

Análise de Sensibilidade e Otimização de um Sensor de Explosivos baseado em Polímeros Fluorescentes

Tiago Filipe Pimentel das Neves
Engenharia Física
Departamento de Física
Faculdade de Ciências de Tecnologias
Universidade de Coimbra

Orientador: Professor Doutor Lino José Forte Marques
Categoria: Professor Auxiliar
Departamento de Engenharia Eletrotécnica e de Computadores

Júri:

Presidente: José Paulo Pires Domingues
Categoria: Professor Auxiliar
Departamento: Departamento de Física

Nome: Lino José Forte Marques
Categoria: Professor Auxiliar
Departamento: Departamento de Engenharia Eletrotécnica e de Computadores

Nome: Hugh Douglas Burrows
Categoria: Professor Catedrático
Departamento: Departamento de Química

Setembro 2013

Resumo

Esta dissertação baseia-se no estudo, otimização e desenvolvimento de um sensor optoelectrónico para a deteção de vapores libertados por materiais explosivos. A otimização foi feita recorrendo ao Software COMSOL MultiPhysics, onde várias geometrias a aplicar no sensor foram modeladas e comparadas. Todos os conceitos aplicados nas simulações foram verificados experimentalmente. Depois de obter os resultados das simulações foi feito um levantamento das vantagens e desvantagens de cada ideia testada e construiu-se um modelo para a geometria ideal do sensor, ou seja, a geometria que melhora a deteção de explosivos.

Quanto ao desenvolvimento do sensor, começou-se por verificar experimentalmente que os conceitos e ideias projetadas eram exequíveis, e testaram-se alguns polímeros diferentes. Tendo essa verificação efetuada, procedeu-se à procura e escolha dos melhores componentes para o protótipo seguindo-se a montagem e testes do sensor desenvolvido. Uma vez que se pretende que o sensor seja apenas sensível a vapores de explosivos, foram testadas algumas outras substâncias para assegurar o grau de seletividade necessário. A sua sensibilidade também foi estudada.

Por fim, também foi executado um estudo de caracterização do polímero utilizado, sendo que o objetivo era obter experimentalmente alguns parâmetros necessários para um conhecimento total das suas características. Este conhecimento possibilita uma melhor modelação computacional.

Palavras-chave: Fluorescência, Polímeros, Simulação Computacional, COMSOL MultiPhysics, Explosivos, Sensor

Abstract

This work focuses on the study, optimization and development of an optoelectronic sensor for the detection of vapours from explosive. The optimization was done using the Software COMSOL MultiPhysics, where various possible sensor geometries were modeled and compared. The concepts applied in simulation were experimentally verified. After obtaining the simulation results, a survey was made of advantages and disadvantages of each idea tested, and conclusions were taken about the optimized geometry to apply on the sensor.

Regarding the development of the sensor, it was first experimentally verified that the concepts and ideas were achievable, and some polymers were tested. After this confirmation, a survey and selection of the best components for the sensor was done, followed by the assembly and testing of the developed sensor. Since the sensor is intended to be only sensitive to vapors of explosives, some other substances were tested to assure the necessary degree of selectivity. Its sensitivity was also studied.

Finally, a study was also performed to obtain some details about polymer characterization. The objective is to obtain complete understanding of its characteristics to allow for better computer modeling.

Key—words: Fluorescence, Polymers, Computacional Simulation, COMSOL MultiPhysics, Explosives, Sensor

Agradecimentos

Todo este trabalho, bem como todo o sucesso acadêmico ao longo dos últimos 5 anos, não seriam de todo possíveis sem o apoio e ajuda de diversas pessoas.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Professor Lino Marques pelo acompanhamento, orientação e disponibilidade que sempre demonstrou bem como ao Instituto de Sistemas e Robótica por ter criado condições para que pudesse desenvolver a minha dissertação. Um agradecimento também ao Professor Hugh Burrows por todos os esclarecimentos e conselhos dados.

Aos colegas e amigos do ISR, Gilberto, Ricardo, Jorge, João, Gonçalo, José, Hugo e Fábio, um obrigado por todos os momentos passados dentro e fora do laboratório.

Também não esqueço todos aqueles amigos que já me acompanham desde que me lembro da minha existência, e que garantidamente me continuarão a acompanhar. Um muito obrigado ao João, ao Carlos, ao Gonçalo e ao Manuel por todos os momentos passados. Também importantes nos últimos 5 anos, um agradecimento especial ao Alexandre, ao Perdiz, ao Pierre, ao Henrique e à Diana pela amizade e companheirismo.

Por fim, e mais importante, a toda a minha família, principalmente às duas pessoas que nunca deixaram que nada me faltasse, educando e desenvolvendo a pessoa que hoje sou, os meus Pais. A eles, Evaristo e Irene, que merecem o meu maior agradecimento, dedico este trabalho.

Índice

Resumo.....	i
Abstract	ii
Agradecimentos	iii
Índice	iv
Lista de Acrónimos	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas.....	ix
Capítulo 1	1
1. Introdução	1
1.1. Motivação e Enquadramento.....	1
1.2. Projeto TIRAMISU	3
1.3. Objetivos	4
1.4. Estrutura da Tese.....	4
Capítulo 2	5
2. Estado da Arte e Conceitos Científicos e Tecnológicos	5
2.1. Estado da Arte	5
2.2. Conceitos Científicos e Tecnológicos.....	11
Capítulo 3	19
3. Simulação Computacional.....	19
3.1. Função Objetivo	19
3.2. Caracterização do Polímero.....	20
3.3. COMSOL MultiPhysics	22
3.4. Modelos Simulados	24
3.5. Resultados	28
3.6. Câmara Final.....	39
Capítulo 4	41
4. Desenvolvimento e Resultados	41
4.1. Confirmação de Conceitos	41
4.2. Abordagens Possíveis	46
4.3. Constituição do Sensor.....	47
4.4. Arquitetura e Funcionamento	51
4.5. Testes Realizados.....	53
4.6. Especificações Finais do Sensor.....	58
Capítulo 5	60
5. Conclusões e Trabalhos Futuros.....	60

Referências	61
Anexos	64
Anexo 1 – LEDs	64
Anexo 2 - Díodos Laser	66
Anexo 3 – Dispositivos de Detecção Ótica	68
Espectrómetros	68
Fotodetetores	68
Anexo 4 – Condicionamento Eletrónico	70
Anexo 5 – <i>Software</i> para Arduíno.....	71
Anexo 6 – <i>Software</i> MATLAB	74

Lista de Acrónimos

ERW – Explosives Remnants of War

GPR – Ground Penetrating Radar

NQR – Nuclear Quadropole Resonance

TNT – Trinitrolueno

RDX – Research Department Explosive (Explosive Nitromine)

PET – Pentaerythritol Tetranitrate

ISR – Instituto de Sistemas e Robótica

TIRAMISU – Toolbox Implementation for Removal of Anti-personnel Mines, Submunitions and Uxo

UXO – Unexploded Ordnance

LED – Light-Emitting Diode

EW – Evanescent Wave

USB – Universal Serial Bus

FPGA – Field-Programmable Gata Array

DL – Diode Laser

TTL – Transistor-Transistor Logic

LASER – Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

ISD – Injection Laser Diode

OPSL – Optically Pumped Semiconductor Laser

CCD – Charge-Coupled Devices

ISR – Instituto de Sistemas e Robótica

AFP – Amplifying Fluorescence Polymers

ADC – Analog-to-Digital Converter

PWM – Pulse-Width Modulation

PDE – Partial differential equation

CD – Compact Disk

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 – DISTRIBUIÇÃO DE MINAS ANTIPessoais PELO MUNDO [5]	2
FIGURA 1.2 – TÉCNICAS DE DETECÇÃO DE MINAS [6]	3
FIGURA 2.1 – DUPLA DETECÇÃO USANDO TRÊS LEDS [7]	5
FIGURA 2.2 – SENSOR QUÍMICO [8]	5
FIGURA 2.3 – SENSOR FLUORESCENTE PARA DETECÇÃO DE EXPLOSIVOS [9]	6
FIGURA 2.4 – DETETOR FLUORESCENTE PORTÁTIL DE VAPORES EXPLOSIVOS [10]	6
FIGURA 2.5 – SENSOR ÓTICO DE ABORDAGEM DIFERENCIAL [11]	7
FIGURA 2.6 – ESQUEMÁTICO DE SENSOR DE POTÁSSIO [12]	7
FIGURA 2.7 – SENSOR DE EXPLOSIVOS BASEADO EM FIBRAS ÓTICAS [13]	8
FIGURA 2.8 – DETETOR DE EXPLOSIVOS BASEADO EM FIBRAS ÓTICAS [15]	8
FIGURA 2.9 – SENSOR FLUORESCENTE [16]	9
FIGURA 2.10 – DETETOR AFP (“AMPLIFYING FLUORESCENCE POLYMERS”) [15]	9
FIGURA 2.11 – CONCEITOS DIFERENCIAIS COM APENAS UMA CÂMARA [15]	9
FIGURA 2.12 – FIDO ^R [18]	10
FIGURA 2.13 – ESQUEMÁTICO PATENTEADO DO FIDO ^R [19]	11
FIGURA 2.14 – MÓDULO SENSÍVEL DO FIDO [17]	11
FIGURA 2.15 – ESPETRO DE ABSORÇÃO E FLUORESCÊNCIA [22]	13
FIGURA 2.16 – DIFERENTES MODOS DE ORGANIZAÇÃO MOLECULAR [24]	15
FIGURA 2.17 – ESPETRO DE ABSORÇÃO DO POLÍMERO [23]	16
FIGURA 2.18 – ESPETRO DE EMISSÃO DO POLÍMERO [23]	16
FIGURA 3.1 – DIAGRAMA DAS VARIÁVEIS DO PROBLEMA	19
FIGURA 3.2 – MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA O ESTUDO DO POLÍMERO	21
FIGURA 3.3 – RESULTADOS DA INTENSIDADE LUMINOSA MEDIDA	21
FIGURA 3.4 – GRÁFICO POLAR DA EMISSÃO DO POLÍMERO	22
FIGURA 3.5 – CRIAÇÃO DE UMA MODELAÇÃO NO COMSOL	23
FIGURA 3.6 – CÂMARA DE VERIFICAÇÃO E RESPECTIVA MODELAÇÃO	25
FIGURA 3.7 – MONTAGEM DE VERIFICAÇÃO DA SIMULAÇÃO	26
FIGURA 3.8 – REPRESENTAÇÃO DA SIMULAÇÃO	26
FIGURA 3.9 – CÂMARA PARALELEPIPEDAL	27
FIGURA 3.10 – MODELAÇÃO DA PRIMEIRA CÂMARA DE AMOSTRAGEM	27
FIGURA 3.11 – MODELAÇÃO DA ESFERA	28
FIGURA 3.12 – TUBO DE POLÍMERO EM CÂMARA CILÍNDRICA	28
FIGURA 3.13 – VERIFICAÇÃO EXPERIMENTAL DA SIMULAÇÃO	29
FIGURA 3.14 – DIAGRAMAS DE PROPAGAÇÃO DA LUZ	30
FIGURA 3.15 – DIAGRAMAS DA FLUORESCÊNCIA EMITIDA PELO POLÍMERO	30
FIGURA 3.16 – VARIAÇÃO DA LUMINOSIDADE EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO DO LED	31
FIGURA 3.17 – VARIAÇÃO DA ORIENTAÇÃO DO LED RELATIVAMENTE AO POLÍMERO	33
FIGURA 3.18 – VARIAÇÃO DA LUMINOSIDADE COM O VOLUME DA CÂMARA	33
FIGURA 3.19 – VARIAÇÃO DA LUMINOSIDADE COM AS DIMENSÕES DA CÂMARA	34
FIGURA 3.20 – EXEMPLO DE UMA MEDIÇÃO	34
FIGURA 3.21 – VARIAÇÃO DA LUMINOSIDADE COM A ÁREA DO POLÍMERO	35
FIGURA 3.22 – RESULTADOS DA SIMULAÇÃO	35
FIGURA 3.23 – VARIAÇÃO DA LUMINOSIDADE COM O DIÂMETRO DO TUBO DE POLÍMERO	36
FIGURA 3.24 – EXEMPLO DE UMA DAS MEDIÇÕES	37
FIGURA 3.25 – MÁXIMO E MÍNIMO DE LUMINOSIDADE	37
FIGURA 3.26 – RESULTADOS CÂMARA 3	38
FIGURA 3.27 – CÂMARA FINAL	39
FIGURA 4.1 – ARQUITETURA DO SISTEMA DE TESTES DO POLÍMERO	41
FIGURA 4.2 – CÂMARA DE AMOSTRAGEM	41
FIGURA 4.3 – ESPETRO DE EMISSÃO E DE ABSORÇÃO DO POLÍMERO [23]	42
FIGURA 4.4 – ESPETRO COMPLETO	42

FIGURA 4.5 – VARIAÇÃO DA FLUORESCÊNCIA	43
FIGURA 4.6 – TESTE DE REVERSIBILIDADE	43
FIGURA 4.7 – TUBO DE ALUMÍNIO	44
FIGURA 4.8 – RESULTADOS DO TUBO DE ALUMÍNIO	44
FIGURA 4.9 – TESTES DO NOVO POLÍMERO	44
FIGURA 4.10 – SEGUNDA MONTAGEM EXPERIMENTAL	45
FIGURA 4.11 – RESULTADOS	45
FIGURA 4.12 – ANÁLISES POSSÍVEIS DE FLUORESCÊNCIA [26]	46
FIGURA 4.13 – AMPLIFICADORES DE TRANSIMPEDÂNCIA EM DOIS MODOS DE FUNCIONAMENTO.	48
FIGURA 4.14 – ESQUEMÁTICO DO DRIVER DE CONTROLO DO LASER DÍODO	49
FIGURA 4.15 – CÂMARA OTIMIZADA SIMPLIFICADA	50
FIGURA 4.16 – CÂMARA UTILIZADA NO PRIMEIRO PROTÓTIPO	51
FIGURA 4.17 – ARQUITETURA DO SISTEMA	51
FIGURA 4.18 – 1º ENSAIO ADC1	54
FIGURA 4.19 – 1º ENSAIO ADC2	55
FIGURA 4.20 – 2º ENSAIO ADC1	55
FIGURA 4.21 – 2º ENSAIO ADC2	56
FIGURA 4.22 – 3º ENSAIO	57
FIGURA 4.23 – 4º ENSAIO	58
FIGURA 4.24 – ASPETO FINAL DO PROTÓTIPO DESENVOLVIDO	59

Lista de Tabelas

TABELA 1 – ACIDENTES POR REGIÃO 1999-2008	1
TABELA 2 – VARIÁVEIS DEPENDENTES DAS EQUAÇÕES UTILIZADAS	24
TABELA 3 – VALIDAÇÃO DA SIMULAÇÃO	29
TABELA 4 – MÁXIMOS DE LUMINOSIDADE	31
TABELA 5 – ORIENTAÇÃO DO LED	32
TABELA 6 – ATENUAÇÕES SIMULADAS NA PRESENÇA DE VAPORES DE NITROBENZENO	39
TABELA 7 – REGISTOS ADC DDC112	52

More than machinery we need humanity!

