

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Nicholas de Carvalho Ribeiro

Estudo da atenuação da luz passando por uma
célula de fluxo com gás dióxido de carbono, utilizando
um laser sintonizável, fibras ópticas e um sensor de CO₂

Projeto de Graduação

Projeto de graduação apresentado ao Departamento de
Engenharia Mecânica da PUC - Rio

Orientador: Arthur Martins Barbosa Braga
Coorientador: Sully Mejia Milena Quintero

Rio de Janeiro
Dezembro 2017

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a Deus por ter me ajudado e guiado durante, não só o meu período de graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, como em todos os momentos da minha vida. Me sinto muito orgulhoso e honrado pela oportunidade e por estar concluindo mais uma etapa da minha vida com êxito.

Gostaria de agradecer aos meus pais, William Ribeiro e Isabel Cristina de Carvalho Ribeiro pelo apoio, paciência, motivação, amor e confiança em todos os momentos da minha vida e por terem me ensinado a ser o que me tornei.

Agradeço ao Renan Mury Nepomuceno e Mateus Aguiar Rodrigues Lima pelo companheirismo, ajuda e motivação, por estarem em todo o meu trajeto de formação profissional e terem se tornado amigos que levarei para a vida.

Gostaria de agradecer a Nathália Silva Cardoso por ser minha amiga e parceira, por me ajudar em momentos difíceis, ser sempre paciente e estar comigo em cada vitória.

Gostaria de agradecer ao Rodrigo Freitas dos Santos, Gabriel Saar Cardoso, Talita Moraes Pereira e João Pedro de Castro Torres por serem os melhores amigos que alguém poderia ter, que me ajudaram sempre, me incentivaram, deram conselhos e fazem parte da minha vida à anos.

Agradeço a minha coorientadora, Sully Quintero, que é supervisora do Laboratório de Sensores a Fibra Óptica da PUC-Rio, pela ajuda durante todo o processo de desenvolvimento do trabalho presente, por toda atenção e ajuda. Sou muito grato por me ensinar no dia a dia, por ser sempre sincera e compreensiva.

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Arthur Braga, pela oportunidade de estagiar no Laboratório de Sensores a Fibra Óptica da PUC-Rio. Sou profundamente grato, pois vou levar essa experiência e aprendizado para a vida toda.

Agradeço, finalmente, à Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro pela qualidade no ensino e suporte durante os meus cinco anos de graduação.

Resumo

Sensor de CO₂ baseado na absorção da luz utilizando fibras ópticas

O gás dióxido de carbono é um dos mais abundantes na atmosfera, ao mesmo tempo que ele é importante para a sobrevivência dos seres vivos ele é prejudicial a saúde se não for controlado. Com o avanço tecnológico é possível utilizar um sensor de CO₂ para monitorar a concentração desse gás no ambiente. Nesse projeto será analisado a atenuação da luz passando por uma célula de fluxo, que varia a concentração, utilizando fibra óptica, laser sintonizável e um sensor de CO₂. Será analisado para comprimentos de ondas específicos como é o comportamento da luz. A transmitância será comparada com o modelo database, Hitran.

Palavras chaves: Gás Dióxido de Carbono. Sensor de CO₂. Atenuação. Célula de Fluxo. Fibra Óptica. Laser Sintonizável. Comprimentos de Onda. Transmitância. Hitran.

Abstract

CO₂ sensor based on the absorption of light using optical fibers

Carbon dioxide gas is one of the most abundant in the atmosphere, while it is important for the survival of living beings it is harmful to health if not controlled. With the technological advance it is possible to use a CO_2 sensor to monitor the concentration of this gas in the environment. In this project the attenuation of light will be analyzed through a flow cell, which many different concentration using fiber optics, tunable laser and a CO_2 sensor. It will be analyzed for specific wavelengths as is the behavior of light. The transmittance will be compared with the database model, Hitran.

Keywords: Carbon Dioxide Gas. CO₂ sensor. Attenuation. Flow Cell. Fiber Optics. Tunable Laser. Wavelengths. Transmittance. Hitran.

Sumário

1	Introdução	2
1.1	Motivação	4
1.2	Objetivo	4
1.2.1	Objetivos específicos	4
1.3	Estrutura do Trabalho	4
2	Seção A - Conceitos Básicos	5
2.1	Gás dióxido de carbono	5
2.1.1	Aplicações	6
2.2	Espectro de absorção do dióxido de carbono	7
2.3	Sensor de dióxido de carbono comerciais	7
2.3.1	Para aplicações industriais	8
2.3.2	Para aplicações OEM	9
2.3.3	Para aplicações na medicina	10
2.4	Sensor de fibra óptica para medição de CO ₂	11
2.5	Fibra Óptica	12
2.6	Transmitância	15
2.7	Absorbância	16
2.8	Hitran	16
3	Seção B - Metodologia Experimental	19
3.1	Bancada experimental	19
3.2	Equipamentos	20
3.3	Testes Experimentais	22
4	Seção C	23
4.1	Resultados Experimentais	23
4.2	Conclusão	32
5	Referências Bibliográficas	33

Lista de Figuras

1	Média mensal recente de gás dióxido de carbono[1]	2
2	Ilustração do Efeito Estufa	5
3	Bandas de absorção do CO_2 [5]	7
4	Sensor CO2-BTA [6]	8
5	Sensor MinIR 100% CO2 Smart LED sensor [7]	9
6	Sensor CAPNOX [8]	10
7	Modelo do sensor de CO2 utilizando fibra óptica	11
8	Camadas da fibra óptica [10]	14
9	Ilustração da transmitância	15
10	Exemplo do programa que monta o Hitran de acordo com os parâmetros pré estipulados (Programa THORLABS OSA)	17
11	Gráfico do Hitran para uma célula padrão de CO_2 com concentração de 740 <i>torr</i> e 12 <i>cm</i> de comprimento	18
12	Montagem da bancada experimental	19
13	Gráfico Concentração CO2 (%) x Tempo (s)	23
14	Gráfico Transmitância (%) x Comprimento de onda (nm)	24
15	Gráfico para 5% de CO2 - Transmitância (%) x Tempo (s)	25
16	Gráfico para 10% de CO2 - Transmitância (%) x Tempo (s)	25
17	Gráfico para 15% de CO2 - Transmitância (%) x Tempo (s)	26
18	Gráfico para 20% de CO2 - Transmitância (%) x Tempo (s)	26
19	Offset para o Hitran	27
20	Linha média para Offset do teste	28
21	Offset para o teste	28
22	Tabela de transmitância para cada comprimento de onda e cada concentração	29
23	Média e desvio padrão para cada comprimento de onda e concentração	29
24	Tabela com o resultado final do teste	30
25	Gráfico Transmitância Teste (%) x Transmitância Hitran (%) x Concentração de CO2 (%) para comprimento de onda 1954,09 nm	30
26	Gráfico Transmitância Teste (%) x Transmitância Hitran (%) x Concentração de CO2 (%) para comprimento de onda 1954,59 nm	31

1 Introdução

A cada dia no mundo ocorre a emissão do gás dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, seja por indústrias, veículos à combustão, queimadas ou pela fotossíntese. A exposição a esse gás provoca sérios problemas para a saúde, como a intoxicação, que pode levar a morte se o indivíduo for exposto a altos níveis do gás.

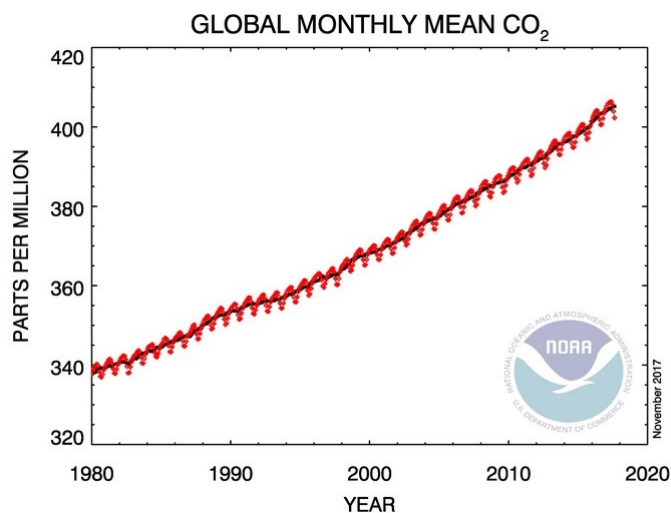


Figura 1: Média mensal recente de gás dióxido de carbono[1]

Segundo a NOAA (*National Oceanic and atmospheric Administration*) [1], é crescente a concentração de CO_2 durante os anos, chegando no atual ano em sua maior concentração (cerca de $403ppm$). A figura 1 mostra o dióxido de carbono médio mensal recente globalmente calculado em média sobre os locais de superfície marinha. Em vermelho os valores médios mensais, centralizados em cada mês e em preto representa o mesmo, após a correção para o ciclo sazonal médio. No gráfico mostra 2018, mas é apenas uma estimativa, os dados serão calibrados de acordo com o tempo.

Segundo ao IBGE [2], no Brasil, houve uma queda de 84,4% de emissão de dióxido de carbono no setor de mudança do uso da terra e floresta, (de $1.579.660Gg$ para $246.245Gg$) entre 2004 e 2010. Isso ocorreu devido a diminuição do desmatamento da floresta Amazônica, que teve o seu menor valor em 2012 ($4.571km^2$ de desflorestamento). O ano de 2013 apresentou o menor número de queimadas e incêndios desde 2008, com 115.184 focos, enquanto em 2010, o ano com o maior valor, foram 249.274 focos. A região que corresponde ao maior foco de desmatamento é o Arco do desflorestamento, que abrange o sul e o leste da Amazônia Legal. Nestes

locais, as queimadas, associadas ao desflorestamento, são responsáveis pela destruição de grandes áreas florestais. Pará (20.542), Mato Grosso (17.768) e Maranhão (16.189) são os estados com os maiores números de focos de calor em 2013.

