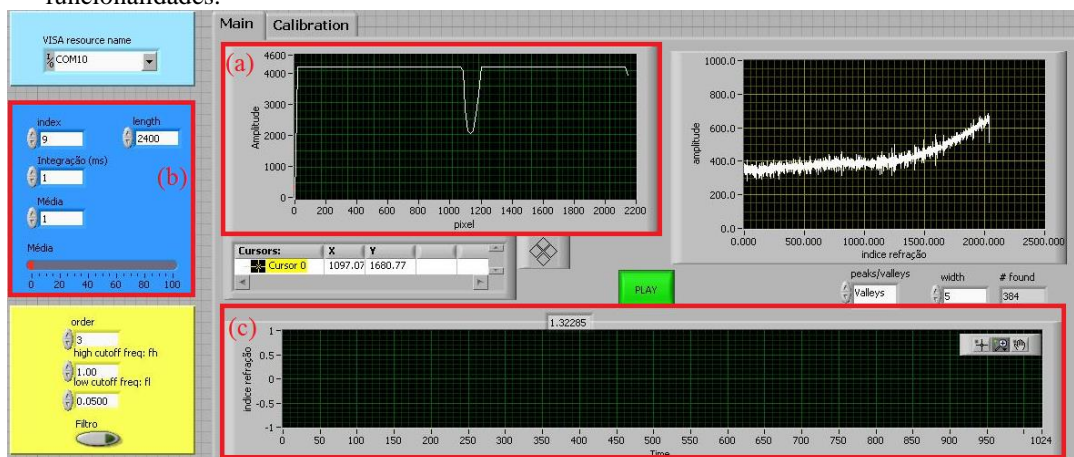
Vale ressaltar que a parte superior da imagem acima foi obtida com outro dispositivo (uma *webcam*) e foi utilizado apenas para ilustrar o funcionamento do programa. Além disso, observamos que a posição do feixe com relação à CCD pode alterar a curva gerada pelo programa, uma vez que o feixe não é perfeitamente simétrico e a CCD captura apenas uma linha desse. É possível notar que o perfil de intensidade está saturado, isso permite uma melhor definição do mínimo de intensidade.

A partir desse gráfico de intensidade por pixel, o programa calcula a posição do mínimo usando interpolação polinomial. A interpolação polinomial é utilizada devido à necessidade de se obter um valor intermediário que não consta nos dados experimentais por causa da largura dos pixels. Com isso é possível obter valores fracionários para as posições dos mínimos.

Relacionando os valores de mínimos com o tempo, medido a partir do *clock* do processador, o programa obtém um acompanhamento dinâmico, que possibilita o monitoramento em tempo real da modificação do índice de refração da amostra em função do

estímulo externo. Na figura abaixo apresentamos a interface do programa utilizado onde destacamos suas principais funcionalidades:

Figura 5.5 - Painel do programa de aquisição e tratamento de dados com destaque para suas principais funcionalidades.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os itens destacados na figura 5.5 são: (a) gráfico da intensidade em função da posição do pixel na CCD; (b) painel de controle que permite alterar a região da CCD a ser representada no gráfico (a), do tempo de integração e do número de pontos utilizados para calcular uma média das últimas posições ocupadas pelo mínimo de intensidade calculado; (c) gráfico da posição ocupada pelo mínimo em função do tempo, determinado em segundos.

5.3 MONTAGENS EXPERIMENTAIS

Descrevemos abaixo as montagens experimentais usadas para a realização dos experimentos que envolviam a variação da umidade relativa, enquanto a pressão do ar foi mantida nas condições ambientais. Em seguida, é descrita a condição oposta, na qual a umidade ambiente é mantida constante e a pressão é submetida a variações.

Usamos como referência nos experimentos de umidade relativa medidores comerciais da Instrutherm[®].

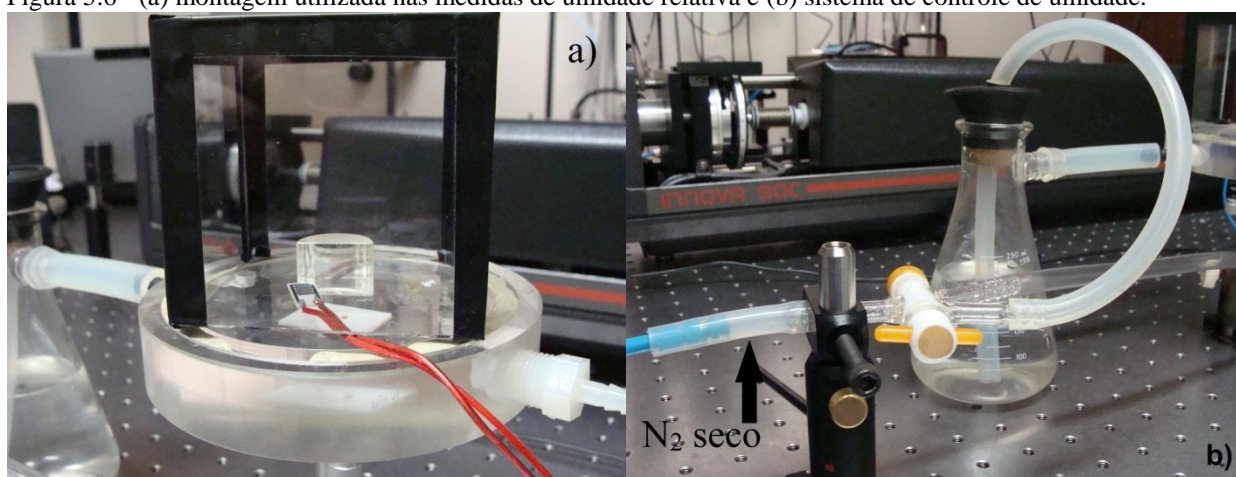
5.3.1 Umidade relativa

O sistema de controle de umidade consistia de uma cuba de vidro posicionada sobre um suporte de acrílico. Esse suporte possui um sulco, que possibilita o escoamento do ar para o exterior da cuba mantendo a pressão constante em seu interior, e duas passagens laterais,

uma delas utilizada para injetar gás N_2 seco, a outra para N_2 saturado de vapor d'água, conforme apresentado na figura 5.6 (a).