The Great Dictator (1940)

Capítulo 1

1. Introdução

1.1. Motivação e Enquadramento

Nos dias de hoje, um dos grandes problemas de muitas cidades e países que passaram ou ainda passam por guerras militares é a grande quantidade de minas antipessoais que continuam por lá espalhadas. Uma mina antipessoal é um material explosivo que é detonado quando alguém a pisa ou se aproxima, podendo afetar qualquer tipo de pessoa, militar ou civil, crianças ou adultos. Estas minas provocam grandes ferimentos, causando a morte ou a lesão grave de membros do corpo humano, podendo levar à amputação. Muitas vezes, os feridos por estas minas acabam por se encontrar em zonas onde é impossível recorrer aos serviços básicos de saúde, o que torna a situação bastante mais complicada. Estima-se que no período temporal entre o ano de 1999 e 2009, foram ativadas cerca de 73 mil minas antipessoais em 119 áreas territoriais diferentes [1].

Região (Nº total de regiões)	Regiões	Acidentes
Ásia (40)	21	33,627
África (48)	32	16,390
Médio Oriente e Norte de África (18)	17	8,558
Américas (35)	14	7,202
Estados Independentes (12)	12	4,628
Europa (42)	23	3,171
Total (195)	119	73,576

Tabela 1 – Acidentes por Região 1999-2008

Este tipo de minas é bastante simples e barato de produzir, sendo que podem ser construídas sem grandes recursos [2]. A partir de 3 dólares já é possível construir pequenas minas com materiais plásticos, bastante mais difíceis de detetar que as tradicionais minas metálicas. A sua desativação tem que ser feita de um modo individual, e tem custos que podem variar entre 300 e 1000 dólares por cada mina. Mesmo recorrendo a vários mecanismos avançados de deteção e desativação, estima-se que para cada 5000 minas desativadas morre um trabalhador e lesionam-se gravemente dois devido a explosões acidentais.

Para além destas consequências trágicas para milhares de vidas humanas, também existem outras consequências importantes e que se devem ter em atenção. Um terreno com minas acaba por ser um terreno inabitável e acaba por se tornar numa zona que não pode ser explorada em termos agrícolas. Muitas vezes, as minas foram colocadas em terrenos já habitados ou em zonas de agricultura e quintas de pasto, podendo destruir plantações ou grupos de animais que são a base sustentável de muitas famílias. Danificando este tipo de produções, a economia do país acaba por se ressentir também, baixando também o seu índice de produção alimentar. Um exemplo claro deste problema é a produção agrícola do Afeganistão que, na ausência de minas nos seus territórios, aumentaria num valor até 200% [3].

Existem cerca de 2000 tipos diferentes de minas, [4] que perfazem um total de muitos milhões de minas espalhadas pelo mundo e, para além das antipessoais ainda existe as minas antitanques. As minas antitanques são construídas com o objetivo de eliminar ameaças

provenientes de veículos militares, sendo que podem ser acionadas por indução, ou por pressões a rondar os 300kg.

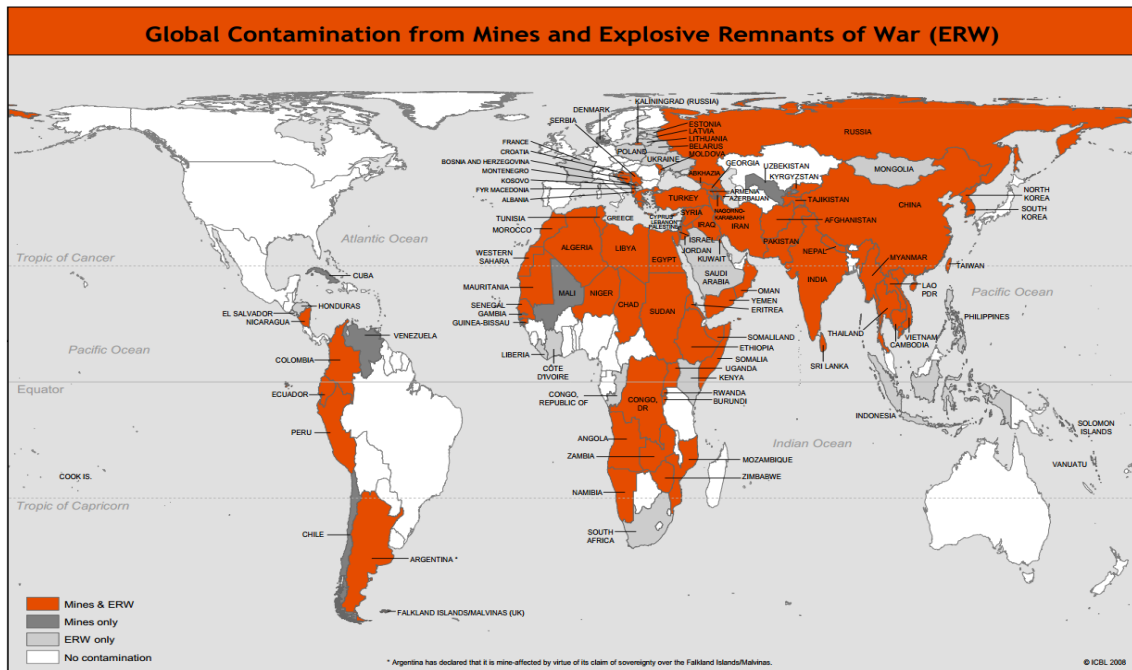


Figura 1.1 – Distribuição de minas antipessoais pelo mundo [5]

Existem varias técnicas de detecção, sendo que as equipas de desminagem ainda possuem uma baixa eficiência uma vez que há muitos fatores que impedem a sua detecção. As minas são bastante difíceis de observar a olho, uma vez que estão geralmente enterradas. Mais fácil de detetar a olho são os campos de minas, sendo que nesses casos existem sempre algumas já detonadas e que criam um aspeto visual fácil de entender.

A técnica mais comum é a detecção de metais, que consiste na criação de um campo magnético, que é distorcido pela presença de metais nas suas redondezas. Atualmente, esta técnica acaba por se tornar um pouco ineficiente, uma vez que as minas antipessoais mais recentes não possuem nenhum material metálico na sua constituição, possuindo encapsulamentos de plástico ou madeira. Já menos utilizada, tendo em conta os riscos que se correm, é a utilização de um objeto pontiagudo metálico que se vai enterrando no solo procurando sentir a presença das minas pela resistência à sua colocação. Esta técnica é demonstrada na Figura 1.2.

Um outro método bastante comum é a utilização de tanques ou veículos de grande porte que percorrem áreas afetadas com a finalidade de rebentar todas as minas antipessoais. Devido ao seu grande porte, estes não sofrem qualquer dano, e são capazes de limpar grandes áreas territoriais sem a utilização de sensores ou outros meios de detecção. Também já se utilizam helicópteros com arados que varrem os solos, evitando o contato direto do veículo com o solo.

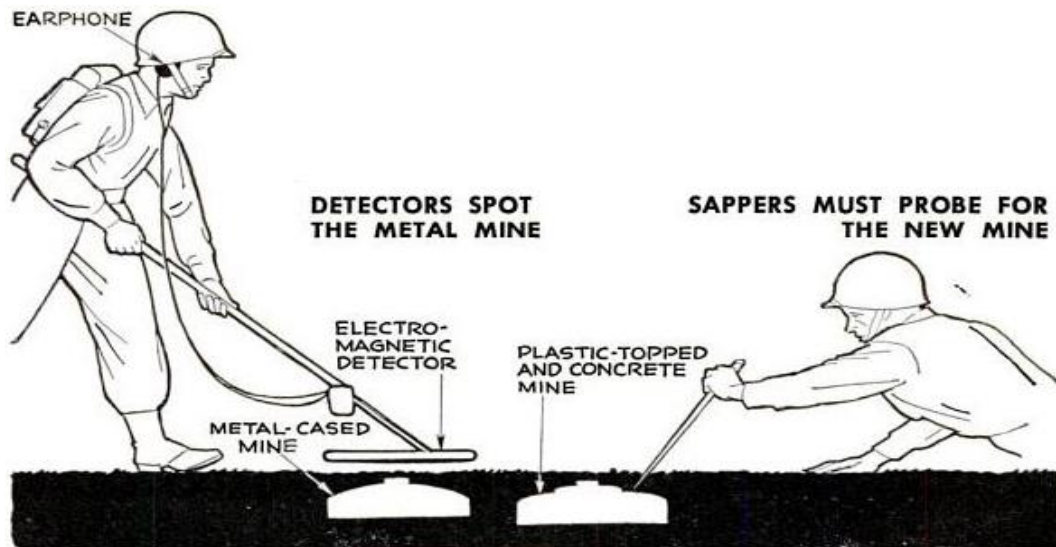


Figura 1.2 – Técnicas de deteção de minas [6]

Para além destes métodos, existem ainda outras técnicas eletromagnéticas, como GPR (*Ground Penetrating Radar*), Micro-ondas, NQR (*Nuclear Quadropole Resonance*), Infravermelhos, Ultrassons, Raios-X, Neutrões, ou mesmo técnicas biológicas como a utilização de animais e bactérias.

Nos últimos anos, têm-se desenvolvido vários estudos e investigações no ramo dos detetores de odor, sendo que atualmente já existem detetores capazes de detetar moléculas de nitrobenzeno, cuja unidade básica, o grupo “nitro”, se encontra na estrutura de materiais explosivos, como TNT (*Trinitrolueno*), RDX (*Research Department Explosive*) ou PET (*Pentaerythritol Tetranitrate*).

Tendo em conta todos estes fatores e problemas apresentados, conclui-se que o problema das minas antipessoais ainda é um problema de resolução a longo termo, podendo causar impactos em setores sociais e económicos.

1.2. Projeto TIRAMISU

Um dos grupos que se dedica a esta problemática, e onde o trabalho desta dissertação se inclui, é o TIRAMISU (*Toolbox Implementation for Removal of Anti-personnel Mines, Submunitions and Uxo*), um projeto de desminagem humanitária que envolve diferentes universidades e grupos de investigação de vários países. O objetivo principal deste projeto é fornecer uma ferramenta capaz de tornar a desminagem um processo mais simples, rápido e eficaz, promovendo a paz, a segurança e prevenindo futuros conflitos relacionados com as minas e explosivos espalhados pelo mundo.

Em Portugal, o grupo envolvido é o ISR (Instituto de Sistemas e Robótica), localizado na Universidade de Coimbra, que está responsável por dois dos módulos de trabalho do projeto global. Esses módulos designam-se “*Ground-based Close-in Detection*”, cujo objetivo é criar ferramentas avançadas de deteção de minas e outras armas explosivas, como detetores metálicos, radares penetrantes de solos e sensores químicos, e o segundo, designado “*Stand-off Detection*”, onde se pretende criar detetores controlados remotamente por veículos aéreos ou por biossensores.

Este trabalho situar-se-á então no primeiro desses módulos e visa a construção e otimização de um sensor químico que detete minas e qualquer outra arma explosiva, que se designam, UXOs, “*unexploded ordnance*”.

1.3. Objetivos

Visto então o problema e o enquadramento no âmbito do projeto TIRAMISU, segue-se então a definição e estruturação desta dissertação e dos objetivos gerais do trabalho. O objetivo geral desta dissertação divide-se em duas partes complementares, sendo a primeira a otimização da câmara de amostragem e geometria de um sensor optoelectrónico sensível a gases emitidos por minas antipessoais, e a segunda o desenvolvimento eletrónico e análise de sensibilidade desse próprio sensor.

O primeiro passo para o atingir é estudar a viabilidade da técnica de deteção que se pretende implementar, percebendo se a ideia é exequível e possível de implementar. Após ter esta confirmação debruçam-se as atenções nos objetivos primordiais desta dissertação, esperando no fim obter um protótipo funcional e otimizado do sensor em questão.

1.4. Estrutura da Tese

Esta dissertação encontra-se dividida em 5 grandes capítulos. No Capítulo 1 é feita uma introdução à problemática por detrás do trabalho em si bem como uma explicação geral a todo o projeto onde este se inclui. O Capítulo 2 diz respeito ao estado da arte, sendo apresentados trabalhos e desenvolvimentos que já se fizeram nesta área, apresentando também um dispositivo comercial, cujo princípio de funcionamento se assemelha ao projetado neste trabalho. Ainda neste capítulo é feita uma abordagem teórica a todos os conceitos científicos e tecnológicos necessários para um melhor entendimento de todos os assuntos abordados. Seguidamente, no Capítulo 3, são apresentados todos os detalhes teóricos e de desenvolvimento da simulação computacional realizada, bem como os resultados obtidos. Todos os pormenores relacionados com o desenvolvimento do sensor, ou seja, todos os passos para a implementação prática dos conceitos e ideias projetadas são apresentados no Capítulo 4, onde se encontram também todos os resultados e todos os gráficos obtidos e explicações para o obtido. Por fim, Capítulo 5 resume todas as conclusões e considerações finais bem como um projeto para os trabalhos futuros que advêm deste aqui efetuado.