A ONU (Organização das Nações Unidas), é uma organização internacional formada por países que se reuniram voluntariamente para trabalhar pela paz e o desenvolvimento mundial [3]. Ela vem trabalhando para que todos os países adotem uma medida sustentável, uma delas é a redução de emissão de gases poluentes na atmosfera, assim evitando o aumento de temperatura terrestre. Em contra partida da grande quantidade de gases emitidos na atmosfera algumas atitudes fazem com que seja menor a poluição, como a implantada por lei no Brasil, a proibição do desmatamento.

1.1 Motivação

A detecção e monitoração do CO_2 é de grande importância em diversas áreas tais como aplicações industriais, agricultura e residenciais. No instante, existem inúmeros sensores de CO_2 no mercado. É de grande interesse o desenvolvimento de novos sensores que permitam expandir os campos de aplicação. Neste trabalho de conclusão de curso tende a estudar um sensor de CO_2 utilizando fibras ópticas, que estão ganhando espaço no mercado devido a pequena perda de sinal.

1.2 Objetivo

O objetivo geral deste trabalho final de curso é caracterizar a transmitância da luz de um laser sintonizável ao passar por uma célula de fluxo em função de concentração de CO_2 .

1.2.1 Objetivos específicos

- Montagem da bancada experimental
- Análise da transmitância baseados nos dados do Hitran
- Caracterizar as transmitâncias para concentrações de (5% - 10% - 15% - 20%) de CO_2
- Analisar os valores medidos e comparar com o Hitran

1.3 Estrutura do Trabalho

Esse trabalho será dividido em três seções. Na **seção A** serão apresentadas as definições necessárias para o entendimento do contexto que se encontra o trabalho. Na **seção B** será apresentado todo o procedimento experimental incluindo a bancada utilizada. E por fim, na **seção C** será realizado a análise dos resultados finais e conclusão.

2 Seção A - Conceitos Básicos

2.1 Gás dióxido de carbono

O gás dióxido de carbono (CO_2) é um composto inorgânico, um óxido, incolor, inodoro, apolar, linear, solúvel em água e gasoso a temperatura ambiente [4]. É o gás fundamental para a sobrevivência dos seres vivos, pois as plantas utilizam o mesmo para realizar fotossíntese. O produto da fotossíntese é o oxigênio, gás utilizado na respiração dos seres vivos e o produto dessa respiração é água, energia e o próprio CO_2 .

Além do metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), perfluorcarbonetos e hexafluoreto de enxofre (SF_6), o CO_2 é muito importante para o planeta, pois todos são gases contribuintes para o efeito estufa. O efeito estufa é um mecanismo natural de manutenção da temperatura da terra, se não houvesse nenhum gás na atmosfera a terra seria muito fria, inviabilizando a sobrevivência de inúmeras espécies de animais e plantas.

Os gases ficam na atmosfera e com isso os raios solares passam pela mesma e esses gases absorvem parte da luz, refletem outra parte de volta para a terra e uma pequena parcela atravessa. Com a absorção e a reflexão da luz pelos gases é possível que a terra esquente e caso a quantidade de gases na atmosfera seja controlado a temperatura na terra fica propícia a sobrevivência de todos os seres.

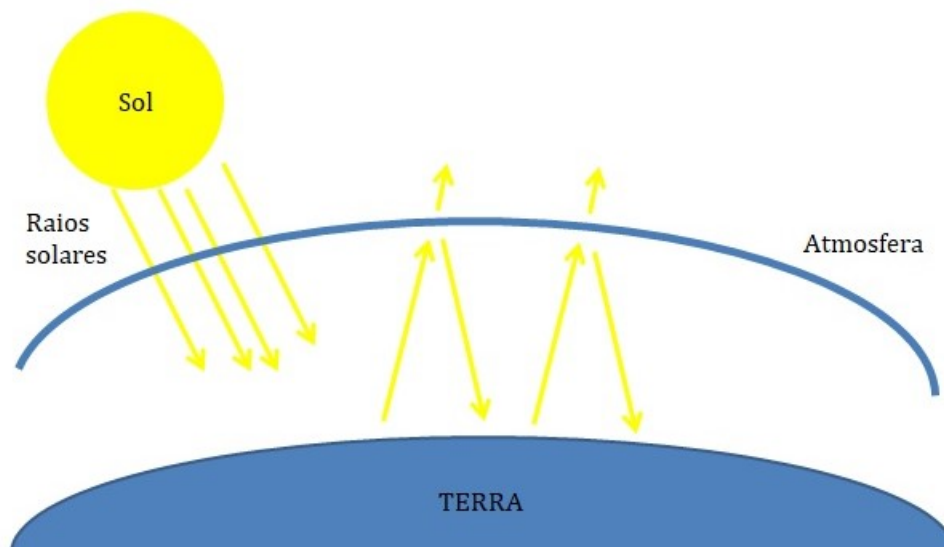


Figura 2: Ilustração do Efeito Estufa

Um dos maiores problemas que o planeta enfrenta hoje é o aquecimento global, isso é, a grande produção de gases do efeito estufa por meio da ação humana, fazendo com que a terra esquente cada vez mais, causando morte de animais, derretimento de geleiras, aumento do nível do mar e catástrofes naturais.

Portanto, o dióxido de carbono não é prejudicial para o planeta se for controlado, mas se estiver em grande escala, além de ser um dos principais gases do efeito estufa e aquecimento global, ele faz mal à saúde dos seres vivos. A elevação desse gás na atmosfera é devido a poluição, desmatamento, queima de combustíveis fósseis e grandes quantidades de indústrias.

2.1.1 Aplicações

As aplicações comuns desse gás são:

- Bebidas carbonatadas: cerveja, refrigerante ou águas minerais (para dar efervescência)
- Cilindros para a prática de paintball
- Extintores de incêndio
- No estado sólido, o CO_2 forma gelo carbônico: potente fonte de frio que permite congelar imediatamente os alimentos, assim conservando-os
- Controlar o pH no tratamento de água
- Possibilita transportar os tecidos e órgãos a baixas temperaturas, conservando os mesmos
- Ele se torna uma solução alternativa à utilização do ácido sulfúrico, que é um composto muito perigoso
- Utilizado como fluido refrigerante, que é um composto químico responsável pelas trocas térmicas nos sistemas de refrigeração e climatização, além de ser capaz de absorver calor e ir do estado líquido para gasoso e vice-versa, com essas características controladas pode-se usar o mesmo para resfriar o ambiente

2.2 Espectro de absorção do dióxido de carbono

O espectro de absorção da luz é uma forma de definição que permite verificar qual a faixa de comprimento de onda em que uma dada matéria (que depende da estrutura do composto) apresenta sua maior afinidade de absorção.

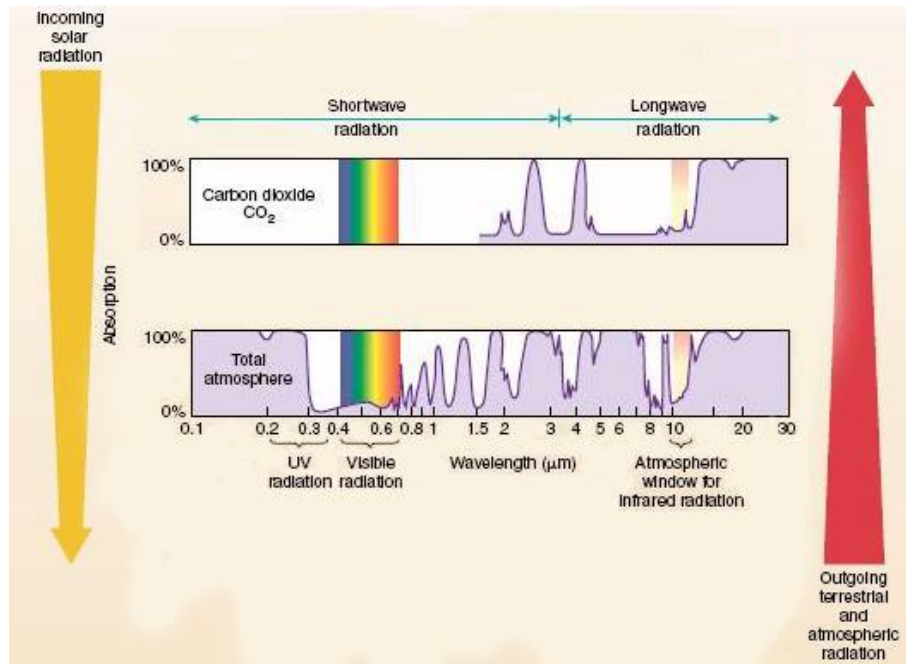


Figura 3: Bandas de absorção do CO_2 [5]

A figura 3 mostra o gráfico de absorção da luz (%) x comprimento de onda (nm) do gás dióxido de carbono, onde ele tem três bandas de absorção característica. A primeira banda é de (+ - $1900nm$ até + - $2100nm$), a segunda banda é de (+ - $2400nm$ até + - $2900nm$) e a terceira banda (+ - $4000nm$ até + - $4500nm$). Com o avanço tecnológico os lasers fabricados hoje nos permitem sintonizar os comprimentos de onda da primeira e segunda banda de absorção.