A umidade relativa do sistema foi ajustada através do controle da razão de fluxo de gás N_2 seco e N_2 úmido. Para produzir esse último, utilizamos um frasco tipo Kitassato contendo água e, por aborbulhamento, o nitrogênio seco era saturado com moléculas de H_2O , conforme ilustrado na figura 5.6 (b).

Figura 5.6 - (a) montagem utilizada nas medidas de umidade relativa e (b) sistema de controle de umidade.



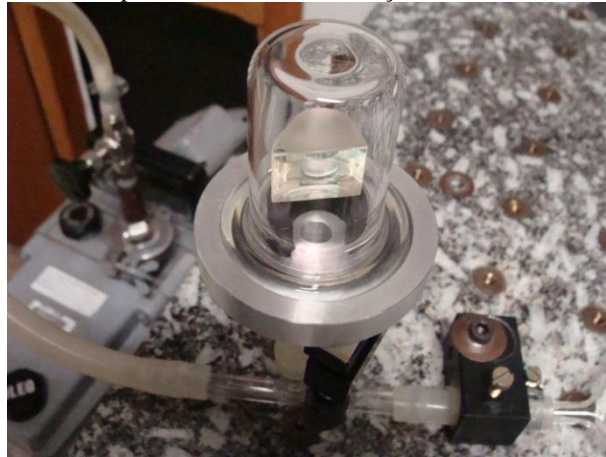
Fonte: Elaborado pelo autor.

As medidas foram realizadas de três formas: 1) saturávamos o ambiente com N_2 úmido e aos poucos retirávamos a umidade via fluxo de N_2 seco; 2) retirávamos toda a umidade do ar até os medidores acusarem valores fora de sua escala, quando então aumentávamos a umidade com o fluxo controlado de N_2 saturado e 3) direcionávamos diretamente para a base do prisma uma saída de N_2 úmido e, em intervalos de tempo constantes, alternávamos entre N_2 úmido e ar ambiente ($\sim 45\%$ U.R.).

5.3.2 Pressão

Um suporte semelhante ao usado acima, porém de aço inoxidável, foi fabricado para medidas da variação do índice de refração em função da pressão, conforme a figura 5.7.

Figura 5.7 - Suporte de aço inoxidável para as medidas de variação do índice de refração em função da pressão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O suporte, semelhante a uma flange, possui apenas uma entrada em sua parte inferior, a qual permite a criação de vácuo no sistema. Uma campânula de pirex foi utilizada para isolar o prisma e criar um ambiente onde fosse possível o controle da pressão. A vedação desse sistema foi feita por um *o-ring* de borracha colocado em um sulco existente no suporte.

Para realizar o experimento utilizamos uma bomba mecânica rotativa de palhetas, que gera um vácuo de até 0,6 mbar, equivalente a aproximadamente 6×10^{-5} atm e um medidor de pressão por diafragma, a saber, o Diavac Leybold-Heraeus, que opera entre pressão ambiente e aproximadamente 1 mbar ($\approx 10^{-3}$ atm).

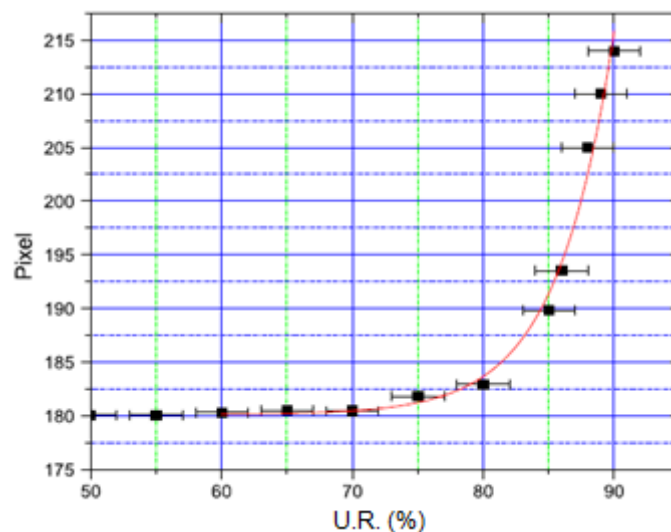
6 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nesse capítulo iremos apresentar os resultados dos experimentos realizados para verificar a eficiência da técnica. Conforme mencionado anteriormente, a fonte de luz utilizada em todos os experimentos foi a linha vermelha do laser de He-Ne, de 632,8 nm e as referências para os valores dos índices de refração do ar foram obtidas a partir da equação de Ciddor- Edlén. (75-76)

6.1 UMIDADE RELATIVA

Na figura 6.1 apresentamos o resultado das medições de variação do índice de refração do ar em função da umidade relativa. Conservamos a pressão ambiente constante (0,9 Bar) e a temperatura em $(22,0 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$.

Figura 6.1 - Resultado experimental da variação da posição do mínimo de intensidade em função da umidade relativa do ar.



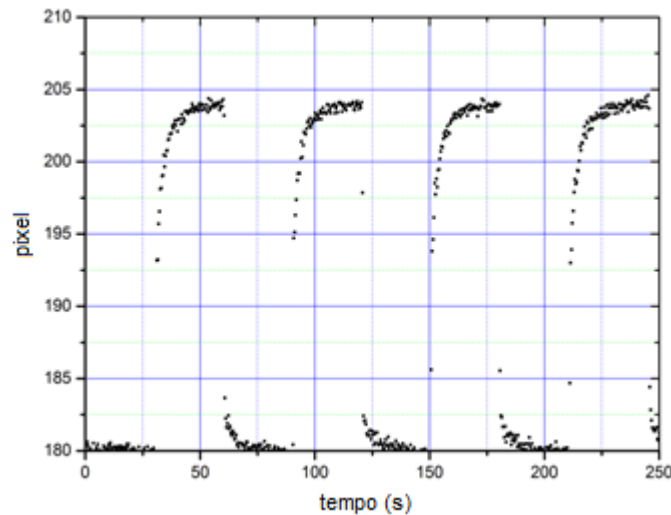
Fonte: Elaborado pelo autor.