Capítulo 2

2. Estado da Arte e Conceitos Científicos e Tecnológicos

2.1. Estado da Arte

Nos últimos tempos, e tendo em conta a grave problemática que envolve a deteção e desativação de minas antipessoais, têm surgido bastantes trabalhos e investigações relacionadas com assuntos de desminagem e deteção de explosivos. A juntar a estes estudos, também existem bastantes trabalhos que visam estudar aspetos relacionados com a fluorescência de materiais. Estes dois assuntos são os que mais interesse despertam para esta dissertação, uma vez o sensor que se pretende desenvolver tem o objetivo de detetar explosivos, recorrendo à análise de fluorescência de alguns materiais.

Para o estudo de fluorescência encontram-se muitos trabalhos de grau de complexidade baixo, como é o caso de um estudo da Universidade de Warsaw na Polónia [7]. O estudo é datado de 2010 e consiste numa dupla deteção de luz utilizando três LEDs (*Light-Emitting Diodes*). Um dos LEDs é utilizado para excitar uma amostra colocada numa cuvete no centro da geometria, enquanto os outros dois, a funcionar como detetores, detetam a fluorescência emitida e a absorção por parte da substância.

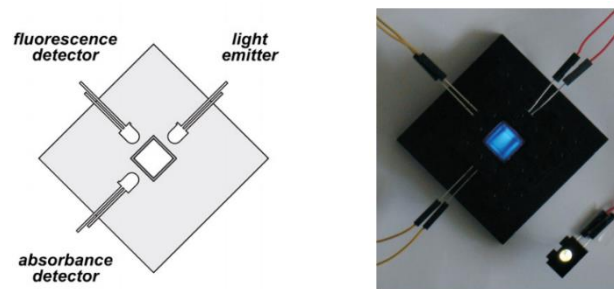


Figura 2.1 – Dupla deteção usando três LEDs [7]

Um pouco mais complexo que o primeiro exemplo apresentado é um estudo de um grupo de investigadores de universidades da Irlanda e do Japão[8], onde desenvolveram um sensor químico baseado na tecnologia LED, usando um no seu modo tradicional de emissor, e outro como detetor.

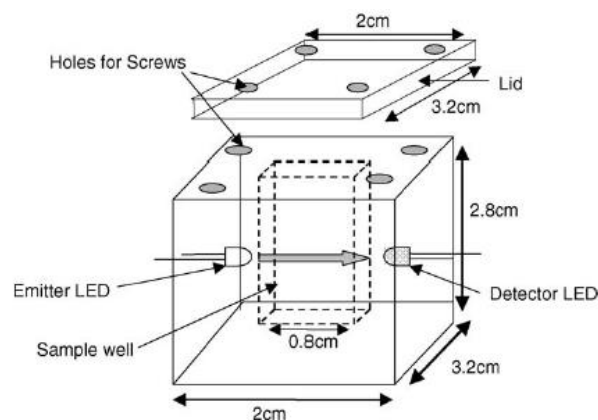


Figura 2.2 – Sensor químico [8]

Os conceitos aqui aplicados são semelhantes aos do primeiro exemplo mencionado, sendo que a amostra que se pretende analisar é colocada no espaço vazio no centro da câmara.

Mais elaborado, e mais enquadrado no tema desta dissertação, é um outro estudo da Universidade de Idaho, nos Estados Unidos da América [9]. Este estudo teve como objetivo a construção de um sensor para detecção de explosivos e a sua geometria foi a seguinte:

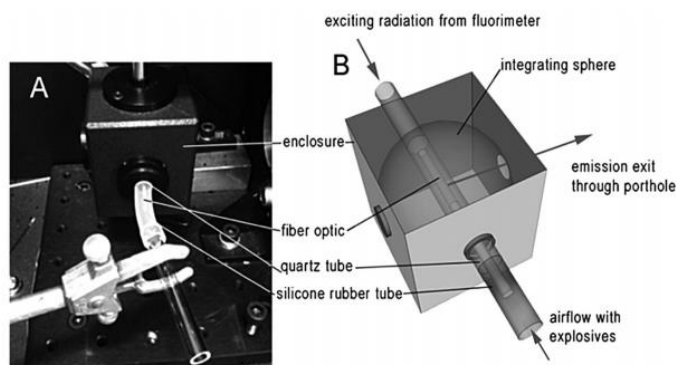


Figura 2.3 – Sensor fluorescente para detecção de explosivos [9]

Utilizam uma técnica de uma esfera integrativa, que permite uma boa intensidade luminosa no seu interior e utilizam, e para detecção de fluorescência utilizam um Fluorómetro, o que torna a montagem experimental dependente de uma bancada de laboratório. A luz é conduzida por uma fibra ótica e o ar a medir circula por um tubo de quartzo que passa pelo meio da esfera. O importante reter deste trabalho é a técnica da esfera integrativa e da utilização de fibras óticas para condução da luz.

Mais enquadrado no assunto central desta dissertação está um trabalho de investigadores da Universidade de Shaanxi, na China, onde desenvolveram um detetor portátil para vapores explosivos [10]. O diagrama que representa este detetor pode ser observado na seguinte imagem:

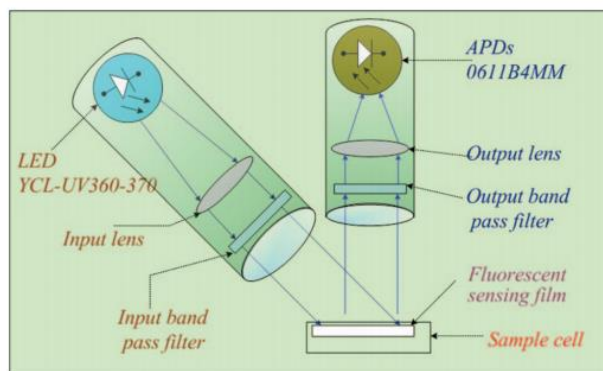


Figura 2.4 – Detetor fluorescente portátil de vapores explosivos [10]

Utilizam um LED como fonte de luz e lentes para filtrar e direcionar a luz para a célula de amostragem. A luz emitida pelo filme fluorescente é novamente filtrada e direcionada para um fotomultiplicador. Neste detetor, controlam a intensidade de corrente que passa pelo LED com um circuito de controlo. Este circuito permite garantir o funcionamento do LED sem oscilações, garantindo sempre o mesmo estado de operação.

Um estudo também interessante publicado num artigo da Universidade de Dublin [11] sugere a utilização de uma câmara dupla, onde existe um canal de referência.

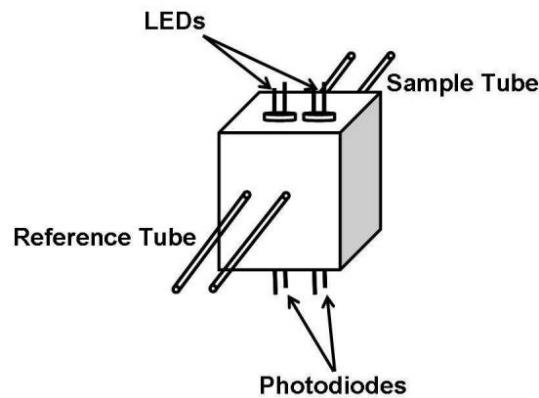


Figura 2.5 – Sensor óptico de abordagem diferencial [11]

Como se conclui pela Figura 2.5 existe um tubo com um ar de referência que se mantém constante, sendo que o ar que se quer analisar apenas é introduzido no tubo de medição. A ideia da câmara dupla permite aplicar conceitos diferenciais, onde apenas a diferença entre as câmaras é detetada.

Um estudo um pouco distante do busílis desta dissertação é um publicado por investigadores espanhóis, que desenvolveram um fotómetro portátil para detetar potássio [12]. O importante deste estudo acaba por ser o modo como trabalham a eletrónica do sensor, uma vez que introduziram um conceito de controlo da luz emitida pelo LED a partir da deteção direta da luz emitida.

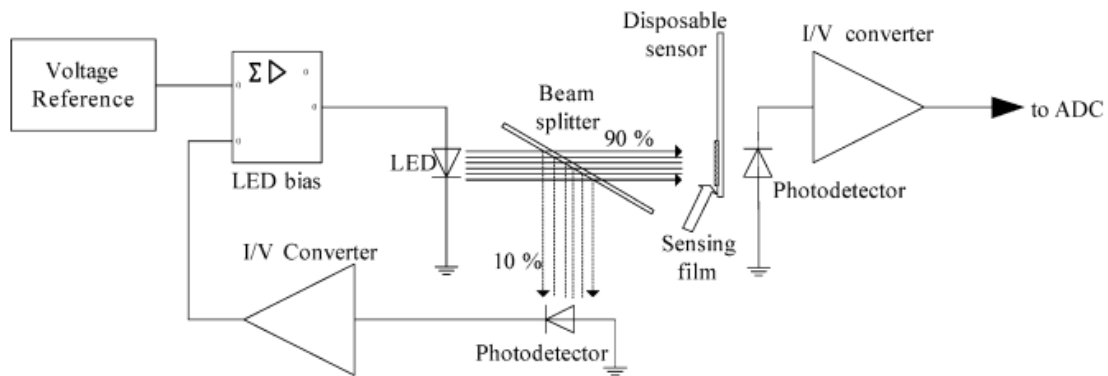


Figura 2.6 – Esquemático de sensor de potássio [12]

Utilizam um LED como fonte de luz, que embaterá no filme sensível e acrescentam um Beam Splitter, um dispositivo que desvia alguma da luz proveniente do LED para um fotodetector de controlo. A parte da deteção é feita com outro fotodetector ligado a um conversor corrente-tensão que encaminha o sinal para um ADC para posterior tratamento.

Um outro estudo para aplicar em bancadas de laboratório também com conceitos importantes é desenvolvido por universidades do Canadá [13], onde aplicam conceitos de fibras óticas para deteção de explosivos. Basicamente o esquema que explica a montagem é o seguinte:

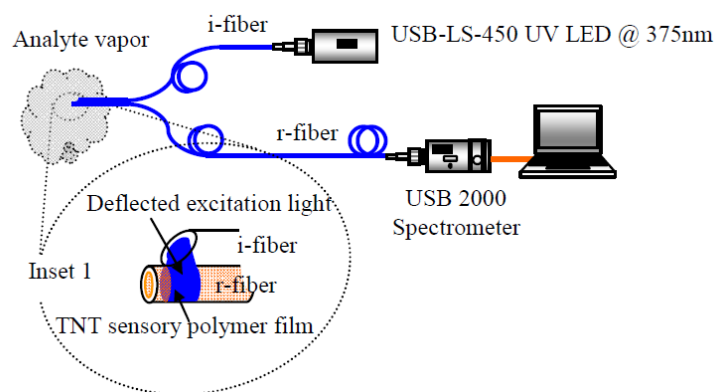


Figura 2.7 – Sensor de explosivos baseado em fibras óticas [13]

Utilizam duas fibras óticas, uma que leva a luz do LED para o vapor que se pretende analisar, e outra que recebe a luz proveniente de um filme de polímero sensível aos explosivos e a encaminha para um espectrómetro onde se recebem e analisam os dados.

Um outro tipo de sensor de explosivos desenvolvido é patenteado [14] e explicado no livro “*Photonic Sensing – Principles and Applications for Safety and Security Monitoring* [15] e pode-se representar do seguinte modo:

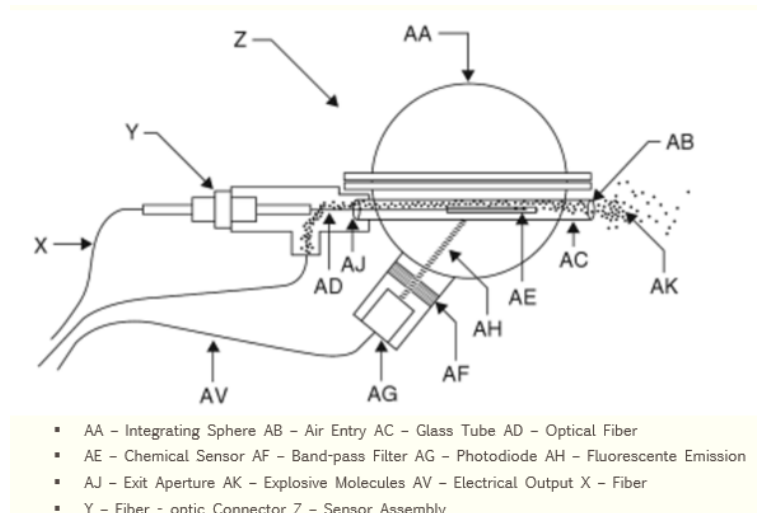


Figura 2.8 – Detetor de explosivos baseado em fibras óticas [15]

Utilizam novamente uma esfera integrativa e um dispositivo químico sensível aos gases explosivos. A condução da luz é assegurada por uma fibra ótica colocada dentro de um tubo de vidro. Esta fibra é construída por um núcleo com $200\mu\text{m}$ e possibilita a colocação da luz no local desejado com perdas insignificantes. A deteção da fluorescência é feita por um fotodíodo, depois de passar por um filtro passa banda, que seleciona a componente desejada, removendo toda a luz que não diz respeito à fluorescência.

Outro sensor fluorescente [16] utilizado para detetar vapores nitroaromáticos foi desenvolvido por universidades Francesas, que utilizam um fotomultiplicador como detetor de luz e duas fontes de excitação.

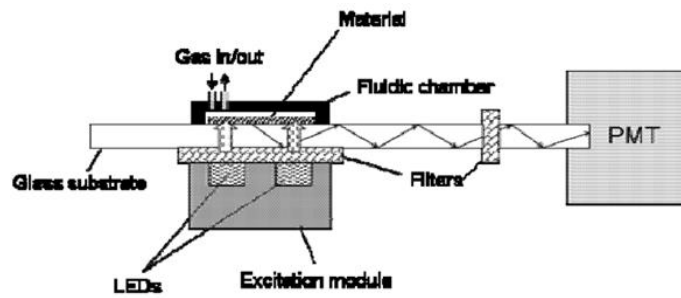


Figura 2.9 – Sensor fluorescente [16]

Nesta técnica, o gás circula por um dos lados do material sensível, sendo que a excitação e a detecção é feita pelo lado oposto. Mais uma vez e à semelhança de quase todos os outros trabalhos, o sinal luminoso que chega ao fotomultiplicador é filtrado, removendo partes indesejadas.