2.3 Sensor de dióxido de carbono comerciais

O motivo para o gás dióxido de carbono vir sendo utilizado no mercado é o seu baixo custo, propriedades de transferência de calor, eficiência energética e baixo impacto ambiental (se controlado). Uma das desvantagens desse gás é a difícil detecção e a exposição à grandes concentrações causam sérios riscos a saúde.

Os sensores de dióxido de carbono tem sido utilizados na área da pesquisa (mudanças climáticas, respiração do solo, estudos de plantas e animais), na indústria de alimentos (produção de refrigerantes e vinho, o amadurecimento dos frutos) na indústria em geral, controle climático e de climatização (conforto humano), para detectar a concentração do gás no ambiente, assim podendo ter alguma prevenção e reação caso ocorra um vazamento.

Aproveitando as características, qualidades e resolvendo as desvantagens, no mercado existem sensores de detecção do dióxido de carbono que tem como objetivo monitorar a concentração do mesmo.

Existem vários tipos de sensores de CO_2 disponíveis no mercado com diversas funcionalidades, foram selecionados 3 com diferentes funcionalidades no mercado:

2.3.1 Para aplicações industriais



Figura 4: Sensor CO2-BTA [6]

A figura 4 mostra um sensor para monitoramento industrial, tem como objetivo detectar a concentração do gás, se as mesmas estiverem muito altas tem como evacuar o local e tomar alguma atitude sem prejudicar a saúde dos trabalhadores. Algumas características dele são:

- Modelo: CO2-BTA
- Fabricante: Vernier

- Tempo de resposta: 95% da leitura em escala completa em 120 segundos
- Tempo de aquecimento: 90 segundos
- Faixa de temperatura operacional normal: 25°C (+/- 5°C)
- Faixa de temperatura de armazenamento: -40°C até 65°C
- Faixa de medição:
 - Baixa faixa: 0 a 10000ppm de CO₂
 - Alta gama: 0 a 100,000ppm de CO₂

2.3.2 Para aplicações OEM



Figura 5: Sensor MinIR 100% CO₂ Smart LED sensor [7]

A figura 5 mostra um sensor caracterizado como OEM (*Original Equipment Manufacturer*), que significa fabricante do equipamento original, esse termo é utilizado quando uma determinada empresa faz uma peça ou subsistema que será utilizado no produto final de outra empresa. Esse sensor é utilizado para testes ou para controle do gás em algum aparelho, como geladeira ou ar condicionado. Suas características são:

- Modelo: CM-40831
- Fabricante: CO₂ Measurement Specialists
- Método de detecção de CO₂: absorção de infravermelho não dispersivo

- Faixa de medição: 0 – 5% e 0 – 100%
- Precisão: +/- 70ppm +/- 5% da leitura
- Intervalo de pressão de operação: 950mbar até 10bar
- Tempo de aquecimento: < 10s com 1,2 segundos para primeira leitura
- Condições de funcionamento: 0°C até 50°C, 0 até 95% de umidade relativa e sem condensação
- 25mm x 40mm x 31mm (LxWxH)
- Peso: sensor de 16g, placa de 5,8g

2.3.3 Para aplicações na medicina



Figura 6: Sensor CAPNOX [8]

A figura 6 mostra um sensor moderno utilizado na medicina que tem diversas funcionalidades. Ele monitora continuamente a concentração expiratória de CO_2 , a taxa de respiração, a saturação arterial de oxigênio e a frequência de pulso de um paciente.

- Modelo: 01700
- Fabricante: Medlab

- É um capnógrafo compacto e móvel para ambulâncias, cirurgias diárias e ambientes clínicos
- Os valores de CO_2 podem ser mostrados em $mmHg$, kPa ou em $Vol\%$
- Funciona com uma bateria recarregável, 10 – 12 horas
- Taxas de amostra de $60ml/min$ até $150ml/min$
- Pequeno e leve, apenas $400g$

2.4 Sensor de fibra óptica para medição de CO_2

Segundo um estudo feito pelo *Lawrence Livermore National Laboratory* [9], foram realizadas análises de um sensor de fibra óptica que responde ao dióxido de carbono em concentrações fisiologicamente significativas.

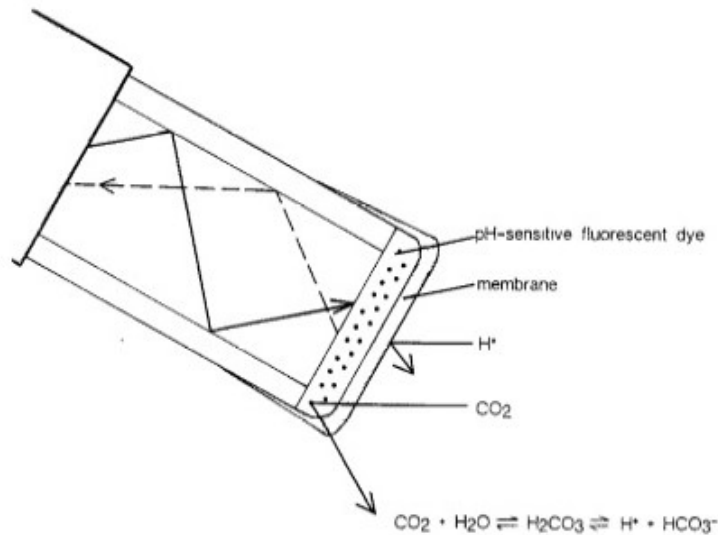
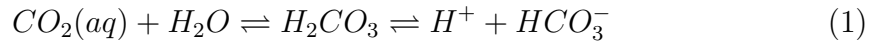


Figura 7: Modelo do sensor de CO_2 utilizando fibra óptica

A figura 7 mostra o modelo do sensor, ele se baseia no aproveitamento das mudanças nas propriedades luminescentes de uma camada sensora na interação com analito (substância em determinada amostra que será analisada em um ensaio). O princípio de funcionamento desse sensor é baseado na modulação do pH pelo CO_2 (dióxido de carbono) dissolvido em uma camada sensora de corante fluorescente. Pelo uso de uma metodologia previamente desenvolvida pela qual a química de detecção é ligada diretamente à ponta de fibra de vidro, o tamanho em miniatura do

sensor é preservado. Este método envolve aplicações consecutivas de polímeros de solução para a ponta da fibra em vez da fixação mecânica de reagentes de sensores. São descritas preparações de corantes imobilizados em polímero e membranas de polímero.



A equação acima mostra uma vez que a dissolução do CO_2 resulta em uma alteração no pH da solução, a conversão do nosso sensor de pH de fibra óptica em um sensor de dióxido de carbono foi uma extensão lógica.

2.5 Fibra Óptica

Fibra óptica é um filamento muito fino feito de vidro, plástico ou outro material que seja um isolante elétrico e possua alta resistência, não possui interferência eletromagnética (caráter dielétrico) e seu diâmetro é medido na casa dos micrômetros (μm). O objetivo de uma fibra óptica é transmitir um sinal de um ponto para outro sem perdas ou qualquer tipo de interferência. A transmissão de luz ocorre a partir de reflexões sucessivas dentro da fibra, isso é possível devido a diferença de índice de refração entre o revestimento interno e o núcleo, onde o índice de refração é maior. Com essas características, incluindo o ângulo de incidência, ocorre a reflexão total dentro do núcleo, assim a luz permanece no mesmo durante todo o trajeto devido a reflexão total interna.

Lei de **Snell - Descartes**:

$$n_n \cdot \sin \theta_i = n_r \cdot \sin \theta_r \quad (2)$$

Onde:

n_n : índice de refração do núcleo

n_r : índice de refração do revestimento interno

θ_i : ângulo de incidência

θ_r : ângulo de refração

Para que ocorra a reflexão total, o ângulo de incidência (θ_i) tem que ser maior que o ângulo crítico (θ_{crit}) (que é o ângulo máximo para que ainda ocorra a refração da luz). Para que isso ocorra, sabendo que $n_n > n_r$, que $\theta_r = 90^\circ$ ($\sin 90^\circ = 1$) e utilizando a equação (1), tem-se:

$$\theta_i = \arcsin \left(\frac{n_r}{n_n} \right) > \theta_{crit} \quad (3)$$

Com esse fator é possível manter a luz dentro do núcleo por toda a transmissão.

Existem dois tipos de fibras ópticas:

- Monomodo (SMF – Single Mode Fiber): que atende um sinal por vez, isso é, tem apenas uma fonte de luz trabalhando. Esse tipo de fibra é utilizada em longas distâncias entre os transmissores, pois apresentam menos dispersão e maior banda passante. Nesse tipo de fibra a dimensão é menor então geralmente usa-se laser para emissão de luz.
- Multimodo (MMF – Multiple Mode Fiber): garante a emissão de vários sinais ao mesmo tempo, nesse caso, usa-se LEDs. Esse tipo de fibra é melhor para utilizar em pequenas distâncias, então recomenda-se a utilização das mesmas em redes domésticas, pois são de baixo custo e garantem eficiência.

A estrutura da fibra é dividida em camadas, são elas (da externa para a interna):

- Proteção Plástica: é uma proteção externa utilizada para evitar o desgaste natural ou qualquer outro tipo de problema que apareça com o tempo e interfira no sistema.
- Fibra de fortalecimento: sua função é proteger a fibra de vidro, isso é, fazer com que não ocorra quebras em torções, quedas ou impactos no transporte das fibras. Sem esse fortalecimento qualquer movimento brusco nas fibras ópticas causaria rompimento na fibra principal, o que ocasionaria perda do sinal.
- Revestimento interno: sua função é isolar a mesma de qualquer interferência exterior do sistema, como, impactos externos e luz natural, dois fatores que poderiam ocasionar interferências no sinal.
- Camada de refração: camada que cobre a fibra de vidro. Sua função é a propagação de todos os feixes luminosos e evitar que ocorra perdas durante o trajeto. Se o sistema fosse perfeito, poderia dizer que essa camada garantiria 100% de reaproveitamento dos sinais luminosos, que a mesma quantidade de energia que sairia da fonte seria a mesma no final da transmissão.
- Núcleo: última camada da fibra óptica, onde ocorrem os pulsos de luz. É uma fibra óptica de vidro com aproximadamente $62\mu m$ de diâmetro, por onde a luz viaja.