Notamos que o dispositivo responde apenas acima de 70% de umidade relativa, tornando-o inadequado para atuar como sensor de uso geral. Entretanto, esse ainda pode ser útil na determinação do ponto de orvalho (*dewpoint*). A resposta acima de 70% pode ser entendida como consequência da adsorção gradual de moléculas de água na superfície do prisma. (77) Em um substrato de óxido de silício, segundo ASAY e KIM, (77) até cerca de 30% de umidade relativa, as moléculas de água são adsorvidas na superfície do prisma de tal modo que sua estrutura se assemelha à do gelo. De 30% até aproximadamente 60%, existe

uma camada de transição onde a organização, onde a estrutura de gelo é dominante, mas a estrutura líquida é formada gradualmente e somente acima dos 60% as moléculas adsorvidas apresentam estrutura de água líquida. Acreditamos que a dinâmica de evolução das monocamadas de água na base dos prismas utilizados explica o comportamento experimental observado na figura 6.1, na medida em que apenas começamos a obter uma resposta significativa após as estruturas de gelo terminam seu crescimento.

Apesar do intervalo limitado de resposta, o sensor é muito rápido e apresentou boa reprodutibilidade, conforme é possível notar na figura 6.2 abaixo:

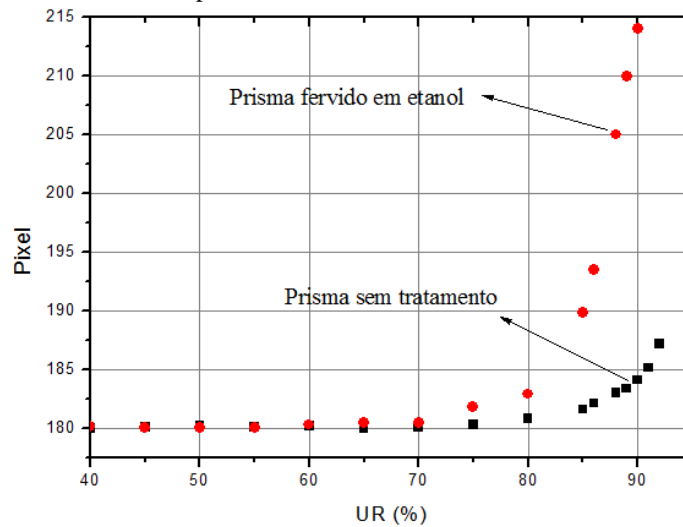
Figura 6.2 - Transiente de resposta entre 45% e 90% de umidade relativa para períodos de 60 s.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados acima foram obtidos com prismas submetidos a um tratamento de limpeza, que consistiu na fervura dos mesmos em etanol. A presença de contaminantes na superfície em contato com a amostra afeta drasticamente o desempenho do sistema, no que se refere ao deslocamento angular para uma dada variação na umidade relativa. Na figura 6.3 podemos notar a diferença entre as amplitudes de deslocamento, do mesmo prisma, antes e depois de realizado o procedimento de limpeza.

Figura 6.3 – Resultados da variação do ângulo crítico como função da umidade relativa para o prisma fervido em etanol e sem tratamento de limpeza.



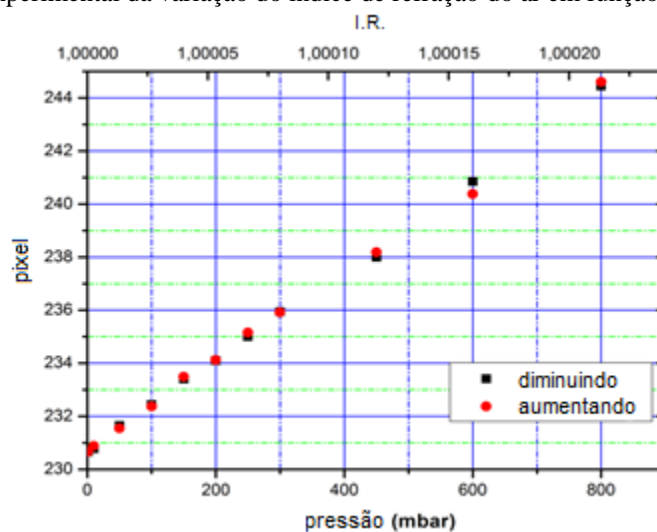
Fonte: Elaborado pelo autor.

O acúmulo de agentes contaminantes na superfície do prisma afeta o mecanismo de adsorção da água. Aspectos importantes como a distância entre a água adsorvida e a base do prisma, a estrutura de organização das moléculas na superfície da camada de impurezas e a quantidade de água adsorvida são alterados de maneira não controlada e não reprodutível.

6.2 PRESSÃO

Na figura 6.4, apresentamos o resultado das medidas de variação do índice de refração do ambiente em função da pressão. A temperatura foi mantida em $(22,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ e a umidade relativa em aproximadamente zero. A abscissa inferior apresenta os valores medidos com o Diavac, enquanto a superior fornece os valores do índice de refração calculados por meio da equação de Edlén modificada. (75)

Figura 6.4 - Resultado experimental da variação do índice de refração do ar em função da pressão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No gráfico acima, as barras de erro são menores que os símbolos utilizados nos pontos experimentais, uma vez que o refratômetro apresentado nesse trabalho possui precisão de 10^{-5} em unidades de índice de refração (estimado a partir das flutuações na posição do mínimo de intensidade e da equação de Edlén), o que permite medir diferenças da ordem de 1 mbar. Podemos ver dessa figura que não existe histerese, ou seja, o pixel medido quando a pressão aumenta é o mesmo que o obtido quando ela diminui. O intervalo de operação do nosso aparelho é de particular interesse da indústria, principalmente para a alimentícia. Assim, baseado no desempenho na medição de vácuo apresentado nesse trabalho, o dispositivo proposto pode ser competir com outros instrumentos comerciais, como os medidores de membrana, os bourdons e os manômetros de tubo em “U”.