Um outro exemplo parecido com este mencionado anteriormente, retirado novamente do livro “Photonic Sensing – Principles and Applications for Safety and Security Monitoring”, [15] volta a utilizar um fotomultiplicador como detetor sendo que utilizam um tubo do material sensível aos vapores. Utilizam também uma bomba de ar, e um controlador de fluxo, que permite selecionar a quantidade de gás que se pretende analisar.

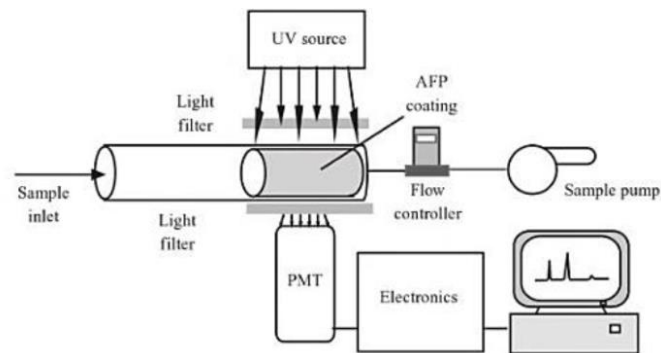


Figura 2.10 – Detetor AFP (“Amplifying Fluorescence Polymers”) [15]

Ainda no mesmo livro, é apresentada outra ideia interessante, que implementa conceitos diferenciais a uma só câmara, utilizando dois polímeros diferentes, sendo que apenas um é sensível aos vapores explosivos. O outro polímero insensível funciona como referência. Neste caso também são utilizados tubos de polímero, por dentro dos quais circula o gás que se pretende analisar.

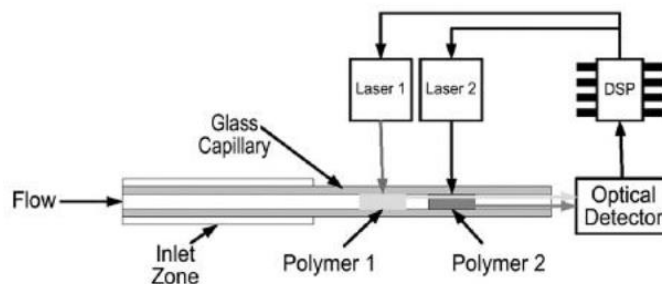


Figura 2.11 – Conceitos diferenciais com apenas uma câmara [15]

Por último, resta apresentar um dispositivo comercial que apresenta características semelhantes às pensadas para a base desta dissertação, e que envolve muitos dos conceitos apresentados até agora. Designa-se FIDO^R XT, e é um produto da empresa ICX Technologies, empresa que desenvolve sensores de vários tipos. Utilizam a tecnologia AFP e podem ser configurados de diferentes modos tendo em conta a aplicação. Esta adaptação é facilitada pela constituição do sensor, uma vez que possui uma unidade de controlo e uma unidade sensorial separada, podendo facilmente ser adaptada a diferentes ambientes.

Este sensor é portátil e providencia resultados em tempo real com bastante sensibilidade e segundo a empresa criadora, conseguem ter performances semelhantes às conseguidas com a utilização de cães. São utilizados tanto em áreas afetadas com minas como em pontos de controlos de segurança e garantem uma sensibilidade na ordem de grandezas de partes por quadrilhões. Embora possua esta grande sensibilidade, o FIDO^R não consegue detetar compostos explosivos de plástico, que possuem uma baixa pressão de vapor, uma vez que os sinais medidos confundem-se com o ruído. Para melhorar este aspeto, terá que se aumentar significativamente o sinal medido, melhorando a componente ótica do sensor, ou reduzindo os ruídos elétricos causados pelos componentes elétricos. [17]

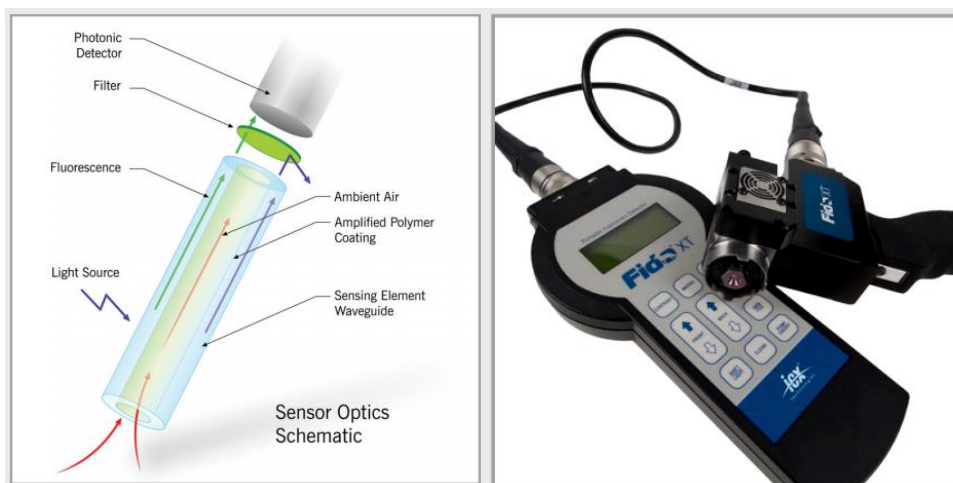


Figura 2.12 – FIDO^R [18]

Depois de analisar a patente [19], conclui-se que a aspiração do ar a analisar é feita recorrendo a uma bomba de ar, que faz circular o ar pela parte sensível do sensor. Esta parte sensível é constituída por um polímero fluorescente, uma fonte de excitação, um detetor, e um andar conversor para o sinal do detetor. Como se pode observar na Figura 2.13, um tubo de polímero é colocado ao longo do tubo de medição, aumentando assim a área de contacto com as substâncias explosivas. Este polímero é colocado num encapsulamento que funciona como um guia de onda, sendo que a sua estrutura possibilita fenómenos de reflexões internas. A luz total é depois filtrada antes de chegar ao módulo detetor, uma vez que apenas se pretende analisar a fluorescência.

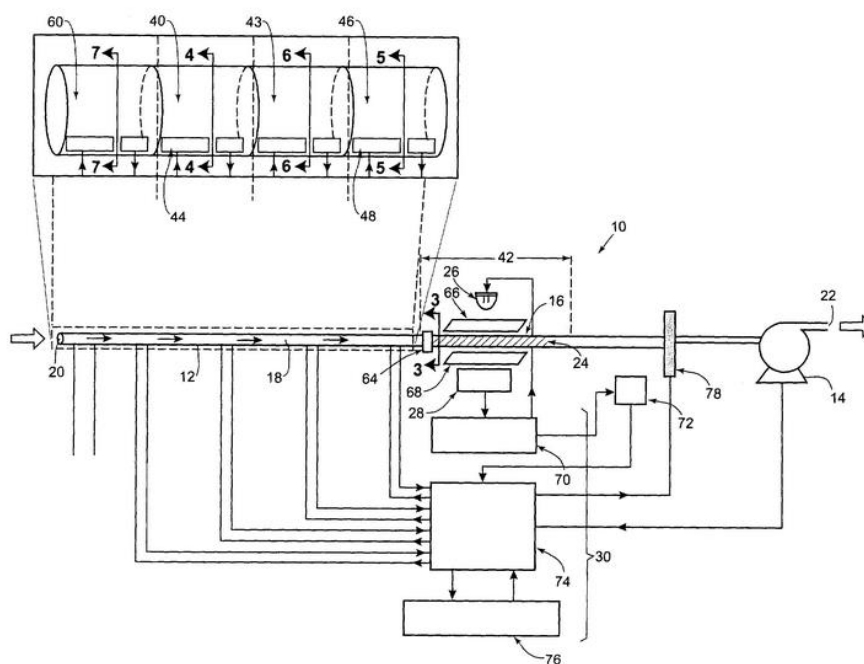


Figura 2.13 – Esquemático patentado do FIDO[®] [19]

O módulo sensível aos explosivos encontra-se depois do tubo e é constituído por um LED violeta, um filtro e um fotodetector. A presença do gás atenua a fotocorrente e é atenuação que é tratada e analisada.

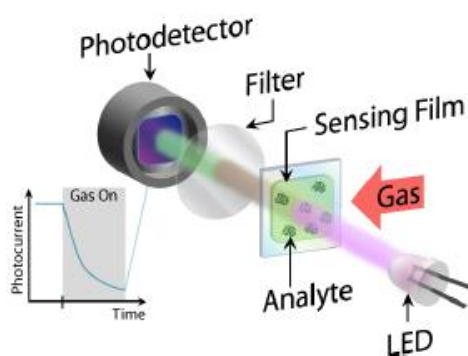


Figura 2.14 – Módulo sensível do FIDO [17]

2.2. Conceitos Científicos e Tecnológicos

Visto então qual o ponto de situação de grande parte dos estudos já desenvolvidos até aos dias de hoje, é importante perceber quais os conceitos científicos e tecnológicos importantes para um melhor entendimento desta dissertação.

Começa-se por uma breve abordagem aos detetores químicos em geral, dando maior ênfase aos detetores químicos optoelectrónicos, seguido a explicação física de fenómenos de fluorescência. Após estes tópicos iniciais, falar-se-á de polímeros e das suas características importantes, bem como dos possíveis instrumentos e componentes utilizados neste trabalho. O tópico seguinte baseia-se na breve apresentação de conceitos básicos relativos a circuitos de condicionamento, quer ótico, quer eletrónico.

2.2.1. Sensores Químicos

Um sensor é um dispositivo que converte uma grandeza medida num sinal mensurável, portanto, um sensor químico é um dispositivo que transforma informação química, dependente da concentração de uma determinada substância, numa grandeza analítica útil e fácil de medir. Possuem duas unidades básicas de funcionamento, o recetor e o transdutor [20]. No recetor de um sensor químico a informação química é transformada em energia para depois ser medida pelo transdutor. A parte transdutora transforma a energia que transporta a informação química num sinal analítico mensurável. A componente recetora do sensor pode ser utilizada segundo vários princípios. Princípio físico, onde a transdução da informação em energia é feita através de absorção, reflexão, condução, mudanças de temperatura, etc. Princípio químico, no qual ocorre uma reação química que dá origem a um sinal analítico e princípio bioquímico, no qual um processo bioquímico é a origem do sinal analítico. Muitas das vezes não é possível afirmar com certeza qual o princípio de funcionamento por detrás do sensor, uma vez que podem estar presentes vários.

Idealmente um sensor químico terá que ser capaz de produzir uma resposta confiável para uma amostra química específica, em tempo real e com sensibilidade de detetar desde uma molécula única a grandes quantidades. Estas características possibilitariam a sua utilização numa larga área de aplicações, mas na realidade, muitos dos sensores são desenhados para satisfazer necessidades de aplicações específicas. Sendo assim, é importante avaliar o sensor de acordo com várias características, como sensibilidade, especificidade, gama dinâmica de valores mensuráveis, tempo de resposta e durabilidade. Muitos destes fatores são determinados pelas características do filme sensível, sendo que outros estão relacionados com o meio de aquisição e tratamento das grandezas adquiridas.

Dentro da categoria dos sensores químicos pode-se fazer uma separação e categorização em vários ramos: óticos, eletroquímicos, elétricos, mássicos, magnéticos, termométricos e relacionados com outros fenómenos como por exemplo radiação X ou β . Geralmente encontram-se sensores constituídos por combinações de outros sensores, e designam-se Multisensores.

Um fator importante para os sensores com bases de deteção químicas são as características ambientais do ar envolvente, como a humidade ou a luminosidade. Estes fatores podem influenciar as reações químicas responsáveis pela deteção, afetando então possíveis resultados. Para evitar falhas deste tipo, os métodos de deteção terão que ser pensados e construídos tendo em conta as condições aproximadas dos locais em questão, e terão que ser capazes de ser calibráveis para cada ambiente.

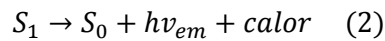
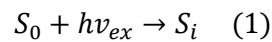
O sensor que se pretende desenvolver envolve vários dos fenómenos explicados anteriormente, uma vez que será constituído por um meio transdutor químico, responsável pela reação química que permite detetar a substância em causa, e um sistema optoelectrónico de excitação e deteção da luz pelo transdutor emitida. Dentro da categoria dos sensores químicos, este sensor situar-se-á no grupo dos sensores químicos óticos.

2.2.2. Princípios de Fluorescência

O elemento transdutor do sensor que se pretende desenvolver é um polímero fluorescente, e antes de entrar na explicação teórica do próprio polímero, é importante dar uma explicação sobre o fenómeno físico de fluorescência. A fluorescência é um caso particular do

fenômeno de luminescência, ou seja, emissão de luz por uma substância quando submetida a um estímulo luminoso.

Num material com propriedades luminescentes, os elétrons constituintes ao absorverem radiação vão deixar o seu estado energético fundamental, passando para um estado excitado. Neste estado excitado, vão ocorrer colisões com as moléculas vizinhas, levando o elétron a perder energia. Esta perda de energia leva a um retorno do elétron para o seu estado fundamental, e é neste retorno que o elétron liberta energia na forma de fótons. O tempo de decaimento deste tipo de fenômenos define o tipo de luminescência, sendo que se for muito rápido, com tempos na ordem dos nano segundos, o fenômeno designa-se fluorescência, mas se for na ordem nos micro segundos, designa-se fosforescência. Um fenômeno de fosforescência pode ser observado, com baixa intensidade, em grandes intervalos de tempo após a excitação inicial. Relativamente à fluorescência, as equações que regem o fenômeno são as seguintes [21]:



A Equação 1 traduz o fenômeno de excitação, onde o elétron recebe uma energia de hv_{ex} , que traduz a energia do fóton da radiação incidente com uma frequência de ν_{ex} e a Equação 2 representa a etapa seguinte, onde o elétron excitado emite uma radiação com um frequência diferente e menos energética ν_{em} . Ao mesmo tempo alguma energia é libertada na forma de calor. Os termos S_0 e S_1 dizem respeito ao estado fundamental e excitado do elétron.