Figura 8: Camadas da fibra óptica [10]

Uma outra característica, além das citadas anteriormente, que é uma vantagem da fibra óptica sobre o fio de cobre é que a fibra é feita de vidro, produzido da sílica, especificamente do quartzo, um dos minerais que tem em maior abundância no mundo, logo o custo é relativamente baixo.

2.6 Transmitância

Transmitância é a razão entre a quantidade de luz que passou por determinado meio pela quantidade de luz incidente. Ela determina a atenuação sofrida pelo feixe luminoso ao interagir com determinada matéria, que deve estar opticamente ativa, isto é, ela deve conter um substância opticamente ativa. Isso ocorre quando a mesma consegue mudar o plano de polarização da luz.

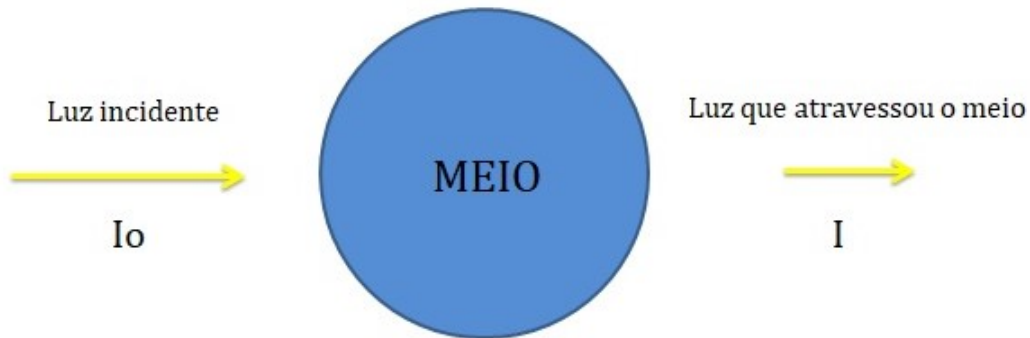


Figura 9: Ilustração da transmitância

Para calcular a transmitância deve se usar a lei de **Beer - Lambert** que relaciona a absorção de luz com as propriedades do material ou substância que a mesma atravessa.

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha L} \quad (4)$$

- Reorganizando a relação acima, tem-se:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha L} \quad (5)$$

Onde:

T - Transmitância (%)

I - Luz incidente no meio

I_0 - Luz que atravessou o meio

α - Constante característica do gás presente no meio

L - Comprimento do meio

2.7 Absorbância

Pode ser denominada também como absorvância ou absorvência e está é a capacidade intrínseca dos materiais em absorver radiações em frequência específica. Quando se incide luz em um meio, fótons de determinados comprimentos de onda serão absorvidos quando há energia que corresponde à diferença entre dois níveis energéticos dos átomos ou moléculas que estão atravessando. A energia é transferida para o meio, e o feixe incidente sofre diminuição do número de fótons por segundo naqueles comprimentos de onda, sendo portanto atenuado. E isso leva a transmitância. A absorção é um processo físico de absorver a luz e absorbância a quantidade matemática dessa luz. Não necessariamente andam juntas, pois em alguns casos ocorre espalhamento (**Dispersão de Rayleigh**), que a luz sofre ao incidir em moléculas ou partícula menores que o comprimento de onda da luz, mas esse fato não ocorre dentro da célula de fluxo que será avaliada.

A absorvância é definida por:

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (6)$$

Onde:

A : Absorvância (unidade de absorvância AU)

I : Intensidade da luz com um comprimento de onda específico λ

I_0 : Luz incidente no meio

2.8 Hitran

Suas siglas significam banco de dados de absorção molecular de transmissão de alta resolução (*High resolution transmission molecular absorption database*). O Hitran é um database, que é um conjunto de dados que pode ser acessado e alterado facilmente. Uma database se difere do modelo teórico, pois foi feita através de experimentos e chegou-se a um conjunto de dados ideais, que é usado como base para comparação com experimentos. De modo geral, o Hitran é utilizado para prever como deveria ser a transmitância da luz passando por uma célula com um gás.

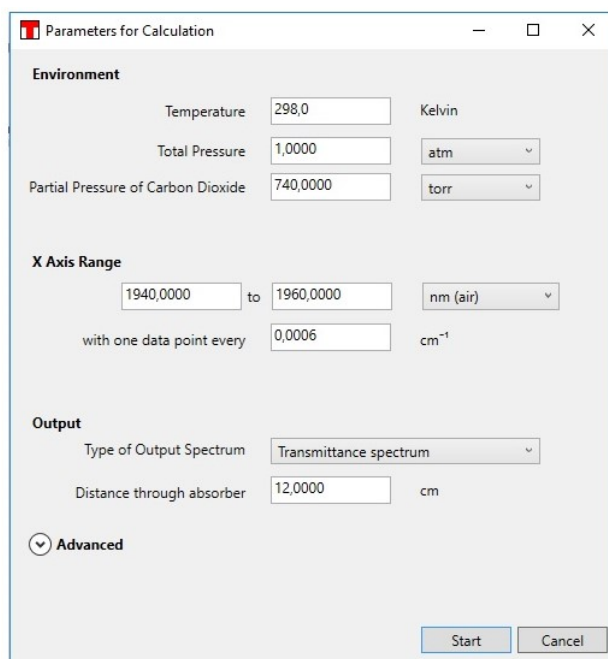


Figura 10: Exemplo do programa que monta o Hitran de acordo com os parâmetros pré estipulados (Programa THORLABS OSA)

A figura 10 mostra o programa THORLABS OSA que permite que preenchendo alguns parâmetros seja possível obter o Hitran. Esses parâmetros são: pressão parcial do gás, o intervalo do comprimento de onda do feixe luminoso que se deseja estudar, comprimento da célula que se encontra o gás, pressão total e temperatura do ambiente e de quanto em quanto dentro do intervalo do comprimento de onda deve capturar os dados em cm^{-1} .

Quando o programa gera os dados do Hitran ele está em um arquivo Excel e nele está contida todas as informações necessárias sobre as características do programa gerado. Nele está, o nome do programa que gerou o Hitran, data e hora da obtenção do mesmo, valores do eixo x (comprimento de onda), valores do eixo y (porcentagem da luz atenuada), fonte de obtenção de dados, quantidade de pontos que foram necessárias para a obtenção da curva de acordo com os parâmetros pré-estipulados, o tipo de análise (nesse caso é a transmitância), temperatura e pressão do ar e por fim, o gás que se está trabalhando.

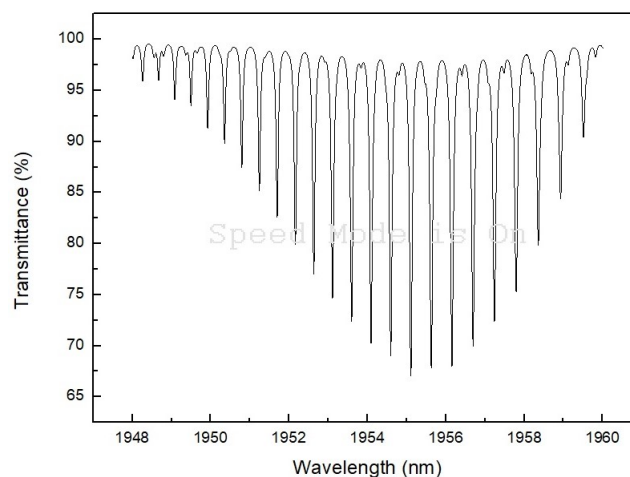


Figura 11: Gráfico do Hitran para uma célula padrão de CO_2 com concentração de 740 *torr* e 12 *cm* de comprimento

A figura 11 mostra o gráfico de um Hitran gerado, com um intervalo de comprimento de onda de 1948nm até 1960nm.

Existe uma forma de gerar o gráfico de transmitância, Hitran, acessível para todos, através do site do **HINTRANonline** [11]. Ele não faz apenas para o gás dióxido de carbono, além do mesmo, isótopos e diversos outros gases como o hidrocarbonetos e clorofluorcarbonetos.

3 Seção B - Metodologia Experimental

3.1 Bancada experimental

A bancada experimental é montada da seguinte forma, o laser sintonizável (4) está acoplado à fibra óptica (3) que está conectada a um acoplador (6) (50/50), isso é, ele divide a luz igualmente por duas fibras. Um dos braços está acoplado à um detector (detector 1)(5) e o outro braço à célula de fluxo com dióxido de carbono e em seguida ao detector (detector 2)(5). Os dois detectores estão ligados ao osciloscópio (1), onde os dados são lidos.

Para fazer identificar os comprimentos de onda que o laser está em cada momento do teste utiliza-se o OSA.