7 PROPOSTA DE TRABALHO FUTURO

Como discutido nas seções anteriores, o método utilizado para realizar medições da umidade relativa ambiente não apresentou sensibilidade para valores inferiores a 60%, portanto, não seria uma boa alternativa como sensor de uso geral. Desse modo, para a continuidade do projeto, propomos alguns objetos de estudo que são discutidos em seguida. Outro indicador, tão importante quanto a umidade relativa, que pode ser estudado com a técnica descrita nesse trabalho é o ponto de orvalho (*dewpoint*). O ponto de orvalho pode ser definido como a temperatura que o ar deve ter de modo que ocorra a saturação de vapor de água. A temperatura do ponto de orvalho é obtida admitindo que tanto a pressão quanto a quantidade de água são mantidos constantes. A partir da fórmula de Magnus: (78)

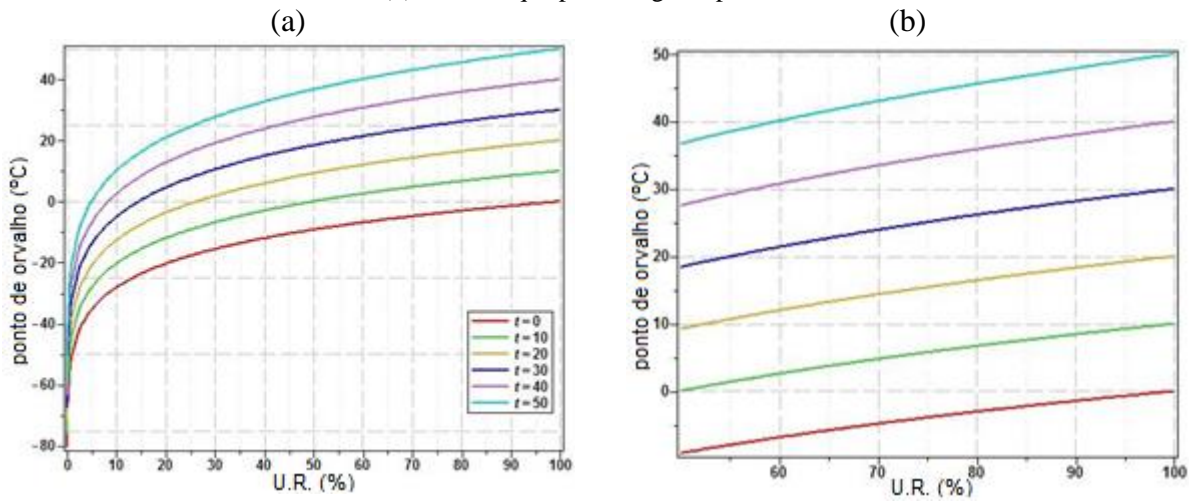
$$P_s = C \exp\left(\frac{A T}{B + T}\right) \quad (7.1)$$

onde $A = 17,625$, $B = 243,04 \text{ }^\circ\text{C}$ e $C = 610,94 \text{ Pa}$ são constantes, e da definição usual de umidade relativa, podemos obter uma expressão para converter umidade relativa em temperatura do ponto de orvalho:

$$T_d = \frac{B \left[\ln\left(\frac{RH}{100}\right) + \frac{A T}{B + T} \right]}{A - \ln\left(\frac{RH}{100}\right) - \frac{A T}{B + T}} \quad (7.2)$$

A eq. (7.2) retorna valores confiáveis de T_d para T (temperatura do ar) no intervalo de $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Na figura 7.1 apresentamos as curvas teóricas que representam a relação entre temperatura, umidade e ponto de orvalho.

Figura 7.1 – Relação entre umidade e ponto de orvalho para alguns valores de temperatura: (a) em todo o intervalo de umidade, e (b) em destaque para a região aproximadamente linear.



Fonte: Elaborado pelo autor.

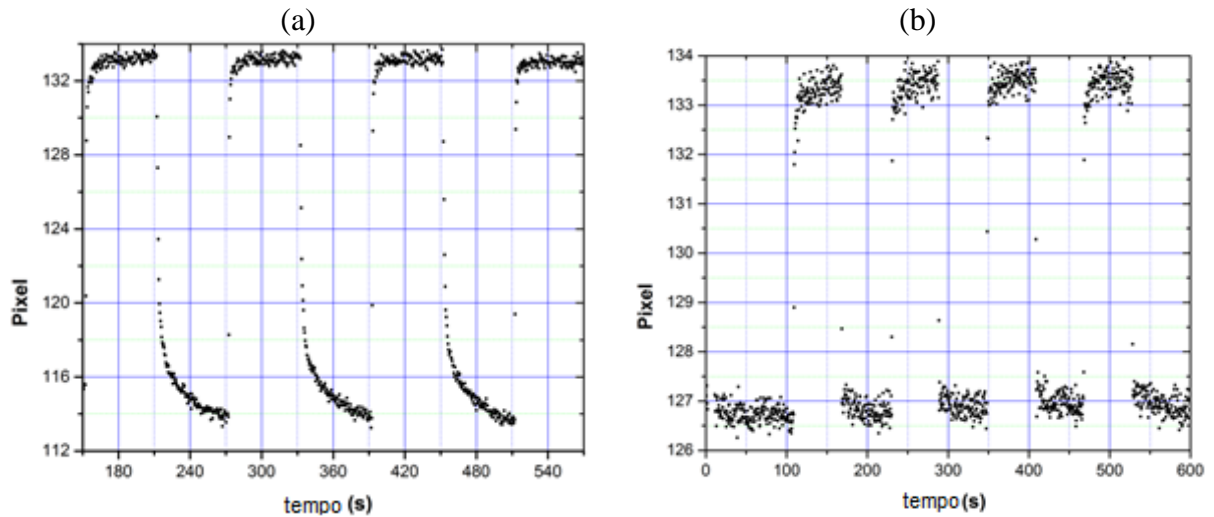
É interessante notar que na região onde o dispositivo proposto nesse trabalho apresenta uma boa sensibilidade, a relação entre umidade relativa e ponto de orvalho é aproximadamente linear, o que possibilitaria medidas diretas deste, porém, numa região muito limitada. Seria necessária uma nova configuração para melhorar o desempenho do sistema, o que pode ser realizado com o uso de um sistema de controle de temperatura. De maneira análoga ao método utilizado nos higrômetros ópticos, poderíamos reduzir a temperatura do prisma, utilizando resfriadores termoelétricos por exemplo, e observar os efeitos da saturação no perfil refletido pela sua base. Esperamos que ao atingir o ponto de orvalho, a tira escura presente no perfil refletido desapareça devido ao acúmulo de água na base do prisma, pois o ângulo crítico da interface SF10/água está fora do intervalo angular produzido pelo laser. Destacamos que nesse caso não é necessário nenhum tipo de calibração prévia, pois, o ponto de orvalho é uma grandeza absoluta. Caso esse método apresente bons resultados poderia se tornar uma alternativa mais barata aos higrômetros comerciais.