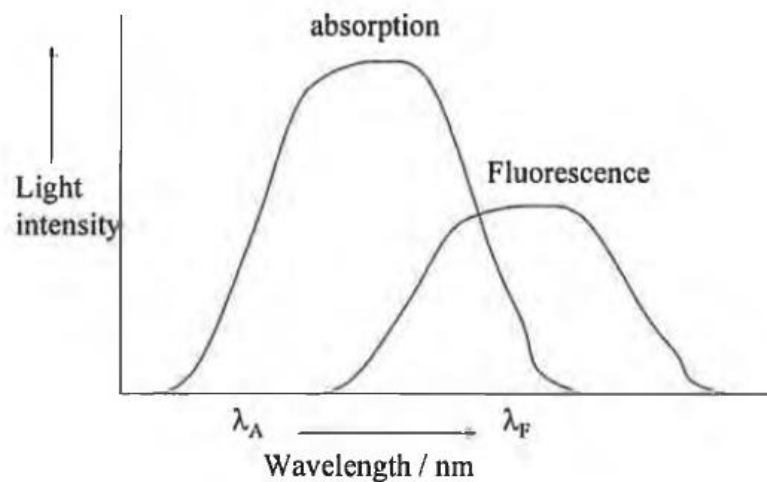


Figura 2.15 – Espectro de absorção e fluorescência [22]

O tempo que os átomos ou moléculas permanecem no estado excitado antes da emissão de um fóton designa-se “Tempo de Vida” e a fluorescência representa-se tipicamente por uma equação deste tipo:

$$[S_1] = [S_1]_0 e^{-\tau t} \quad (3)$$

$[S_1]$ representa a concentração do estado excitado no instante t , $[S_1]_0$ a concentração inicial e τ a taxa de decaimento ou o inverso do tempo de vida de fluorescência.

A eficiência do processo de fluorescência é dado pelo quociente entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos e existem atualmente inúmeras aplicações práticas que envolvam fluorescência. Mineralogia, sensores químicos, detetores biológicos são alguns desses exemplos.

2.2.3. Polímero

Como já dito, o transdutor do sensor que se pretende implementar é um polímero fluorescente. Um polímero é um composto químico de elevada massa molecular produzido pela ligação covalente de unidades mais pequenas, os monómeros. Exemplos de monómeros são por exemplo os hidrocarbonetos, que reagindo em cadeia podem formar vários tipos de plásticos. Esta reação entre os monómeros, que pode ocorrer por adição ou condensação, designa-se polimerização, e o resultado são polímeros complexos. O número de unidades estruturais repetidas na estrutura designa-se por grau de polimerização e os polímeros podem ser categorizados como termoplásticos, presentes em garrafas plásticas e outras caixas e reservatórios, termorrígidos, que são polímeros rijos, facilmente quebráveis como resinas e algumas colas, e elastómeros, que se situam entre as duas classes anteriores, apresentando alta elasticidade, como é o caso de borrachas e pneus.

Quando as ligações entre as unidades monoméricas não são covalentes puras, possuindo também algumas deslocalizações de eletrões π , formam-se polímeros orgânicos conjugados, que constituem uma classe de materiais tecnologicamente importantes. Uma deslocalização de eletrões π acontece quando os eletrões de uma molécula não estão associados a um único átomo, mas sim a conjunto deles. O eletrão deslocalizado em vez de orbitar em torno de um só átomo, acaba por descrever uma orbita complexa em torno de um conjunto deles. Este fenómeno torna-se importante sendo que reações inesperadas são evitadas uma vez que os eletrões deslocalizados acabam por tornar a configuração mais estável. Nestas situações a orbita do eletrão é maior, uma vez que percorre um espaço maior, levando a que o comprimento de onda de excitação também se torne maior, baixando a sua energia.

Este tipo de polímeros conjugados possuem atualmente uma vasta área de aplicação, recorrendo-se das suas propriedades eletrónicas, óticas e magnéticas. Uma grande variedade de investigadores focaram atenções nesta tecnologia, criando aplicações variadas como sensores orgânicos, lasers, televisões, painéis luminosos, etc.

A emissão de luz por parte de um polímero envolve a alteração de estados dos seus eletrões, tal como explicado no capítulo anterior e o rendimento quântico de fluorescência de polímeros conjugados depende fortemente da sua estrutura química.

O polímero utilizado e estudado ao longo deste trabalho foi desenvolvido pelo Departamento de Química da Universidade de Coimbra e designa-se por PF2T Etil Celulose (poli [9,9-dioctilfluoreno-2,7-dielo-co-bitiofeno]). É um polímero conjugado fluorescente que emite na gama azul do espetro eletromagnético. É fabricado dissolvendo cerca de 0,5 gramas de acetato de celulose em 20 mililitros de tolueno, e aquecendo a solução até 50°C durante 20 minutos. A solução vai ganhar uma consistência mais sólida e nesta altura mistura-se a outra solução de PF2T (20mg/ml). Nesta altura a solução final encontra-se preparada para a etapa final, que é a evaporação, que dura cerca de 3 dias. Após essa evaporação, o polímero está pronto. [23]

Estes polímeros designam-se de AFPs e internamente possuem uma estrutura em cadeia, onde as moléculas recetoras estão ligadas em série, possibilitando que a fluorescência

emitida se espalhe por toda a estrutura. A amplitude da luz emitida e a sensibilidade do próprio polímero pode ser aumentada utilizando finas camadas, uma vez que numa estrutura fina os elétrons portadores possuem menos possibilidades para o caminho a percorrer, perdendo menos energia.

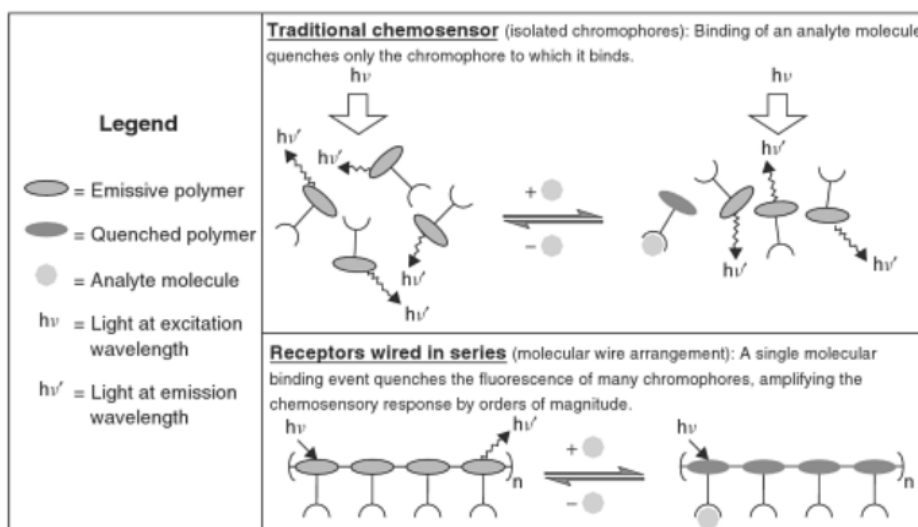


Figura 2.16 – Diferentes modos de organização molecular [24]

A característica deste polímero que o torna importante para esta aplicação é a sua sensibilidade a vapores de nitrobenzeno. É aqui que se começa a relacionar o polímero e a detecção de explosivos, uma vez que os explosivos possuem nitrobenzeno na sua constituição. A presença de nitrobenzeno perto do polímero não altera os comprimentos de onda de emissão ou de absorção do polímero, apenas atenua a intensidade luminosa por eles emitida. Um outro fator que também altera a sensibilidade e o tempo de resposta do polímero é a sua permeabilidade, ou seja, a sua capacidade para transmitir fluidos. Futuramente, estudos realizados no Departamento de Química possibilitarão uma melhoria nos aspetos relacionados com a permeabilidade, melhorando assim as características fundamentais do polímero, melhorando também todos os sensores que os utilizam.

Também no Departamento de Química foram realizados estudos de caracterização do polímero que mostraram o comportamento desses polímeros na presença de vapores de nitrobenzeno. Os máximos de absorção, ou seja, a zona do espectro em que o polímero absorve mais energia, situam-se nos 457nm e 490nm sendo que o espectro total tem a seguinte forma:

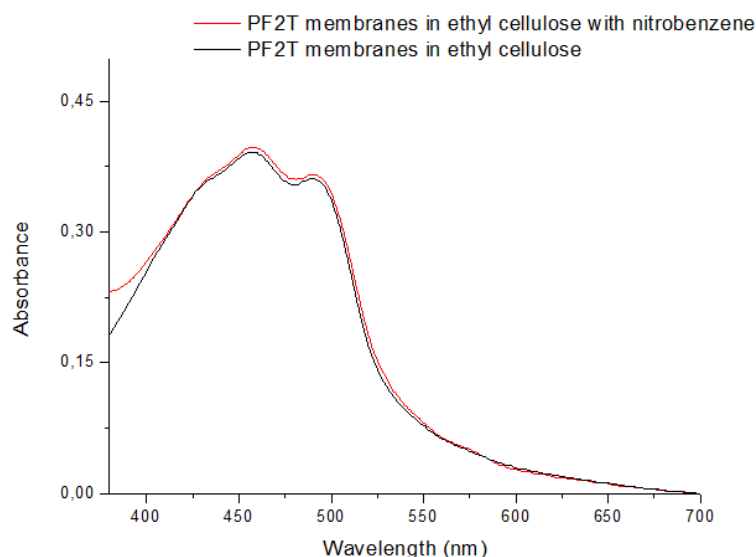


Figura 2.17 – Espectro de Absorção do Polímero [23]

Quanto ao espectro de emissão, observa-se um pico claro na zona dos 545nm e a presença de nitrobenzeno diminui a intensidade luminosa num valor acentuado a rondar os 40%:

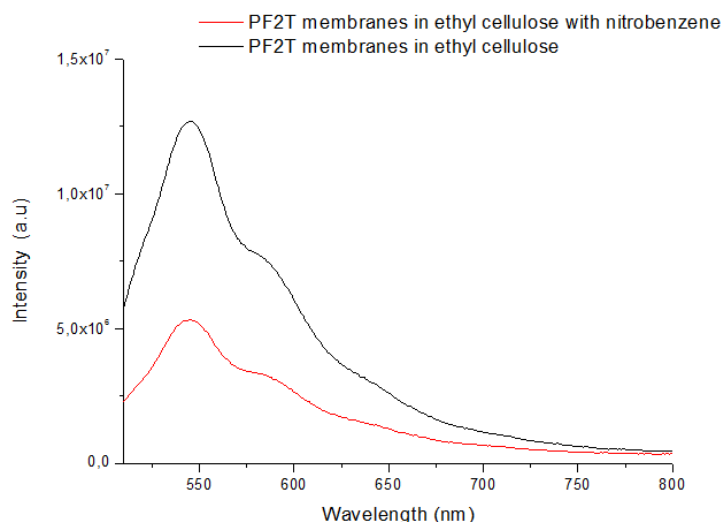


Figura 2.18 – Espectro de emissão do polímero [23]

Também foram feitos estudos relativos aos tempos de decaimento da fluorescência, sendo que na ausência de nitrobenzeno esse tempo rondava os $3,71\text{ns}$, que passavam a $0,14\text{ns}$ na presença de nitrobenzeno.

Relativamente à eficiência do processo de fluorescência, ou seja, quanta da luz de excitação é que é convertida em luz emitida pelo polímero, pode-se afirmar que terá um valor a rondar os 37,7%, que significa que em 100 fotões que ao polímero cheguem apenas são emitidos cerca de 37. Embora ainda não sejam conhecidos os valores concretos para este polímero em específico, PF2T, não serão muito diferentes dos valores obtidos no estudo dos polímeros PFaTT já efetuado [25]. Esta semelhança entre estes parâmetros deve-se ao facto das suas estruturas serem praticamente iguais, apenas diferenciadas pela sua massa molar, cuja influência na sua taxa de emissão não é relevante

2.2.4. Dispositivos de Excitação e Detecção Ótica

Na maior parte dos estudos e análises de fluorescência feitos em laboratórios utilizam-se complexos e caros instrumentos de excitação e detecção ótica como espectrômetros dispendiosos e lâmpadas de excitação também demasiado sensíveis e caras. Para esta aplicação concreta, em que se pretende a construção de um sensor portátil, convém que a escolha dos dispositivos seja feita tendo em conta principalmente os consumos energéticos e a sua portabilidade, para não esquecer a vertente económica.

Relativamente à fonte luminosa, pretende-se que emita com o comprimento de onda que o polímero melhor absorve e que, ao mesmo tempo, não se misture com a luz de fluorescência por ele emitida para não dificultar a detecção. Para satisfazer estas necessidades, as escolhas focam-se em LEDs ou em díodos laser, que conseguem assegurar uma estreita largura de banda de emissão, que evita a utilização de um andar de condicionamento ótico para excitação, e ao mesmo tempo um baixo custo e consumo energético. Mais informações sobre estas fontes de excitação ótica são dadas no Anexo 1 – LEDs e Anexo 2 - Díodos Laser.

No que diz respeito aos dispositivos de detecção ótica, mais uma vez a escolha não pode impedir a portabilidade do sensor, para além de ter que se assumir um compromisso entre custo e consumo energético. Os espectrômetros são dispositivos bastante utilizados em estudos de fluorescência mas que acabam por ter diversas desvantagens relacionadas com os consumos, portabilidade e preços. A escolha terá que recair sobre um outro tipo de fotodetetores, tais como CCDs (Charge Coupled Devices), fotoresistências, células fotovoltaicas, fotomultiplicadores, fototransístor, fotodíodos ou mesmo os LEDs, que podem, quando polarizados inversamente, funcionar como fotodíodos. Uma breve explicação teórica sobre cada um deles é mostrada no Anexo 3 – Dispositivos de Detecção Ótica.

2.2.5. Condicionamento Ótico e Eletrónico

Em muitas aplicações luminosas é necessário tratar a luz antes de a detetar. Muitas vezes a luz que se pretende detetar pode estar misturada com luz com comprimentos de onda diferentes, sendo necessário filtrar e eliminar o indesejado. Muitas vezes também é necessário direcioná-la para um local onde será detetada, e para isso utilizam-se, espelhos, lentes e guias de onda.