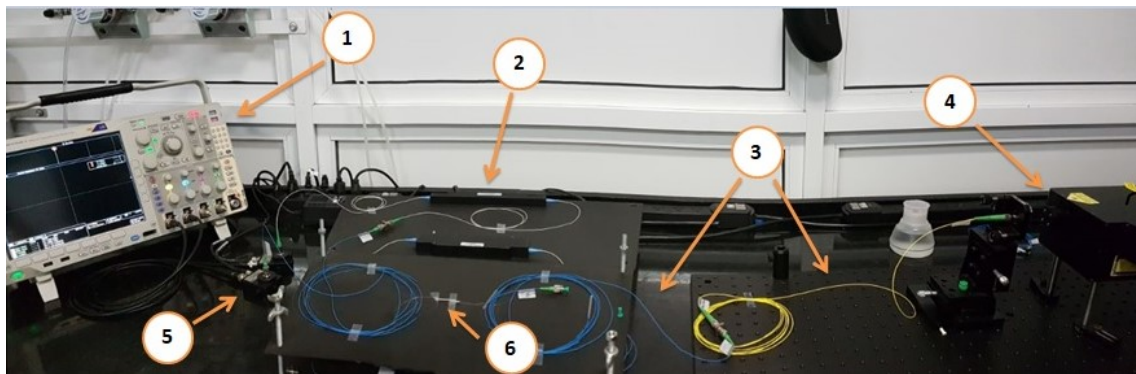


Figura 12: Montagem da bancada experimental

Onde:

1. Osciloscópio
2. Célula de fluxo
3. Fibra óptica
4. Laser sintonizável
5. Detectores
6. Acoplador

3.2 Equipamentos

1. Osciloscópio:

- Modelo: Mixed Domain Oscilloscopes (MDO3000)
- Fabricante: Tektronix
- 2 e 4 modelos de canais analógicos
- Modelos de banda larga de $1GHz$, $500MHz$, $350MHz$, $200MHz$, $100MHz$
- A largura de banda é atualizável (até $1GHz$)
- Taxa de amostra de até $5GS/s$
- $10M$ de comprimento de registro em todos os canais
- Taxa de captura de forma de onda máxima de $280,000wfms$
- Sondas de tensão passiva padrão com carga capacitiva de $3,9pF$ e banda larga analógica de $1GHz$, $500MHz$ ou $250MHz$
- Alcance de frequência
 - Padrão: 9 kHz - largura de banda do osciloscópio
 - Opcional: 9 kHz - 3 GHz

2. Detector:

- Modelo: PDA10D - InGaAs Amplified Detector
- Fabricante: Thorlabs
- Faixa de comprimento de onda: $1,2\mu m$ - $2,6\mu m$
- Largura de banda máxima: $15000kHz$
- Ganho: $10kV/A$ (carga (High impedance) Hi-Z) $5kV/A$ (carga 50Ω)
- Potencial equivalente ao ruído: $35pW/\sqrt{Hz}$
- Área ativa: $0,8mm^2$ ($\phi = 1,0mm$)
- Faixa de temperatura operacional: $10^\circ C$ até $50^\circ C$

3. Célula de fluxo:

- Modelo: Flowcell - H(80) SN 0120678
- Fabricante: Wavelength References
- Caminho óptico de $80cm$
- Pressão máxima: menor que a atmosférica ($1atm$)

4. Laser:

- Modelo: SFTL-CR-ZNS-2000-100-50 (antigo) ou CLT-2000/100-0.05-SF (novo)
- Fabricante: IPG Photonics
- Comprimento de onda central: $2000nm$
- Intervalo de sintonia: $100nm$
- Poder sobre o alcance da capacidade: $0,05W$

5. Fibra Óptica:

- Modo único

6. OSA (Optical Spectrum Analyser)

- Modelo: 203B
- Fabricante: Thorlabs
- Intervalo de comprimento de onda: $1,0\mu m$ até $2,6\mu m$ ($10000cm^{-1}$ até $3846cm^{-1}$)
- Noise floor: $-70dBm/nm$

7. Sensor de CO_2

- Modelo: K33 LP T/RH
- Fabricante: Senseair
- Intervalo de medição de CO_2 : $0ppm$ até $5000ppm$
- Faixa de medição de temperatura: $0^\circ C$ até $50^\circ C$
- Faixa de medição de umidade relativa: 0 até 100% (sem condensação)
- Precisão: $\pm 30ppm \pm 3\%$ de leitura
- Dimensões: $57mm \times 51mm \times 14mm$
- Faixa de temperatura de operação: $0^\circ C$ até $50^\circ C$
- Escala de umidade da operação: 0 até 80% de umidade relativa (sem condensação)
- Fonte de energia: 5-12 Volt DC

3.3 Testes Experimentais

Os testes consistiam em colocar diferentes concentrações de CO_2 na célula de fluxo (5% - 10% - 15% - 20%) e analisar 2 comprimentos de onda que estão na primeira banda de absorção do CO_2 (1954,09nm e 1954,59nm). Foi utilizado o OSA para monitorar a ida e a volta nesses comprimentos de onda. A ida e volta é chamado de ciclo, para cada concentração foram analisados 6 ciclos.

A célula de fluxo tem uma entrada e uma saída, a entrada está conectada por uma mangueira a um cilindro que tem a concentração desejada do gás e na saída está o sensor que mede durante todo o experimento a concentração do gás na célula.

O laser sintonizável foi ligado a uma potência de 9 *Watts* que representa 60% da sua capacidade.

Primeiramente foi utilizada uma bomba para retirar todo resíduo de gás na célula e depois foi jogado gás nitrogênio para chegar a uma concentração de CO_2 próximo a zero. Após isso ser feito colocou a concentração de 5% de CO_2 esperou estabilizar, capturou os dados no osciloscópio e foram salvos. Novamente retirou o gás todo e jogou N_2 , assim colocou a concentração de 10% de CO_2 , foi feito esse ciclo até 20% e depois retornou para 5%.

Para a captura do offset foi ligado o osciloscópio, detectores e o laser com 0% de potência sendo liberada.

4 Seção C

4.1 Resultados Experimentais

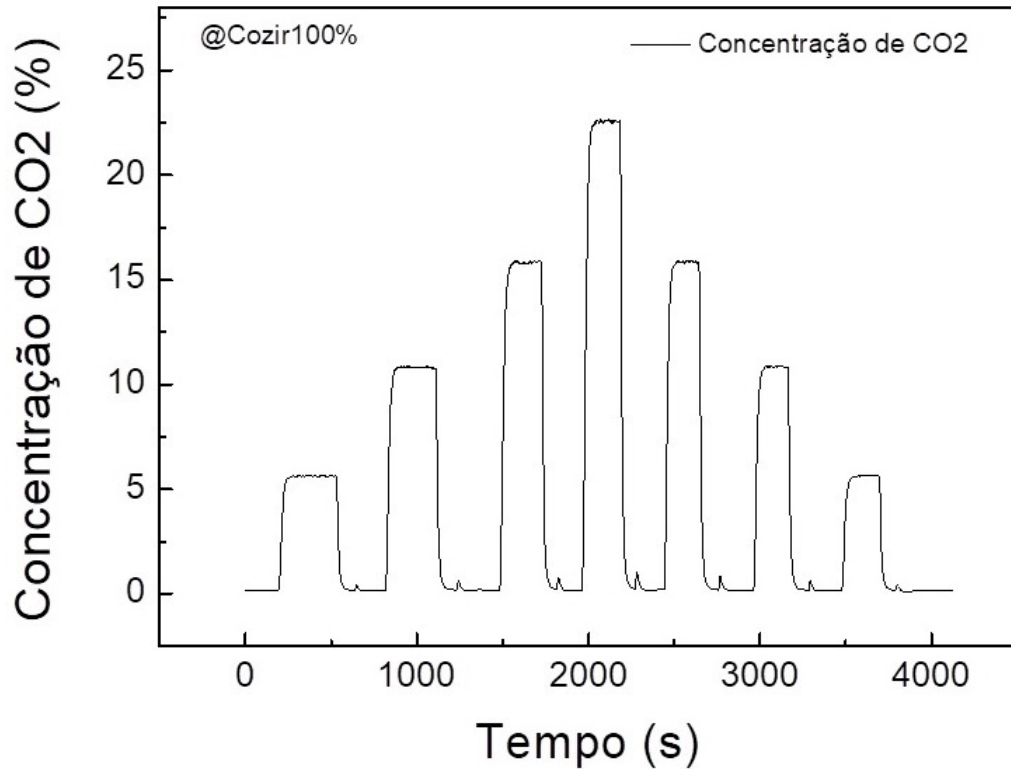


Figura 13: Gráfico Concentração CO2 (%) x Tempo (s)

Durante todo o teste o sensor de CO_2 permaneceu ligado, pegando assim a concentração do gás na sala, inicialmente, tendo uma concentração de 0,15%. A figura 13 mostra a curva concentração do gás x tempo, pode-se perceber que apesar de ter sido colocado na célula de fluxo concentrações de (5% - 10% - 15% - 20% - 15% - 10% - 5%), sensor não captou exatamente esses valores. Para 5% foi captado aproximadamente 5,6%, para 10% foi captado aproximadamente 10,5%, para 15% foi captado aproximadamente 15,8%, para 20% foi captado aproximadamente 22,4%.