Outra proposta interessante seria avaliar o efeito de um filme fino depositado na base do prisma. Apesar do grande chamariz do método proposto nesse trabalho ser a ausência de um filme, pode ser produtivo explorar as diferenças na sensibilidade, no tempo de resposta, na histerese e no custo, acarretadas pela sua utilização.

Para verificar a resposta do filme quando submetido a variações rápidas na umidade, direcionamos duas saídas, uma de ar seco outra de ar saturado de vapor de água, diretamente para a sua base e alternamos entre as duas saídas em intervalos de tempo constantes. Alguns resultados preliminares foram obtidos com um filme de ZrO_2 crescidos por meio da técnica de

evaporação por feixe de elétrons (que produz filmes com alta densidade de empacotamento), e estão ilustrados na figura 7.2.

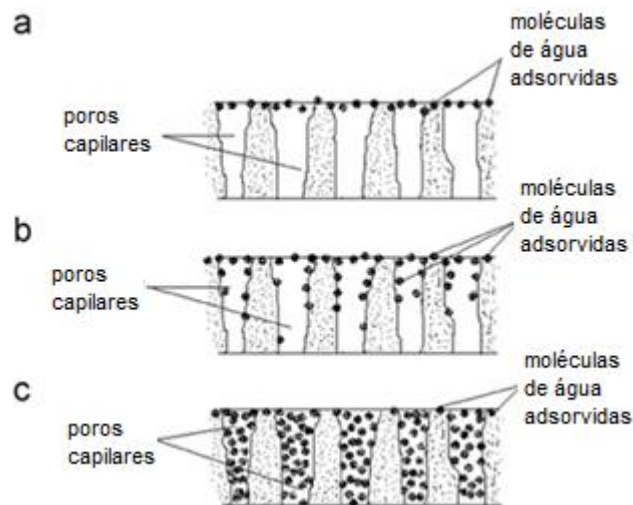
Figura 7.2 – Transiente de resposta para o filme de ZrO_2 submetido a variações periódicas de (a) 0 a 95% e (b) de 45 a 95% na umidade ambiente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura acima, a parte inferior corresponde a umidades mais baixas e a parte superior ao ambiente saturado de vapor de água ($\sim 95\%$). O que observamos na figura 7.2 (b) é que ocorre a estabilização da posição do mínimo de intensidade quando a umidade atinge cerca de 45%, porém, o mesmo não ocorre para a situação mostrada na figura 7.2 (a), onde tentamos retirar completamente a umidade do ambiente. Para entender esse fato, podemos considerar as situações ilustradas na figura 7.3. (79)

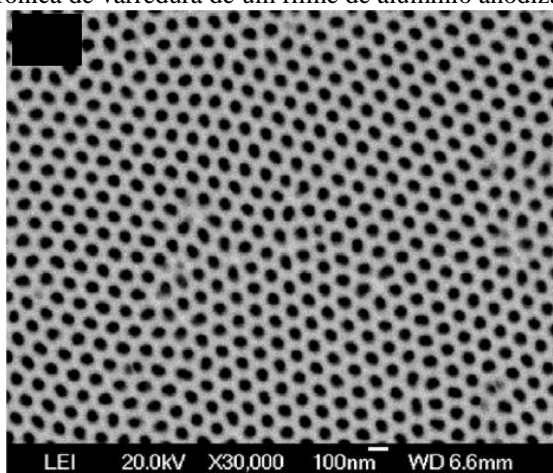
Figura 7.3 – Adsorção superficial (baixa umidade), (b) adsorção nas paredes dos capilares (umidade intermediária) e (c) condensação capilar completa (umidade elevada).



Fonte: Adaptado de YADAV, B. C.; VERMA, N.; SINGH, S (79).

Dependendo da morfologia da superfície do filme, o processo de detecção ocorre da seguinte forma: (I) inicialmente, em baixas umidades (menor que 40%), ocorre a adsorção rápida de vapor de água na superfície do filme; (II) em seguida, na região de média umidade (40% a 70%), os poros desse começam a ser preenchidos com moléculas de água que são adsorvidas nas paredes capilares; (III) e finalmente, para umidades elevadas, ocorre a condensação capilar completa da água no interior dos poros do filme. Desse modo, a estabilização mostrada na figura 7.2 (b) ocorre pelo fato de retirarmos apenas as moléculas adsorvidas na superfície, que estão fracamente presas ao filme. Fica claro que a ocorrência desses efeitos devidos à morfologia dos filmes alteram as características de sensoriamento do dispositivo apresentado. Com o intuito de minimizar esses efeitos, propomos estudar novas técnicas de deposição bem como a influência da temperatura, que pode alterar tanto as dimensões dos poros quanto a viscosidade da água, no mecanismo de detecção dos filmes. Nesse sentido, uma técnica em particular se mostrou bastante promissora, trata-se da anodização de óxido de alumínio. Submetendo uma lâmina de alumínio ao processo de anodização, é possível obter filmes com poros auto-organizados e de dimensões consideravelmente grandes (centenas de nanômetros), aumentando a área superficial para adsorção de água, o que deve melhorar a sensibilidade, e ao mesmo tempo, por se tratar de poros relativamente grandes, facilitando a saída das moléculas de água de seu interior quando a umidade ambiente é reduzida. Na figura 7.4 apresentamos uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de um filme fino obtido pela anodização de alumínio.

Figura 7.4 – Microscopia eletrônica de varredura de um filme de alumínio anodizado.



Fonte: KASHI; RAMAZANI; ABBASIAN; KHAYYATIAN (80).