Para este projeto específico, e uma vez que se projeta a utilização de filtros, é importante ter uma ideia mais aproximada dos tipos existentes. Os filtros são dispositivos que transmitem luz num determinado comprimento de onda, impedindo a passagem de outros tipos de luz. Podem ser de vidro ou plástico e existem diversos tipos, absorção, dicróicos, monocromáticos, interferência e de polarização. Os filtros de absorção são geralmente de um tipo de vidro que absorve um determinado comprimento de onda, transmitindo outro. Filtros dicróicos possibilitam a reflexão de um determinado comprimento de onda, deixando passar outro diferente. Os filtros monocromáticos permitem a passagem de apenas uma gama de comprimento de onda, geralmente uma única cor. Os filtros de interferência podem ser divididos em passa-alto, passa-baixo ou passa banda. Um passa-alto é um filtro que atenua os comprimentos de onda mais pequenos, transmitindo os mais elevados, enquanto um passa-baixo faz o processo inverso, atenua os comprimentos de onda maiores e transmite os mais baixos. Por sua vez os passa-banda escolhem uma banda específica, atenuando os comprimentos de onda inferiores e superiores a essa banda. Finalmente os filtros de polarização bloqueiam ou transmitem a luz de acordo com a sua polarização.

Para além de um andar de condicionamento ótico, em grande parte das aplicações e projetos eletrónicos, são necessárias medidas retiradas por sensores que, para serem aceites de modo eficaz e exato por um sistema de aquisição de dados, precisam sempre de condicionamento do sinal. Existem muitas técnicas de condicionamento de sinal, como a amplificação, atenuação e filtragem, sendo que uma explicação sobre estas técnicas é dada no Anexo 4 – Condicionamento Eletrónico [25].

Capítulo 3

3. Simulação Computacional

Um processo de otimização, em matemática, em computação ou em gestão, consiste no estudo um problema específico procurando encontrar a melhor solução para uma função específica. Os casos mais simples de otimização consistem na determinação do máximo ou mínimo para uma função, atribuindo sistematicamente diferentes valores às variáveis do problema. A função, f , que se pretende otimizar designa-se Função Objetivo e o conjunto de valores, A , atribuídos às variáveis da função, chama-se Soluções Candidatas, sendo que a solução desse grupo que melhor satisfaz a Função Objetivo designa-se de Solução Ótima.

3.1. Função Objetivo

Considerando a Figura 3.1, a função transferência deste problema que determina a intensidade de luz detetada pelo fotodetetor 3 pode ser dada pela seguinte equação

$$V = f(d, P, \alpha, d_1, G, C, d_2, \beta, A) \quad (4)$$

Otimizar a sensibilidade deste sensor consiste em maximizar a variação da luz detetada, dV , por unidade de concentração da substância de interesse, dC . Embora V dependa de um vasto conjunto de variáveis, neste trabalho, as atenções focam-se na otimização da variável G que diz respeito à geometria da câmara de amostragem. Também as variáveis relativas à posição do fotodetetor, β e d_2 serão estudadas. Todas as outras serão consideradas constantes.

De um modo resumido, pretende-se perceber qual a melhor geometria na qual se consegue detetar uma maior variação da fluorescência na presença de nitrobenzeno:

$$f = \max \left\{ \frac{dV}{dC} \right\} \quad (5)$$

As variáveis desta otimização podem-se agrupar em 3 grupos distintos:

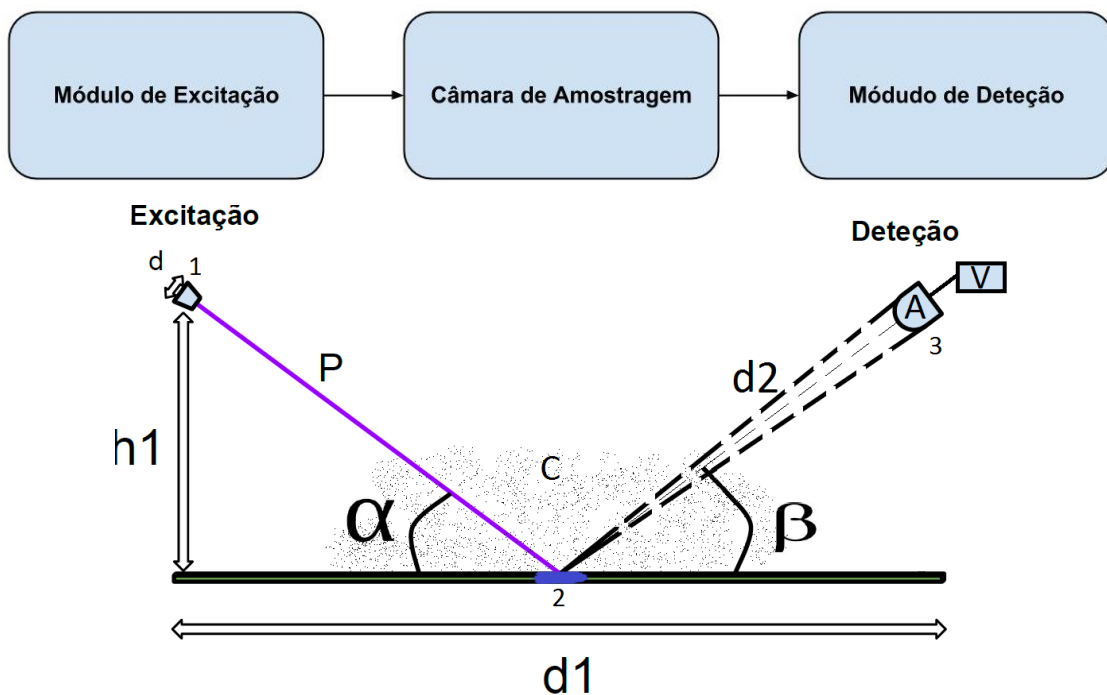


Figura 3.1 – Diagrama das variáveis do problema

No grupo da excitação, e no que diz respeito às características da fonte luminosa (1), a sua potência de emissão, P e o diâmetro do feixe luminoso, d , são as duas variáveis a ter em conta. Relativamente à posição da fonte de excitação, as variáveis importantes são a sua inclinação, α , com o plano do polímero, que por sua vez está relacionada com a distância vertical, h_1 , ao polímero. Se a luz de excitação for colimada, esta última variável acaba por ser eliminada, uma vez que para pequenas distâncias não se notam diferenças na intensidade luminosa ao longo do feixe.

No segundo módulo, o da câmara de amostragem, existem várias variáveis a ter em conta, e algumas características intrínsecas importantes. Antes de mais, as suas dimensões, formas e locais de colocação dos elementos serão variáveis importantes para este estudo. É na câmara de amostragem que se encontra o polímero fluorescente (2), que introduz um leque vasto de novas variáveis ao problema. Para começar é importante perceber qual o tamanho ideal para o polímero, ou seja, o seu comprimento, d_1 , e a sua largura, não representada na figura. É certo que quanto maior o polímero, maior será a área sensível, mas questões relacionadas com a vantagem de ter um polímero maior ou menor serão estudadas e pesadas comparativamente com as outras variáveis. No polímero ocorre o fenómeno de fluorescência, e este fenómeno possui uma determinada eficiência de conversão, ou seja, uma relação entre a quantidade de luz de excitação que é convertida em fluorescência. Este parâmetro é mencionado no Capítulo 2.2.3 e é importante referir que na presença de vapores de nitrobenzeno, não sofre alterações significativas, como se percebe pela mínima atenuação do espectro de absorção do polímero, Figura 2.17. A presença de vapores de nitrobenzeno, cuja concentração é representada pela variável C , em zonas em contato com o polímero causa uma atenuação da fluorescência emitida, e esta atenuação é dada pela relação de Stern-Volmer que, para este caso específico, se representa com a seguinte expressão:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_q[NB] \quad (6)$$

Onde I_0 e I representam respetivamente as intensidades da fluorescência na ausência e presença de vapores de nitrobenzeno. K_q é a constante de Stern-Volmer, que depende das características internas do polímero e NB a representa a concentração de nitrobenzeno.

Ainda sobre o comportamento do polímero, é útil conhecer o modo como este emite quando excitado, a quantidade de luz de excitação refletida na sua superfície e a densidade máxima de potência que este suporta sem que se observe a saturação do mesmo.

No grupo da deteção, e relativamente às propriedades internas do detetor (3), uma variável com bastante importância é a sua área sensível, A . Quanto maior for, mais sensível é a deteção, e maior será o sinal produzido, V . Este sinal V diminui com o aumento da concentração de nitrobenzeno, C . Na Figura 3.1 os tracejados que saem do fotodíodo estão relacionados com o seu ângulo de deteção. A sua posição também é importante, sendo que as variáveis identificadas são a sua inclinação com o plano do polímero, β , e a distância à zona excitada do polímero, dado por d_2 .

3.2. Caracterização do Polímero

Antes de avançar para as simulações propriamente ditas, é importante apresentar um estudo efetuado ao polímero em questão, cujas conclusões serão aplicadas na simulação.

O estudo efetuado baseou-se na caracterização da emissão de fluorescência por parte do polímero. Fez-se incidir um feixe laser, com uma determinada inclinação, num ponto do polímero e mediu-se a intensidade luminosa da fluorescência para diferentes ângulos de medição. A montagem experimental pode-se observar na Figura 3.2.

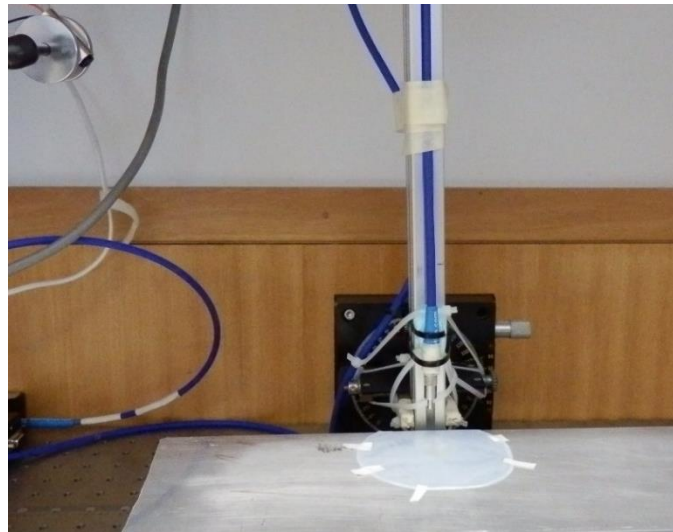


Figura 3.2 – Montagem experimental para o estudo do polímero

Utilizou-se um laser de 405nm , um espectrómetro com uma fibra ótica aplicada e um mecanismo de rotação que permite alterar o ângulo de medição. Foram retirados os valores para vários ângulos, entre os 90° e -90° e os resultados são os seguintes:

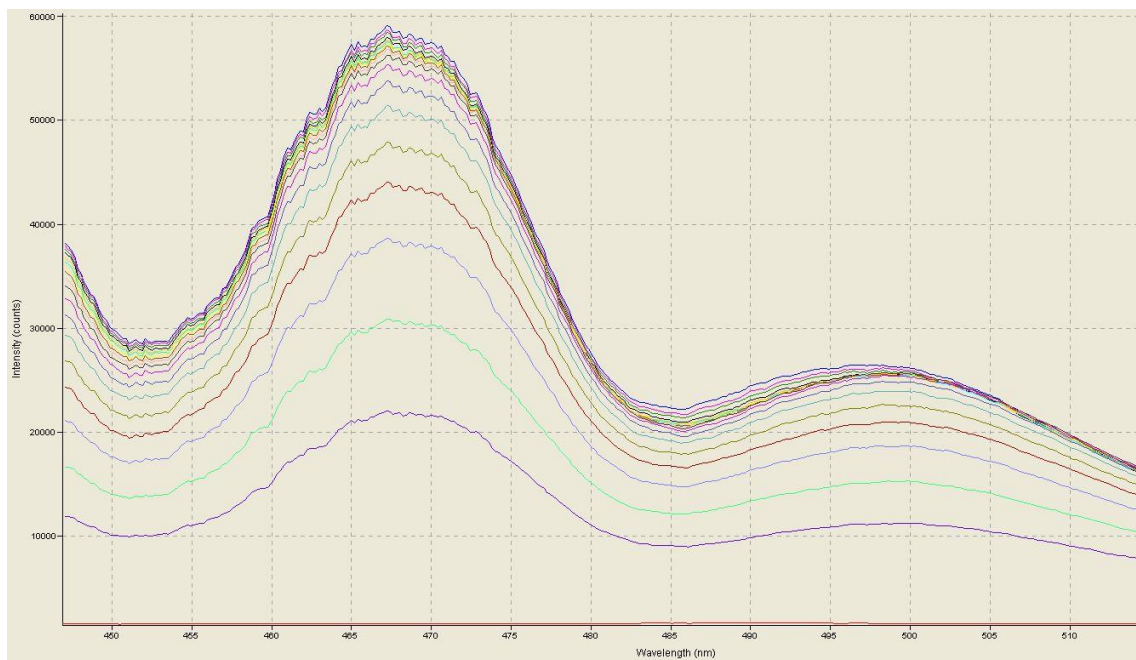


Figura 3.3 – Resultados da intensidade luminosa medida

Os valores apresentados na Figura 3.3 apenas dizem respeito a uma gama de medições entre 0 e 90° sendo que os restantes são bastante semelhantes e tornariam o gráfico ilegível. Com os valores máximos dos vários picos da intensidade luminosa construiu-se o gráfico polar em MATLAB (Anexo 6 – *Software MATLAB*):

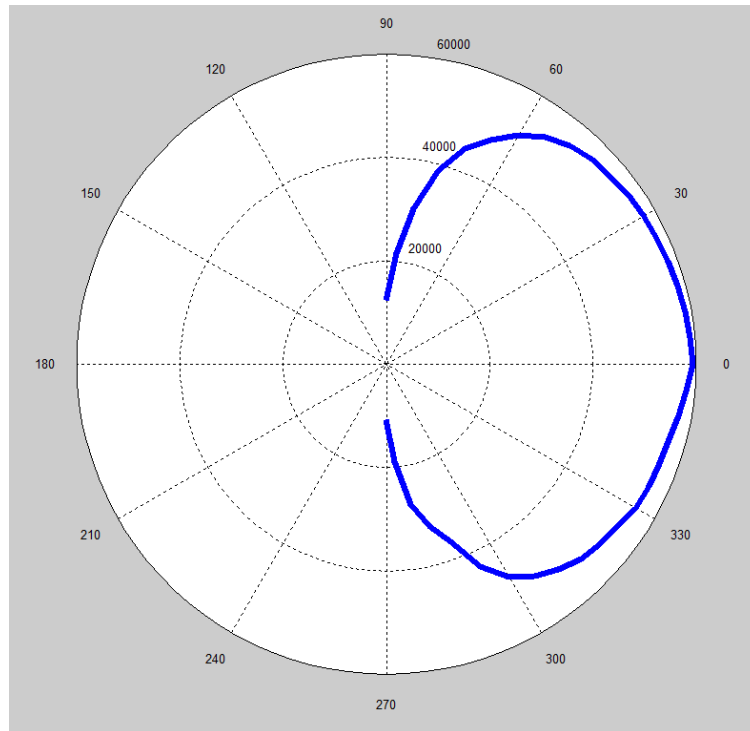


Figura 3.4 – Gráfico polar da emissão do polímero

O polímero emite com maior intensidade luminosa na sua direção normal, sendo que com uma inclinação de aproximadamente 60° a sua atenuação é de apenas 15%.