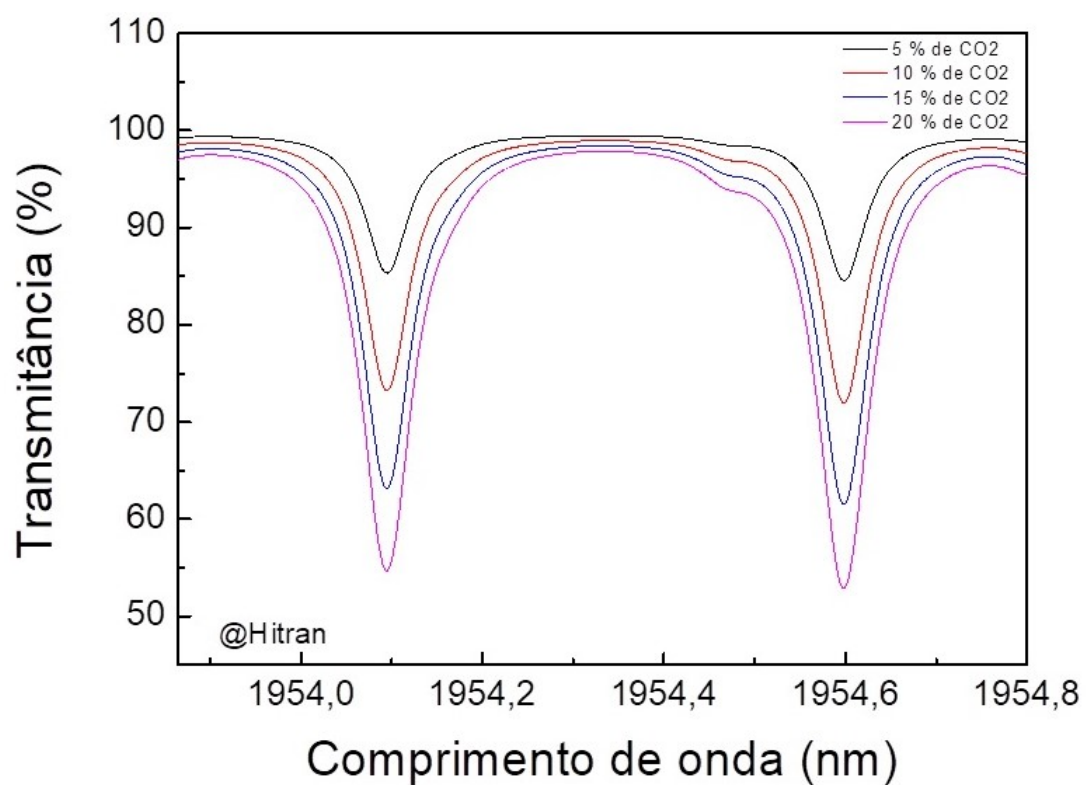


Figura 14: Gráfico Transmissão (%) x Comprimento de onda (nm)

A figura 14 mostra o Hitran que foi obtido para cada concentração de acordo com os dois comprimentos de onda desejados (1954,09nm e 1954,59nm).

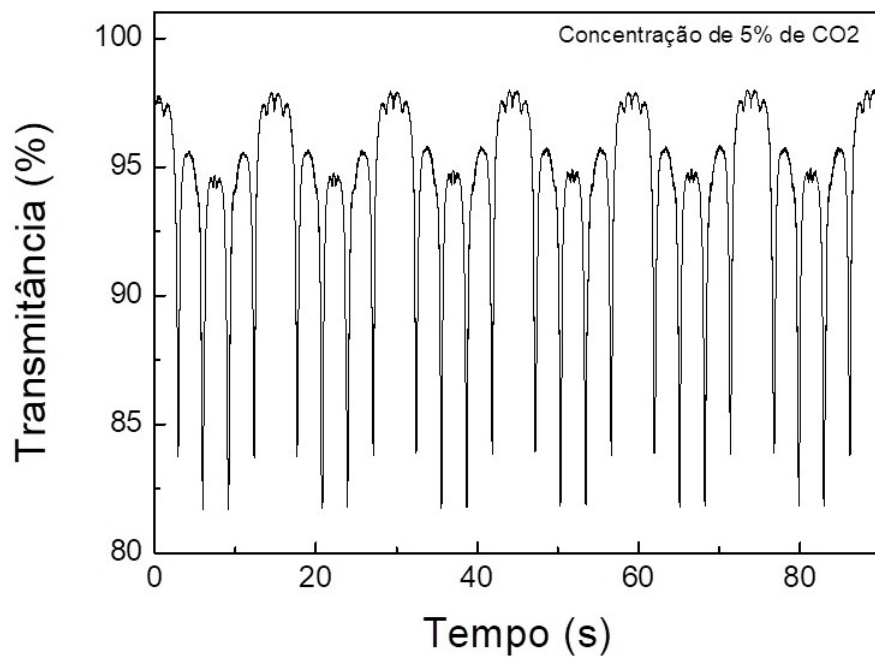


Figura 15: Gráfico para 5% de CO2 - Transmitância (%) x Tempo (s)

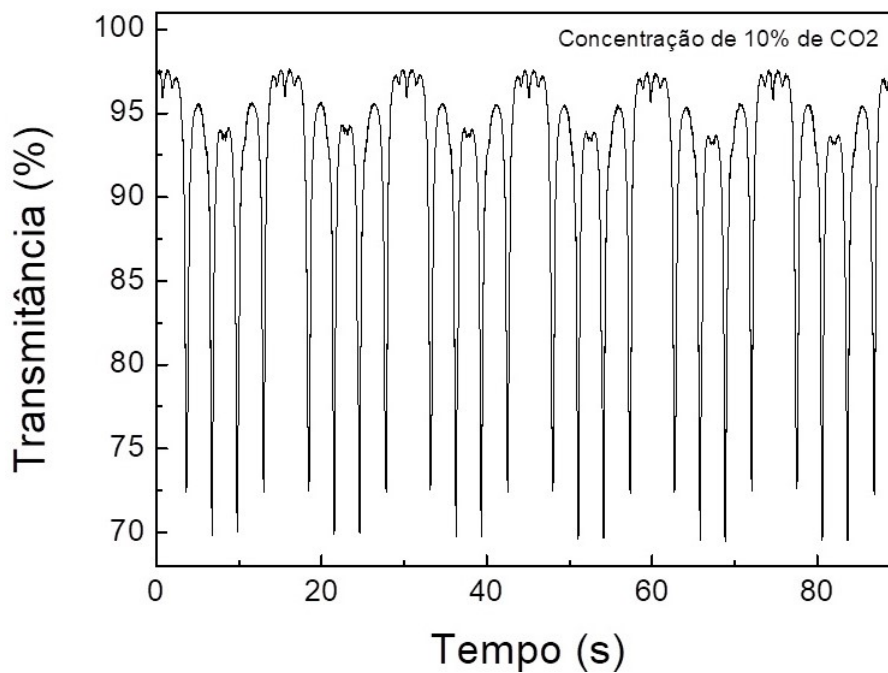


Figura 16: Gráfico para 10% de CO2 - Transmitância (%) x Tempo (s)

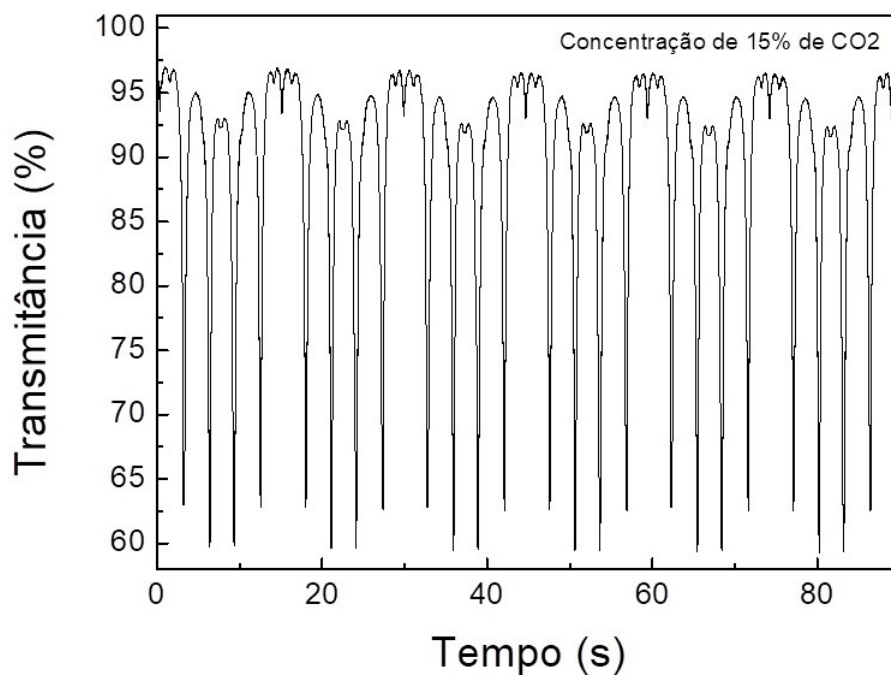


Figura 17: Gráfico para 15% de CO2 - Transmitância (%) x Tempo (s)

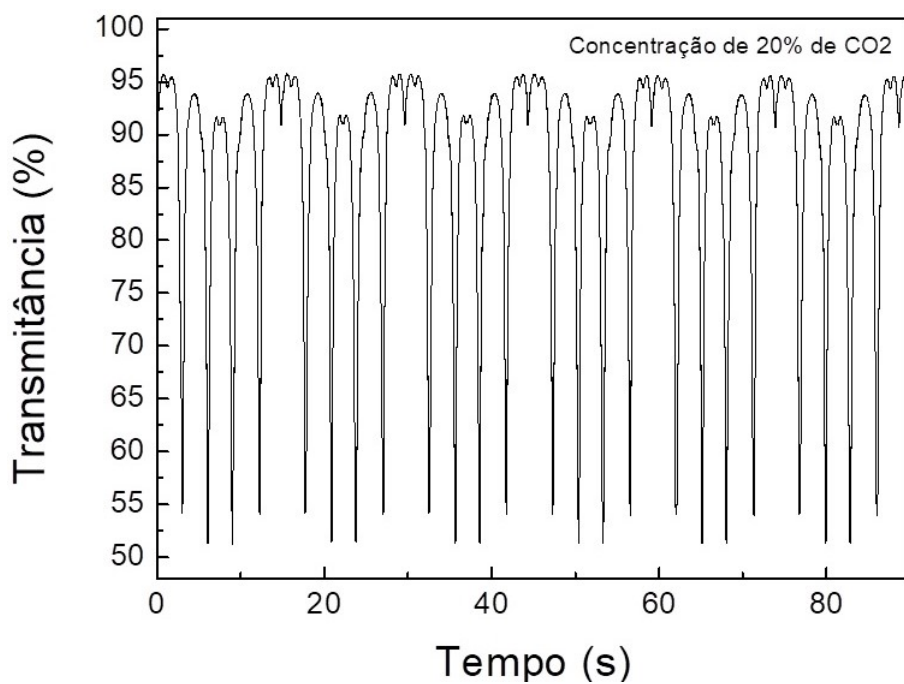


Figura 18: Gráfico para 20% de CO2 - Transmitância (%) x Tempo (s)