Nesse caso utilizamos um filme dielétrico na execução dos experimentos, porém, outros materiais deveriam ser estudados, como por exemplo, filmes poliméricos com sítios ativos, onde poderíamos observar a ocorrência de ligações químicas. O fato de utilizarmos como “ponta de prova” um campo evanescente, que penetra apenas algumas centenas de nanômetros na amostra, torna a técnica uma ferramenta interessante para o estudo desses fenômenos que ocorrem em superfícies. É importante observar que o tratamento proposto na seção 4 deste trabalho não se aplica nos sistemas onde utilizamos filmes finos. Nas configurações onde um filme está em contato com a base do prisma, o fenômeno de interferência apresenta um papel extremamente importante no mecanismo de resposta do dispositivo. Desse modo, é necessário aplicar teorias matemáticas apropriadas no tratamento dessas novas configurações.

Finalmente vale ressaltar que a compactação do sistema é um fator muito importante e também deve ser um dos objetivos dos trabalhos a serem desenvolvidos.

8 CONCLUSÕES

Um sensor óptico de umidade e pressão, baseado na reflexão interna da luz foi apresentado nesse trabalho. Seu princípio de operação se apoia na diferença de fase adquirida pelas componentes TE e TM de uma onda eletromagnética para determinar, com precisão, a posição do ângulo crítico.

Apresentamos os fundamentos teóricos relevantes para a compreensão do método utilizado bem como dos resultados experimentais obtidos. Algumas simulações foram realizadas e, com isso, foi possível notar que as variações do índice de refração apresentavam uma relação linear com as da posição do mínimo de intensidade, que representava a posição do ângulo crítico, facilitando a interpretação dos dados.

Elaboramos duas montagens experimentais com o intuito de validar a aplicação da técnica de determinação do ângulo crítico para realizar medidas de umidade e vácuo em amostras gasosas. Para as medidas de vácuo primário, a técnica apresentou bons resultados, sendo potencialmente aplicável em processos envolvendo secagem, destilação, desgaseificação, na indústria de alimentos, lâmpadas, etc. Com efeito, destacamos a boa reprodutibilidade, a ausência de histerese e a resposta linear em todo o intervalo estudado. Ressaltamos que, apesar de fazer medidas comparáveis às realizadas por alguns sensores comerciais, a viabilidade comercial do nosso dispositivo ainda não é clara, pois, não temos conhecimento do custo de produção do mesmo.

Por outro lado, com relação ao sensoriamento de umidade, o sistema não se mostrou eficaz na realização de medidas diretas de umidade relativa, onde apresentou resposta apenas na região acima de 70%. Por essa razão concluímos que, para atuar como sensor de umidade relativa, se faz necessária a deposição de um filme fino na base do prisma visando melhorar sua sensibilidade a baixas umidades. Com experimentos preliminares, pudemos observar que, de fato, o filme aumenta a sensibilidade em todo o intervalo de operação, porém, a curva de resposta é fortemente dependente da morfologia dos filmes utilizados. Efeitos de capilaridade dificultam a saída das moléculas de água do interior dos poros desses filmes, fazendo com que o tempo de resposta do dispositivo aumente consideravelmente dependendo do regime de operação ao qual o sistema é submetido. É válido destacar, no entanto, que apesar de não ser sensível a baixas umidades, quando operando sem um filme fino, o tempo de resposta a variações na umidade foi extremamente rápida comparada com grande parte dos sensores comerciais.

Observamos ainda que os resultados experimentais apresentados nessa dissertação foram de cunho introdutório, sendo necessários mais estudos visando aperfeiçoar o método. Desse modo, apresentamos propostas para a continuidade do presente trabalho, que se mostrou bastante promissor, visando melhorar os resultados obtidos até o momento e expandir a gama de possíveis aplicações da técnica de determinação do ângulo crítico.

REFERÊNCIAS

- 1 RIBEIRO, R. A. S.; DOMENEGUETI, J. F. M.; ZILIO, S. C. High-sensitivity optical humidity sensor based on a thin dielectric waveguide. **Applied Optics**, v. 52, n. 18, p. 4287-4293, 2013.
- 2 FLORY, F. R. **Thin films for optical systems**. New York: Taylor & Francis, 1995.
- 3 PATTNAIK, P. Surface plasmon resonance. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 126, n. 2, p. 79-92, 2005.
- 4 HOMOLA, J.; YEE, S. S.; GAUGLITZ, G. Surface plasmon resonance sensors: review. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 54, n. 1-2, p. 3-15, 1999.
- 5 ZILIO, S. C. **Conceitos básicos para comunicações ópticas**. São Paulo: Renovarum, 2001.
- 6 NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de física básica: ótica, relatividade, física quântica**. Rio de Janeiro: Edgar Blücher, 1998.
- 7 HORI, Y. et al. High-accuracy interferometer with a prism pair for measurement of the absolute refractive index of glass. **Applied Optics**, v. 48, n. 11, p. 2045-2050, 2009.
- 8 RAO, Y. et al. In-line fiber Fabry-Perot refractive-index tip sensor based on endlessly photonic crystal fiber. **Sensors and Actuators A: physical**, v. 148, n. 1, p. 33-38, 2008.
- 9 LU, P. et al. Tapered fiber Mach-Zehnder interferometer for simultaneous measurement of refractive index and temperature. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 13, p. 131110, 2009.
- 10 ZILIO, S. C. A simple method to measure critical angles for high-sensitivity differential refractometry. **Optics Express**, v. 20, n. 2, p. 1862-1867, 2012.
- 11 CHEN, Z.; LU, C. Humidity sensors: a review of materials and mechanisms. **Sensor Letters**, v. 3, n. 4, p. 274-295, 2005.
- 12 YAMAZOE, N.; SHIMIZU, Y. Humidity sensors: principles and applications. **Sensors and Actuators**, v. 10, n. 3-4, p. 379-398, 1986.
- 13 RITTERSMA, Z. M. Recent achievements in miniaturised humidity sensors—a review of transduction techniques. **Sensors and Actuators A: physical**, v. 96, n. 2-3, p. 196-210, 2002.
- 14 KIM, Y. et al. Capacitive humidity sensor design based on anodic aluminum oxide. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 141, n. 2, p. 441-446, 2009.
- 15 OPREA, A. et al. Capacitive humidity sensors on flexible RFID labels. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 132, n. 2, p. 404-410, 2008.
- 16 MATSUGUCHI, M. et al. A capacitive-type humidity sensor using cross-linked poly(methyl methacrylate) thin films. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 138, n. 6, p. 1862-1865, 1991.