3.3. COMSOL MultiPhysics

As modelações computacionais tornaram-se parte essencial da ciência e da engenharia, principalmente no que diz respeito ao desenvolvimento de novos produtos e otimizações de geometrias e *designs*. Neste caso, a solução para otimizar o problema central desta dissertação foi a utilização de um *Software*, o COMSOL MultiPhysics, que é uma ferramenta de análise de elementos finitos, permite resolver bastantes problemas na área da física ou de engenharia, possibilitando a conjunção de vários fenômenos diferentes na mesma aplicação.

Muitos dos problemas físicos reais encontrados em aplicações de engenharia podem ser recriados por modelos matemáticos por meio da aplicação de equações diferenciais parciais. As suas soluções resultam da aplicação de métodos algébricos e diferenciais aplicados às geometrias ou às condições de contorno ou fronteira. A aplicação destes métodos algébricos pode-se resolver de um modo simples se as geometrias forem simples também, mas aumentando a complexidade das formas e feições, a sua resolução acaba por se tornar quase impossível. Para se contornar este problema existe o Método de Elementos Finitos, que consiste na divisão da geometria em elementos menores, os elementos finitos, nos quais a solução exata é obtida por interpolação de uma solução aproximada. Este método, aplicado e resolvido com o COMSOL, permite a aplicação das equações que regem os fenômenos físicos às mais variadas formas.

O COMSOL é uma plataforma que permite a interação e a adição de vários tipos de equações diferenciais parciais, PDE (*“Partial differential equation”*) que permitem modular vários fenômenos físicos. Vem incluído com bastantes modelos já criados, os quais podem ser alterados de modo a criar o modelo desejado. É possível também importar geometrias de outras

ferramentas de desenho e introduzir de novas fórmulas e equações de outros fenómenos físicos. Possui também interfaces de comunicação com outros *Softwares*, como por exemplo MATLAB, SOLIDWORKS ou EXCEL, permitindo interações quer a nível de processamento, quer de análise dos dados.

Todas as equações presentes no COMSOL representam um fenómeno físico real, e os modelos já incluídos são simplesmente uma translação do mundo real para o mundo virtual levando a que a veracidade dos resultados dos modelos já criados esteja assegurada. Para este caso, e tendo em conta que o COMSOL não tem incluído um modelo que permita simular todo este problema específico, foi criado um modelo de raiz, onde se utilizaram equações de fenómenos já incluídos no Software e aplicadas ao desenho 3D criado também no COMSOL. Para garantir que o que foi modelado corresponde ao fenómeno no mundo real, foi criada uma montagem experimental que permitiu comprovar a simulação.

A criação de uma modelação no COMSOL é efetuada seguindo a seguinte sequência de processos:

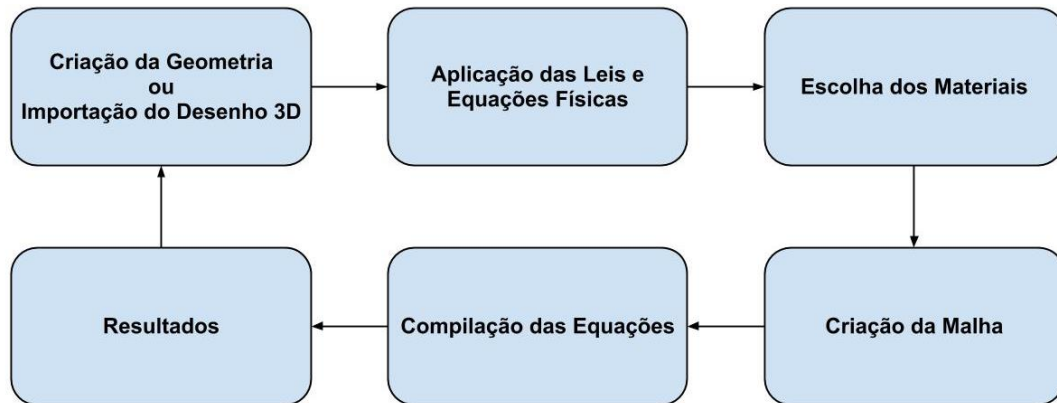


Figura 3.5 – Criação de uma modelação no COMSOL

O primeiro passo é criar a geometria do que se pretende. Esta geometria pode ser criada no próprio COMSOL, ou pode ser importada de outros *Softwares* de desenho. Depois de ter a geometria finalizada, o passo seguinte é escolher e aplicar as equações físicas representativas dos fenómenos pretendidos. Estas equações possuem parâmetros que terão que ser definidos de acordo com a aplicação e é necessário associar as equações à geometria. Um exemplo deste tipo de associações, e relacionado com as simulações efetuadas, é a definição de paredes internas de uma caixa como refletoras. Depois de ter as equações aplicadas corretamente à geometria, segue-se a escolha dos materiais.

O COMSOL possui uma larga biblioteca de materiais, onde já estão presentes grande parte dos seus parâmetros internos, mas também possibilita a criação de novos materiais, dispondo uma lista alargada de características que se podem associar ao material criado. Finalizada a escolha dos materiais, o passo seguinte resume-se à criação da malha, pela qual serão resolvidas as equações aplicadas. A malha pode-se definir como a união de muitos pontos que definem o objeto nos moldes da computação gráfica. Criada a malha, o processo fica finalizado com a compilação e resolução das equações. Este passo é o mais demorado, e depende do poder de computação disponível.

Após compilados todos os resultados, é possível analisar os dados obtidos, assim como criar novos gráficos e tabelas com as variáveis que se pretendem analisar. Os dados podem depois ser

exportados para outra ferramenta de análise de dados, como o EXCEL. No COMSOL é também possível criar parâmetros variáveis, ou seja, definir parâmetros da simulação e criar uma janela de valores entre os quais estes variam. Os resultados serão apresentados para todos os valores incluídos na janela escolhida. Com este tipo de parâmetros variáveis é possível depois exportar animações ou vídeos onde são apresentados os resultados para todos os valores escolhidos. Analisados os resultados, pode-se voltar à primeira etapa do diagrama de processos apresentado na Figura 3.5, a fase da criação da geometria, alterando a geometria e criando uma nova iteração do processo.

3.4. Modelos Simulados

Para recriar a propagação da luz, foram utilizadas as Equações de Helmholtz. Estas equações, já incluídas no COMSOL, são um exemplo de equações diferenciais parciais, que modelam fenômenos de propagação e dispersão de ondas acústicas, elásticas e eletromagnéticas. Podem ser definidas pela seguinte expressão:

$$\nabla \cdot (-c\nabla u) + au = f \quad (7)$$

$$\nabla = \left[\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right] \quad (8)$$

Onde "c" e "a" representam respectivamente os coeficientes de difusão e absorção da onda num determinado meio, "f" a potência da fonte de ondas e "u" a variável dependente da equação. Esta equação tem bastantes aplicações em problemas de ótica, permitindo descrever quer ondas paraboloides quer feixes gaussianos.

Para a luz de excitação, foi adicionado um módulo de equações de *Helmholtz*, cuja variável dependente é "u" e para simular as suas reflexões, adicionou-se uma nova equação "u₂", em que se define que as paredes internas emitem cerca de 90% da luz que lá chega, quer a luz de excitação, quer a luz já refletida. A fluorescência é simulada criando outra equação de *Helmholtz*, cuja emissão depende da quantidade de total de luz presente na câmara. Para finalizar, criou-se também uma nova equação para representar as reflexões da própria fluorescência. Os coeficientes referidos são estabelecidos automaticamente pela escolha dos materiais.

Uma vez que o polímero possui uma gama de absorção relativamente elevada, a própria luz que ele emite acaba por poder excita-lo novamente, portanto, a equação que representa a fluorescência emite de acordo com a luz de excitação e respetivas reflexões, e ainda emite também quando ao polímero chega a luz refletida da sua própria emissão. Este efeito cria uma amplificação de luz, e esta amplificação é tida em conta em todas as simulações efetuadas.

Resumindo, foram adicionadas 4 grupos de equações, que representam respectivamente a luz de emissão da fonte, a luz refletida pelas paredes, a fluorescência e as reflexões da fluorescência.

Variável	Tipo de Luz	Expressão
u	Luz excitação	u
u₂	Reflexões de excitação	0,9 × (u + u ₂)
u₃	Fluorescência	0,377 × (u + u ₂ + u ₃ + u ₄)
u₄	Reflexões de Fluorescência	0,90 × (u ₃ + u ₄)

Tabela 2 – Variáveis dependentes das equações utilizadas

O facto das variáveis u_2 , u_3 e u_4 dependerem de si próprias poderia levar o COMSOL a entrar num ciclo de cálculos sem fim, mas tal não acontece porque existe uma opção que limita o número máximo de iterações.

A diferença entre a luz de excitação e a luz de fluorescência é definida por diferentes coeficientes de absorção e de difusão no ar. Mas, uma vez que a diferença entre eles é bastante pequena, e como é possível fazer uma análise separada da luz da fluorescência, consideraram-se os mesmos.

Em todas as simulações efetuadas há que ter um aspeto importante em conta relacionado com a modelação do polímero. Dos parâmetros referidos anteriormente, não foi possível ainda perceber se existe um limiar de saturação do polímero, e qual o seu grau de reflexão perante a luz de excitação. Portanto, e por uma questão de simplificação, considerou-se que a luz de excitação não é suficiente para saturar o polímero e, que este acaba por não refletir a luz a que a ele chega. Esta simplificação não tem consequências uma vez que como o objetivo é a comparação relativa entre as várias possibilidades, a possível falha acaba por se anular.

Antes de passar às simulações específicas para este projeto, é importante comprovar que os conceitos aplicados são verdadeiros e aplicáveis para todas as simulações que se seguirão. Para isso, efetuou-se uma montagem experimental que se baseia numa câmara de testes que possibilita a medição de dois valores diferentes para a intensidade de luz, em dois pontos distintos da sua geometria. A utilização desta câmara, que na realidade é de alumínio que garante um índice de reflexão superior a 90% [27], permite calcular a atenuação da luz ao longo da câmara, ou seja, qual a relação do sinal medido num dos pontos relativamente ao outro. A câmara tem as características da Figura 3.6 e foi recriada no COMSOL.

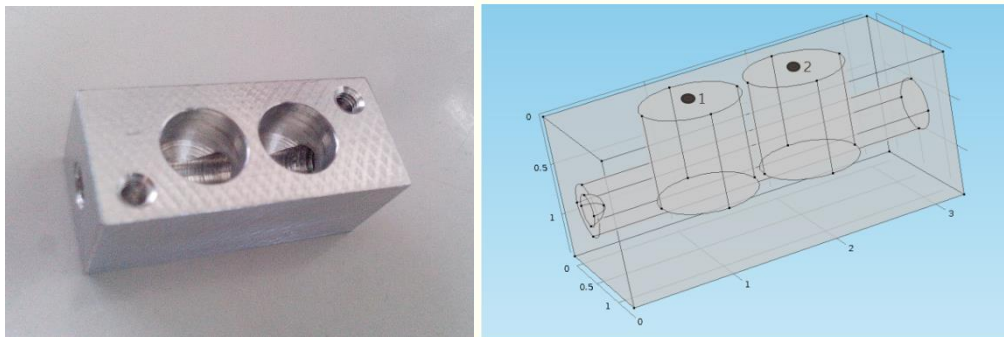


Figura 3.6 – Câmara de verificação e respetiva modelação

Tendo a câmara modelada no COMSOL, procedeu-se à montagem experimental de um *setup* que permitiu comparar os valores nos dois pontos (1 e 2) assinalados na Figura 3.6. Todas as dimensões apresentadas na figura estão em centímetros.

A montagem de todo o arranjo experimental exigiu bastante atenção à fixação de todos os componentes utilizados, de modo a conseguir repetir várias vezes a experiência nas mesmas condições. Todas as medições foram feitas em ambiente aproximadamente isolado da luz ambiente, para não influenciar os valores medidos.

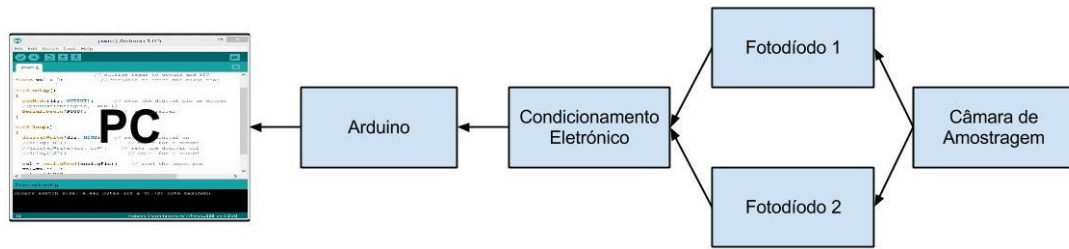


Figura 3.7 – Montagem de verificação da Simulação

O material utilizado foi o seguinte:

- Led 375nm
- 2 Fotodíodos SFH 213
- Barras e torno de fixação
- Circuito de condicionamento de sinal
 - Analog System Lab Kit PRO da Texas Instrument
- Arduino Duemilanove
- Computador

O circuito de condicionamento eletrônico consiste em dois amplificadores de transimpedância, aos quais são ligados os fotodíodos. Uma explicação sobre este tipo de amplificadores será dada mais à frente (Figura 4.13). O valor total da resistência de realimentação é de $3M\Omega$ e o amplificador utilizado foi um TL082CP, um amplificador duplo de baixo ruído já incluído no Kit acima mencionado.