As figuras 15, 16, 17 e 18 representam os gráficos de transmitância x tempo para cada concentração especificada anteriormente, todas com os 6 ciclos. Como foi obtido pelo osciloscópio a tensão (Volts) que passou pelo detector 1 e a tensão que passou pelo detector 2 foi utilizado a equação da transmitância (4), onde detector 1 seria a luz que incide e o detector 2 a luz que atravessou. Com isso foi obtido a transmitância e antes de aplicar a equação foi subtraído o valor do offset de cada detector.

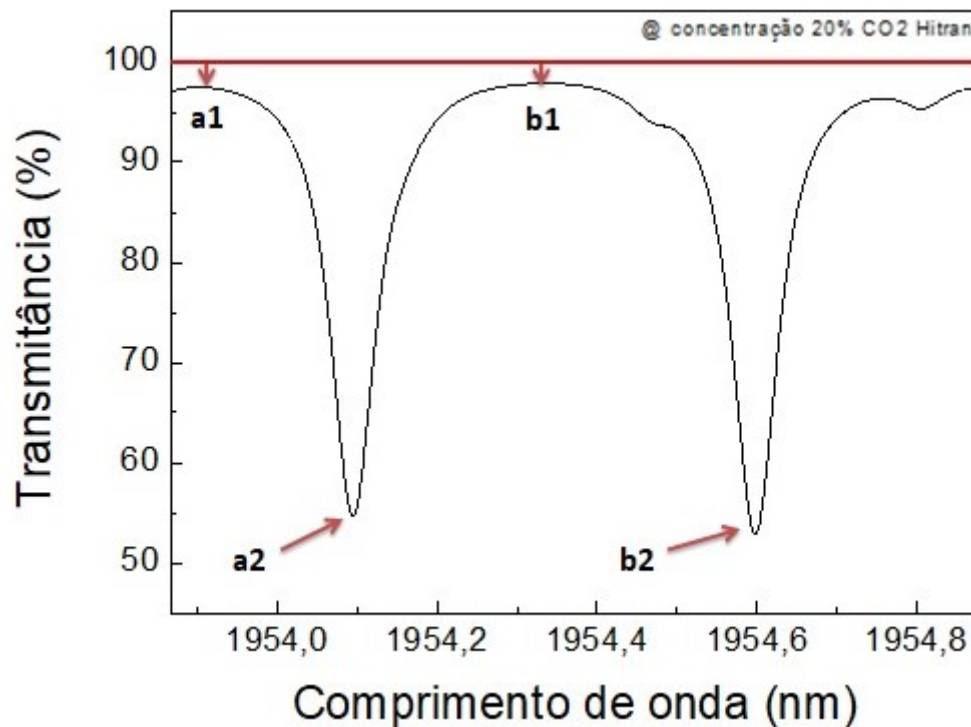


Figura 19: Offset para o Hitran

A figura 19 mostra o offset para o Hitran, ele seria uma compensação, pois os picos do Hitran não passam todos pelos mesmos valores, eles variam. Para não haver erros foi escolhido a linha do 100% de transmitância como base para obtenção de dados, pois todos os valores são muito próximo dessa linha.

As denominações **a1** e **b1** representam os valores do offset e **a2** e **b2** representam os valores das transmitâncias sem considerar o offset. Para que haja a compensação foi somado $a1 + a2$ e $b1 + b2$, obtendo assim os valores das transmitâncias. Isso foi feito para todas as concentrações na figura 19 mostra (concentração de 20%), mas é apenas para explicar.

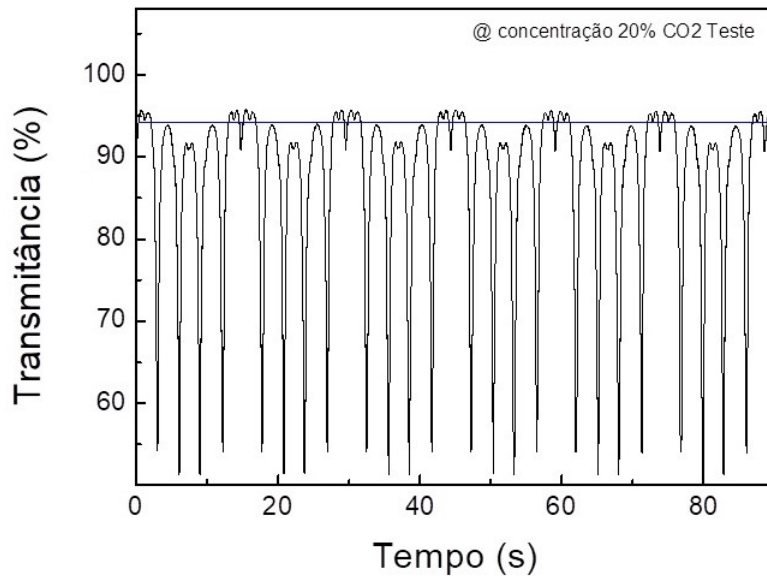


Figura 20: Linha média para Offset do teste

Assim como para o Hitran, os picos do teste também variam bastante e como eles são com valores muito diferentes foi escolhido uma linha média entre os picos de interesse para análise e essa linha seria levada até o 100% de transmitância (figura 20).

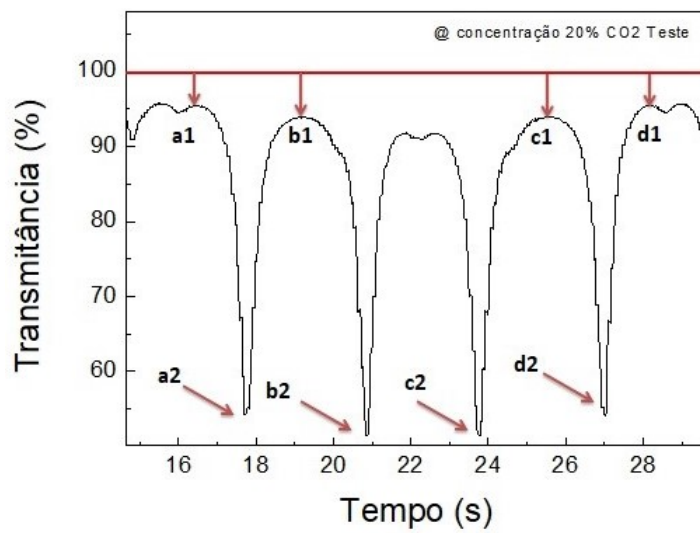


Figura 21: Offset para o teste

A figura 21 mostra o denominações que se assemelham ao do Hitran, a única diferença é que o offset $a1 = d1$ e $b1 = c1$, foi feito isso para todos os testes e todos os ciclos e tirado a média para cada comprimento de onda e compensado.

Tabela das transmitâncias para cada comprimento de onda de cada concentração de CO2							
5%		10%		15%		20%	
1954,09 nm	1954,59 nm	1954,09 nm	1954,59 nm	1954,09 nm	1954,59 nm	1954,09 nm	1954,59 nm
83,74	81,65	72,42	69,78	62,94	59,74	54,15	51,29
83,68	81,66	72,4	70,13	62,79	59,83	54,33	51,5
83,75	81,7	72,46	69,91	62,78	59,59	54,1	51,35
83,76	81,73	72,4	69,94	62,6	59,58	54,14	51,38
83,86	81,72	72,61	69,75	62,75	59,42	54,13	51,31
83,85	81,76	72,39	69,73	62,52	59,49	54,01	51,32
83,89	81,81	72,43	69,57	62,64	59,42	54,18	51,35
83,78	81,84	72,29	69,63	62,52	59,46	53,93	51,27
83,92	81,83	72,42	69,66	62,72	59,4	54,03	51,26
83,82	81,82	72,46	69,5	62,53	59,44	53,94	51,29
83,85	82,03	72,66	69,84	62,56	59,26	54,01	51,24
83,75	81,83	72,24	69,48	62,53	59,33	53,89	51,26
83,96	81,08	72,13	68,9	62,73	59,91		
83,87	81,01	71,85	68,84	62,5	59,89		
83,91	80,98	72,05	68,9	62,67	59,84		
83,8	81	71,76	68,83	62,64	59,84		
83,84	81,12	71,91	69,23	62,68	59,89		
83,66	81,15	71,87	69,07	62,56	59,89		
83,73	80,98	72	69,13	62,65	60,02		
83,72	80,98	71,77	69,15	62,58	59,83		
83,66	81,18	71,91	69,03	62,61	59,78		
83,52	80,97	71,75	69,06	62,49	59,81		
83,59	80,86	71,81	69,09	62,47	59,89		
83,66	81,13	71,62	68,91	62,44	59,89		

Figura 22: Tabela de transmitância para cada comprimento de onda e cada concentração

Foi pegos os valores de cada transmitância manualmente para cada comprimento de onda e para cada concentração e feito uma tabela com esses valores utilizando o Excel, mostrado na figura 22.