- 17 TSUNG-TSONG, W.; YUNG-YU, C.; TAI-HSU, C. A high sensitivity nanomaterial based SAW humidity sensor. **Journal of Physics D: applied physics**, v. 41, n. 8, p. 085101, 2008.
- 18 DIAVAC DV1000 datasheet. Disponível em: < <https://leyboldproducts.oerlikon.com> >. Acesso em: 10 abr. 2014.
- 19 KAUL, A. B.; MANOHARA, H. M. Carbon nanotube vacuum gauges with wide dynamic range. **IEEE Transactions on Nanotechnology**, v. 8, n. 2, p. 252-257, 2009.
- 20 PUNCHIHEWA, K. G. et al. Comparisons between membrane, bridge and cantilever miniaturized resistive vacuum gauges. **Sensors**, v. 12, n. 7, p. 8770-8781, 2012.
- 21 DAMS, F.; SCHREINER, R. Influencing factors on the sensitivity of MEMS-based thermal conductivity vacuum gauges. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 32, n. 3, p. 031603, 2014.
- 22 WANG, X. et al. A micro-machined Pirani gauge for vacuum measurement of ultra-small sized vacuum packaging. **Sensors and Actuators A: physical**, v. 161, n. 1-2, p. 108-113, 2010.
- 23 VÖLKLEIN, F. et al. Optimized MEMS Pirani sensor with increased pressure measurement sensitivity in the fine and high vacuum regime. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 31, n. 6, p. 061604, 2013.
- 24 TOPALLI, E. et al. Pirani vacuum gauges using silicon-on-glass and dissolved-wafer processes for the characterization of MEMS vacuum packaging. **IEEE Sensors Journal**, v. 9, n. 3, p. 263-270, 2009.
- 25 LIMING, W. et al. A practical vacuum sensor based on a ZnO nanowire array. **Nanotechnology**, v. 21, n. 47, p. 475502, 2010.
- 26 FOWLES, G. R. **Introduction to modern optics**. New York: Dover Publications, 2012.
- 27 BORN, M.; WOLF, E. **Principles of optics**. Cambridge: Oxford, 1964.
- 28 WANGSNESS, R. K. **Electromagnetic fields**. Michigan: Wiley, 1986.
- 29 ZÍLIO, S. C. **Óptica moderna: fundamentos e aplicações**. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos, 2009.
- 30 BURNETT, J. H.; GUPTA, R.; GRIESMANN, U. Absolute refractive indices and thermal coefficients of CaF₂, SrF₂, BaF₂, and LiF near 157 nm. **Applied Optics**, v. 41, n. 13, p. 2508-2513, 2002.
- 31 GUPTA, R. et al. Absolute refractive indices and thermal coefficients of fused silica and calcium fluoride near 193 nm. **Applied Optics**, v. 37, n. 25, p. 5964-5968, 1998.

- 32 FRENCH, R. H. et al. Immersion fluid refractive indices using prism minimum deviation techniques. In: SPIE CONFERENCE ON OPTICAL MICROLITHOGRAPHY, 17., 2004, Bellingham. **Proceedings ...** Bellingham: SPIE, 2004.
- 33 BURNETT, J. H.; KAPLAN, S. Measurement of the refractive index and thermo-optic coefficient of water near 193 nm. In: SPIE CONFERENCE ON OPTICAL MICROLITHOGRAPHY, 16., 2003. Santa Clara. **Proceedings ...** Santa Clara: SPIE, 2003..
- 34 DAIMON, M.; MASUMURA, A. Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region. **Applied Optics**, v. 46, n. 18, p. 3811-3820, 2007.
- 35 RHEIMS, J.; KÖSER, J.; WRIEDT, T. Refractive-index measurements in the near-IR using an Abbe refractometer. **Measurement Science and Technology**, v. 8, n. 6, p. 601, 1997.
- 36 REFRACTOMETRY. Disponível em: <<http://www.pugetsound.edu/>>. Acesso em: 10 abr. 2014.
- 37 MANUAL Master refractometer. Disponível em: <<http://www.atago.net/>>. Acesso em: 10 abr. 2014.
- 38 RIBEIRO, R. A. S. **Refratômetro por ondas evanescentes em guias de ondas planares**. 2010. 126 p. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 39 GOEL, A. **Concepts of physical chemistry**. New Delhi: Discovery Publishing House Pvt. Limited, 2006.
- 40 LUNA-MORENO, D. et al. Refractive index measurement of pure and Er³⁺-doped ZrO₂-SiO₂ sol-gel film by using the Brewster angle technique. **Optical Materials**. v. 19, n. 2, p. 275-281, 2002.
- 41 SCHUTZMANN, S. et al. Refractive index measurements of thin films using both Brewster and m-line technique: a combined experimental setup. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 351, n. 21-23, p. 1814-1818, 2005.
- 42 LI, H.; XIE, S. Measurement method of the refractive index of biotissue by total internal reflection. **Applied Optics**. v. 35, n. 10, p. 1793-1795, 1996.
- 43 MEETEN, G. H.; NORTH, A. N. Refractive index measurement of absorbing and turbid fluids by reflection near the critical angle. **Measurement Science and Technology**. v. 6, n. 2, p. 214, 1995.
- 44 SONG, Q. W. et al. Modified critical angle method for measuring the refractive index of bio-optical materials and its application to bacteriorhodopsin. **Journal of the Optical Society of America B**. v. 12, n. 5, p. 797-803, 1995.
- 45 BARNES, W. L.; DEREUX, A.; EBBESEN, T. W. Surface plasmon subwavelength optics. **Nature**, v. 424, n. 6950, p. 824-830, 2003.

46 VIVAS, M. G. **Relação entre a estrutura molecular e as propriedades de absorção de multi-fótons em compostos orgânicos π -conjugados**. 2011. 177 p. Tese (Doutorado em Física Básica) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

47 HOA, X. D.; KIRK, A. G.; TABRIZIAN, M. Towards integrated and sensitive surface plasmon resonance biosensors: a review of recent progress. **Biosensors and Bioelectronics**. v. 23, n. 2, p. 151-160, 2007.