Média	84,87	83,51	73,35	71,58	64,02	62,09	56,17	54,32
Desvio Padrão	0,1097	0,3927	0,3140	0,4069	0,1208	0,2273	0,1255	0,0712

Figura 23: Média e desvio padrão para cada comprimento de onda e concentração

Na figura 23 mostra a média e o desvio padrão das transmitâncias para cada comprimento de onda e para cada concentração e nesse momento já foi somada a média do offset do teste.

Valores finais para teste e Hitran para cada comprimento de onda de cada concentração de CO2								
	5%		10%		15%		20%	
	1954,09 nm	1954,59 nm	1954,09 nm	1954,59 nm	1954,09 nm	1954,59 nm	1954,09 nm	1954,59 nm
Teste	84,87	83,51	73,35	71,58	64,02	62,09	56,17	54,32
Hitran	84,709	84,051	72,393	70,069	61,324	60,031	52,258	50,876

Figura 24: Tabela com o resultado final do teste

Na figura 24 mostra o resultado final dos testes todos com a compensação.

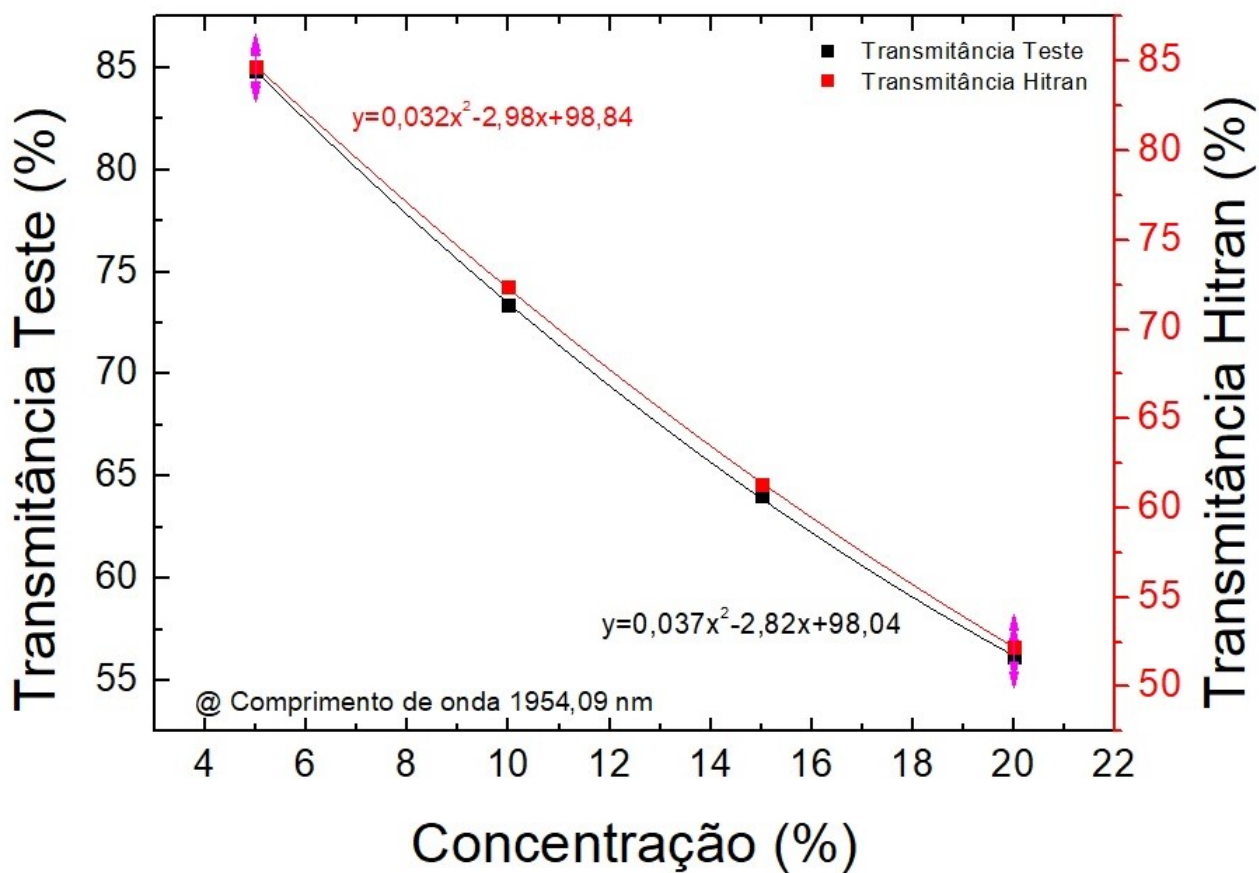


Figura 25: Gráfico Transmitância Teste (%) x Transmitância Hitran (%) x Concentração de CO2 (%) para comprimento de onda 1954,09 nm

A figura 25 mostra o gráfico da comparação entre a transmitância do Hitran e do teste para cada concentração no comprimento de onda de 1954,09 nm.

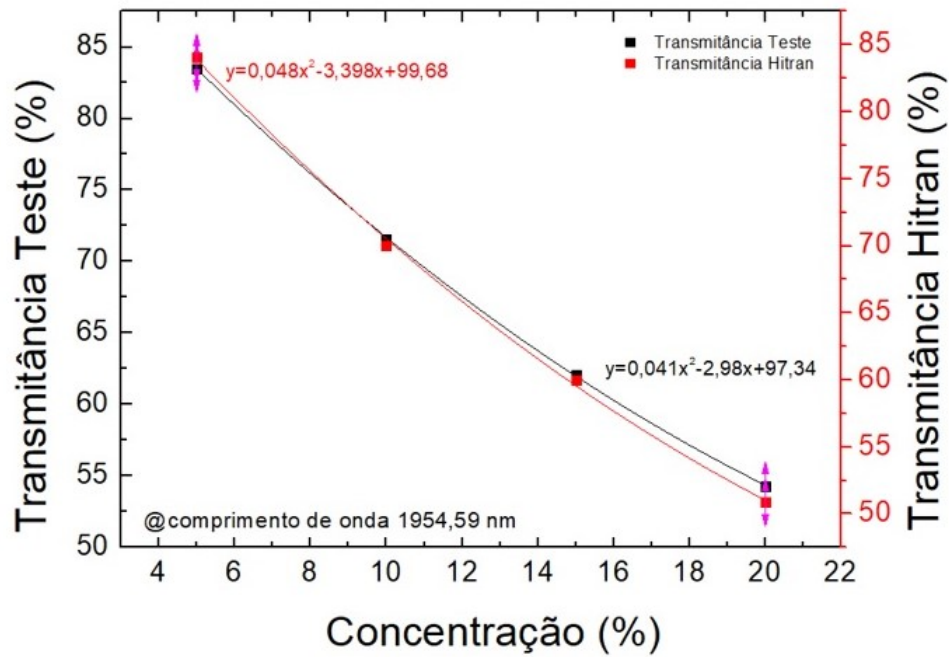


Figura 26: Gráfico Transmitância Teste (%) x Transmitância Hitran (%) x Concentração de CO2 (%) para comprimento de onda 1954,59 nm

A figura 26 mostra o gráfico da comparação entre a transmitância do Hitran e do teste para cada concentração no comprimento de onda de 1954,59 nm.

4.2 Conclusão

Os experimentos mostraram que os dados obtidos foram coerentes levando em conta o modelo base, Hitran. Como previsto na faixa de 0% até 20% a curva de transmitância teve um comportamento polinômial.

Os métodos experimentais se mostraram efetivos e confiáveis já que os resultados alcançados situaram-se dentro do esperado.

Para projetos futuros do projeto, a célula de fluxo poderá ser substituída por uma fibra com cavidades.

5 Referências Bibliográficas

1. Earth System Research Laboratory, [https : //www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html](https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html)
2. IBGE, [https : //agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/10125-ibge-divulga-indicadores-de-desenvolvimento-sustentavel-ids-2015.html](https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/10125-ibge-divulga-indicadores-de-desenvolvimento-sustentavel-ids-2015.html)
3. ONU, [https : //nacoesunidas.org/](https://nacoesunidas.org/)
4. CARDOSO, M., "Dióxido de Carbono", disponível em:
[https : //www.infoescola.com/quimica/dioxido-de-carbono/](https://www.infoescola.com/quimica/dioxido-de-carbono/)
5. Cooperative Institute for Meteorological Satellite Studies, [https : //cimss.ssec.wisc.edu/](https://cimss.ssec.wisc.edu/)
6. [https : //www.vernier.com/products/sensors/co2-bta/](https://www.vernier.com/products/sensors/co2-bta/)
7. [https : //www.co2meter.com/collections/co2-sensors/products/minir-100-pct-co2-sensor](https://www.co2meter.com/collections/co2-sensors/products/minir-100-pct-co2-sensor)
8. [http : //www.medlab.eu/english/products/patientmonitors/capnox/index.html](http://www.medlab.eu/english/products/patientmonitors/capnox/index.html)
9. MUNKHOLM, C. and WALT,D. R., "A fiber optic sensor for CO₂ measurement", Lawrence Livermore National Laboratory, 21 August 1987
10. Ferreira, C., "Fibras Ópticas", disponível em:
[http : //www.projetoderedes.com.br/artigos/artigo_fibras_opticas.php](http://www.projetoderedes.com.br/artigos/artigo_fibras_opticas.php)
11. [http : //hitran.org/](http://hitran.org/)