48 ALBERT Abraham Michelson. Disponível em: <<http://www.aip.org/history/gap/Michelson/Michelson.html>>. Acesso em: 11 abr. 2014.

49 TOMLINS, P. H. et al. Optical coherence refractometry. **Optics Letters**. v. 33, n. 19, p. 2272-2274, 2008.

50 VAUGHAN, M. **The Fabry-Perot interferometer: history, theory, practice and applications**. Florida: Taylor & Francis, 1989.

51 REICH, M. et al. Internally coupled Fabry-Perot interferometer for high precision wavelength control of tunable diode lasers. **Applied Optics**. v. 25, n. 1, p. 130-135, 1986.

52 XIAO, G. Z. et al. Monitoring changes in the refractive index of gases by means of a fiber optic Fabry-Perot interferometer sensor. **Sensors and Actuators A: physical**. v. 118, n. 2, p. 177-182, 2005.

53 WEI, T. et al. Temperature-insensitive miniaturized fiber inline Fabry-Perot interferometer for highly sensitive refractive index measurement. **Optics Express**. v. 16, n. 8, p. 5764-5769, 2008.

54 RAN, Z. L. et al. Laser-micromachined Fabry-Perot optical fiber tip sensor for high-resolution temperature-independent measurement of refractive index. **Optics Express**. v. 16, n. 3, p. 2252-2263, 2008.

55 ELLIPSOMETRY. Disponível em: <<http://www.tcd.ie/Physics/Surfaces/ellipsometry2.php#>>. Acesso em: 11 abr. 2014.

56 FRADEN, J. **Handbook of modern sensors: physics, designs, and applications**. New York: Springer, 2003.

57 BARATRON manometers. Disponível em: <www.mksinst.com>. Acesso em: 20 abr. 2014.

58 COMPONENTS of Bourdon tube pressure gauge. Disponível em: <<http://teacher.buet.ac.bd/bhyeasin/academics.html>>. Acesso em: 10 abr. 2014.

59 PIRANI gauge. Disponível em: <http://www.globalspec.com/learnmore/manufacturing_process_equipment/vacuum_equipment/vacuum_sensors>. Acesso em: 04 abr. 2014.

- 60 MEASURING pressure. Disponível em: <http://www.lesker.com/newweb/gauges/gauges_technicalnotes_1.cfm>. Acesso em: 08 maio 2014.
- 61 DOMENEGUETI, J. F. M.; ZILIO, S. C. Humidity and pressure sensor based on internal reflection. **Applied Optics**. v. 53, n. 8, p. 1591-1596, 2014.
- 62 SHINZO, M. et al. A plastic optical fibre sensor for real-time humidity monitoring. **Measurement Science and Technology**. v. 14, n. 6, p. 746, 2003.
- 63 QI, Q. et al. Properties of humidity sensing ZnO nanorods-base sensor fabricated by screen-printing. **Sensors and Actuators B: chemical**. v. 133, n. 2, p. 638-643, 2008.
- 64 CHANG, S.-P. et al. A ZnO nanowire-based humidity sensor. **Superlattices and Microstructures**. v. 47, n. 6, p. 772-778, 2010.
- 65 JACKSON, J. D. **Classical electrodynamics**. New Jersey: John Wiley, 1975.
- 66 NORTON, H. N. **Handbook of transducers**. New Jersey: Prentice Hall, 1989.
- 67 TRAVERSA, E. Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments. **Sensors and Actuators B: chemical**. v. 23, n. 2-3, p. 135-156, 1995.
- 68 HIJIKAGAWA, M. et al. A thin-film resistance humidity sensor. **Sensors and Actuators**. v. 4, p. 307-315, 1983.
- 69 DEW point calculator. Disponível em: <<http://www.dpcalc.org/index.php>>. Acesso em: 03 mar. 2014.
- 70 CHIU, M.-H.; LEE, J.-Y.; SU, D.-C. Complex refractive-index measurement based on Fresnel's equations and the uses of heterodyne interferometry. **Applied Optics**. v. 38, n. 19, p. 4047-4052, 1999.
- 71 SF10 datasheet. Disponível em: <http://www.schott.com/advanced_optics/english/abbe_datasheets/schott-datasheet-sf10.pdf?highlighted_text=sf10>. Acesso em: 11 abr. 2014.
- 72 ALGODOO. Disponível em: <<http://www.algodoo.com/>>. Acesso em: 11 abr. 2014.
- 73 ASSIRATI, L.; TERRA, I. A. A.; NUNES, L. A. O. Utilização do sensor linear de luz ILX554 em espectroscopia óptica. **Química Nova**. v. 35, p. 213-217, 2012.
- 74 SONY ILX554B datasheet. Disponível em: <<http://www.alldatasheet.com/view.jsp?Searchword=ILX554B>>. Acesso em: 10 abr. 2014.
- 75 ENGINEERING metrology toolbox. Disponível em: <<http://emtoolbox.nist.gov/Main/Main.asp>>. Acesso em: 10 abr. 2014.
- 76 BENGT, E. The refractive index of air. **Metrologia**. v. 2, n. 2, p. 71, 1966.

77 ASAY, D. B.; KIM, S. H. Evolution of the adsorbed water layer structure on silicon oxide at room temperature. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 109, n. 35, p. 16760-16763, 2005.

78 ALDUCHOV, O. A.; ESKRIDGE, R. E. Improved magnus form approximation of saturation vapor pressure. **Journal of Applied Meteorology**. v. 35, n. 4, p. 601-609, 1996.

79 YADAV, B. C.; VERMA, N.; SINGH, S. Nanocrystalline SnO₂-TiO₂ thin film deposited on base of equilateral prism as an opto-electronic humidity sensor. **Optics and Laser Technology**. v. 44, p. 1681-1688, 2012.

80 KASHI, M. et al. Capacitive humidity sensors based on large diameter porous alumina prepared by high current anodization. **Sensors and Actuators A: physical**. v. 174, p. 69-74, 2012.