Depois de montado todo o arranjo laboratorial, desenvolveu-se Software para um Arduino (Anexo 5 – *Software* para Arduino) que adquire os valores saídos dos amplificadores de transimpedância, e calcula a média de 10 valores sucessivos. Com estes valores calcula-se depois a relação de atenuação entre ambos, e ainda, no próprio *Software*, são introduzidos os dados provenientes da simulação, permitindo o cálculo do desvio relativo. Este procedimento foi repetido para diferentes potências de emissão do LED.

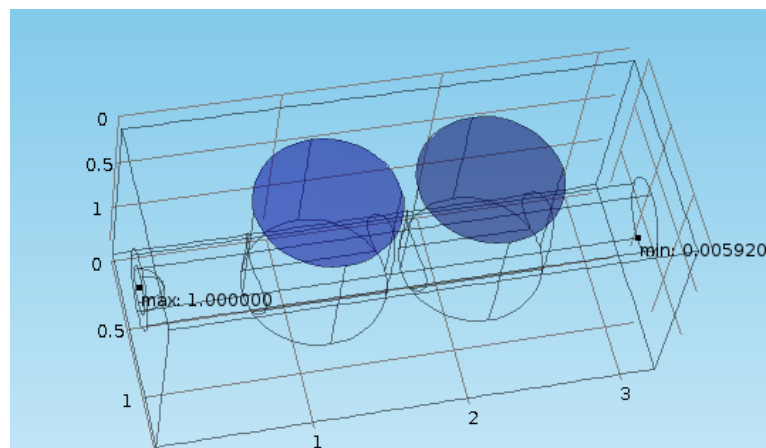


Figura 3.8 – Representação da simulação

Os valores obtidos na simulação foram normalizados, sendo que o máximo de luminosidade é dado pela luz emitida pelo LED. Os resultados desta atividade serão apresentados no próximo separador.

Depois de se obter a confirmação experimental dos conceitos da simulação, as atenções focam-se na determinação da melhor geometria e melhores posições geométricas para os componentes do sensor, ou seja, fonte de luz, fotodíodo e polímero. Pretende-se que o fotodíodo seja colocado no ponto de maior luminosidade proveniente da fluorescência.

A primeira possibilidade modelada e simulada foi uma câmara paralelepipedal de forma simples. Este tipo de câmara é a mais simples de executar e implementar, sendo também simples a substituição do polímero em caso de desgaste.

Esta primeira ideia resume-se ao seguinte:

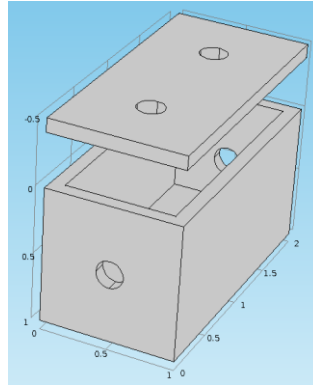


Figura 3.9 – Câmara paralelepipedal

O material escolhido é o alumínio e o polímero seria depositado diretamente na base da câmara. Possui também dois orifícios para entrada e saída do ar que se pretende analisar, ar este que entra em contacto direto com o polímero. Nesta câmara as variáveis a estudar são as seguintes:

- Posição e orientação da luz de excitação e do fotodíodo
- Dimensões da câmara
- Tamanho e posição do polímero

O modelo criado para esta primeira câmara foi o seguinte:

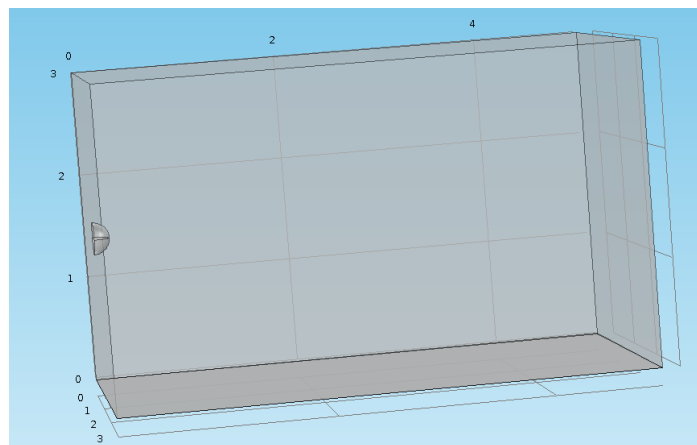


Figura 3.10 – Modelação da primeira câmara de amostragem

As unidades apresentadas são centímetros, e na base da caixa está uma camada de um polímero com $20\mu\text{m}$ de espessura. As paredes da caixa são refletoras, refletindo 90% da luz a

que elas chega. Foi também colocada uma meia-esfera para simular a extremidade um LED. Mais uma vez, os resultados serão apresentados no próximo separador.

A segunda ideia a simular é uma câmara esférica. Antes de mais, é importante referir que esta possibilidade é relativamente cara comparativamente à primeira ideia discutida, uma vez que é bastante difícil maquinar e construir. Preços na ordem de alguns milhares de euros tornam esta ideia inviável, mas de qualquer dos modos foi simulada e os resultados serão apresentados. Também não menos importante é a facilidade com que se acumulam resíduos dentro da esfera, o que acaba por distorcer os resultados, acabando por afetar a veracidade do sensor.

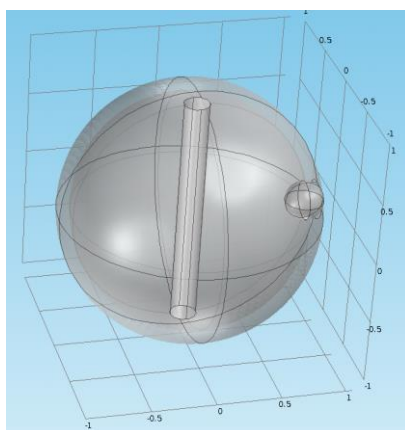


Figura 3.11 – Modelação da Esfera

A terceira ideia a simular é uma câmara dupla com orifícios cilíndricos, nos quais são introduzidos tubos de polímeros. A excitação e a deteção são feitas exteriormente e o ar circula pelo interior do polímero. Mais uma vez, tal como no caso anterior em que se projeta a utilização de um tubo de polímero, esta ideia acaba por ser de bastante difícil execução, uma vez que criar um tubo de polímero é uma tarefa bastante difícil.

A ideia 3 pode-se resumir com a seguinte imagem:

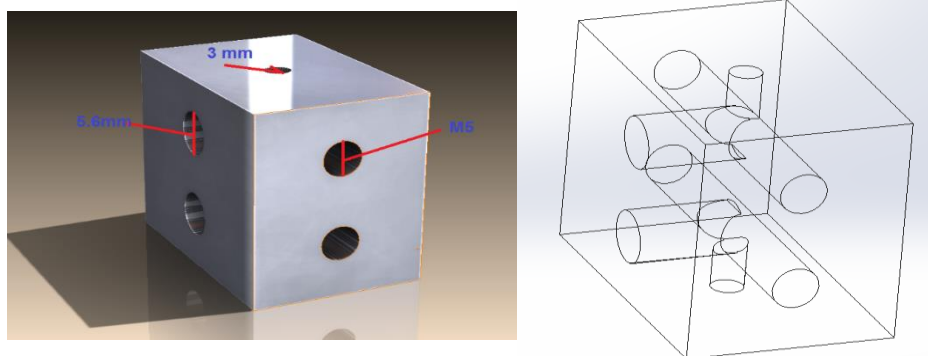


Figura 3.12 – Tubo de Polímero em Câmara Cilíndrica

3.5. Resultados

Os primeiros resultados a apresentar são os provenientes da confirmação experimental dos conceitos aplicados na simulação. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos para várias potências emitidas pelo LED.

As colunas *Sim 1* e *Sim 2* dizem respeito à variável *u* no ponto 1 e 2 da simulação, respetivamente, enquanto *Real 1* e *Real 2* correspondem aos valores medidos nos dois fotodíodos. Os valores de *V* e *I* dizem respeito à tensão e corrente aplicadas no LED.

<i>V</i> (V)	<i>I</i> (mA)	<i>Sim 1</i> (<i>u</i>)	<i>Sim 2</i> (<i>u</i>)	$\frac{Sim1}{Sim2}$	<i>Real 1</i> (V)	<i>Real 2</i> (V)	$\frac{Real 1}{Real 2}$	<i>Desvio</i>
3,53	33	1,446E-2	8,543E-2	0,169	0,205	1,238	0,165	2,40%
3,43	25	1,461E-2	8,571E-2	0,170	0,147	0,886	0,165	3,05%
3,33	16	1,460E-2	8,677E-2	0,168	0,078	0,476	0,164	2,46%
3,23	10	1,454E-2	8,568E-2	0,170	0,029	0,166	0,174	2,48%
3,13	7	7,62E-09	4,46E-08	0,170	0,004	0,023	0,192	11,12%

Tabela 3 – Validação da Simulação

O último valor medido corresponde a uma luminosidade bastante reduzida, que já se confunde com a luz de fundo que não foi possível eliminar. Como tal, os valores obtidos diferem bastante dos valores da simulação. Tendo em conta esta limitação, este ponto não foi considerado para a análise dos dados. Perante estes dados, os resultados são os seguintes:

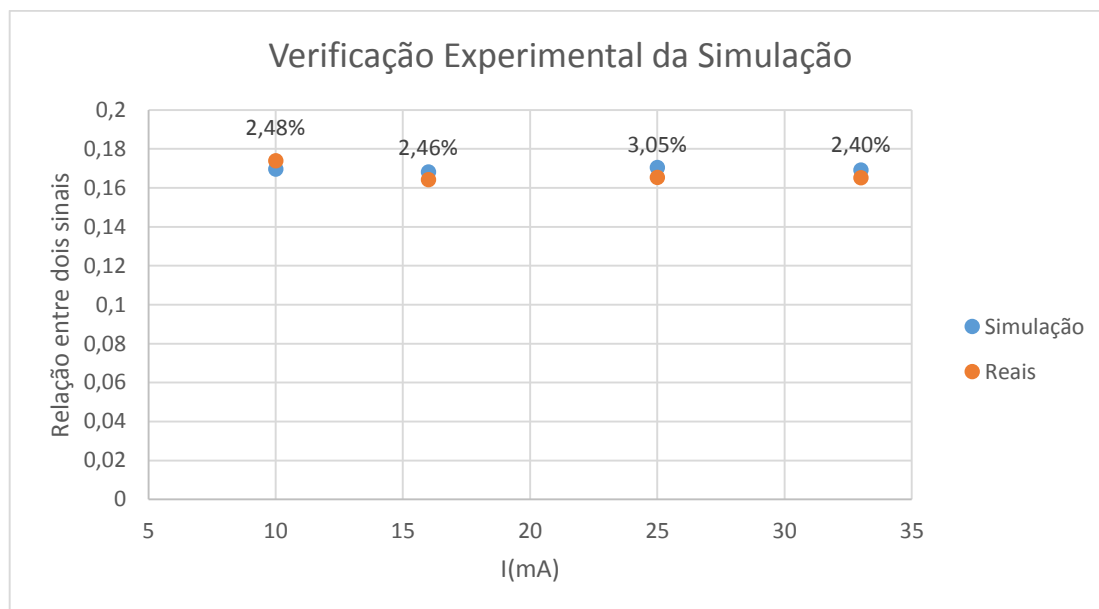


Figura 3.13 – Verificação Experimental da Simulação

Analisando os dados obtidos, pode-se afirmar com certeza que a simulação e o modelo criado no COMSOL corresponde à realidade, sendo que se podem aplicar os conceitos aqui utilizados relativamente à difusão da luz para todas as simulações efetuadas.

Os erros obtidos são todos bastante aceitáveis e semelhantes, o que leva a concluir que pode estar a ser cometido um erro sistemático, que pode estar associado a alguma imperfeição da câmara, ou a alguma sujidade no seu interior.

Vistos os resultados da verificação experimental, apresentam-se os resultados das ideias pensadas. Na primeira ideia, a luz emitida pelo LED e a fluorescência emitida pelo polímero, ainda não considerando as reflexões, podem ser observadas através da seguinte imagem:

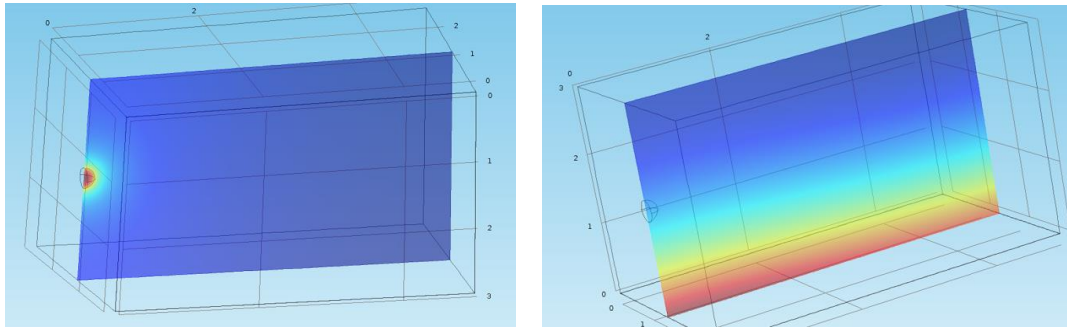


Figura 3.14 – Diagramas de propagação da luz

Na figura da direita nota-se um ligeiro aumento na fluorescência na zona mais próxima do LED, já que é aí que o polímero recebe luz com maior intensidade. Analisando agora as reflexões, e apenas considerando a luz da fluorescência, já que é essa que se pretende detetar, os resultados são os seguintes:

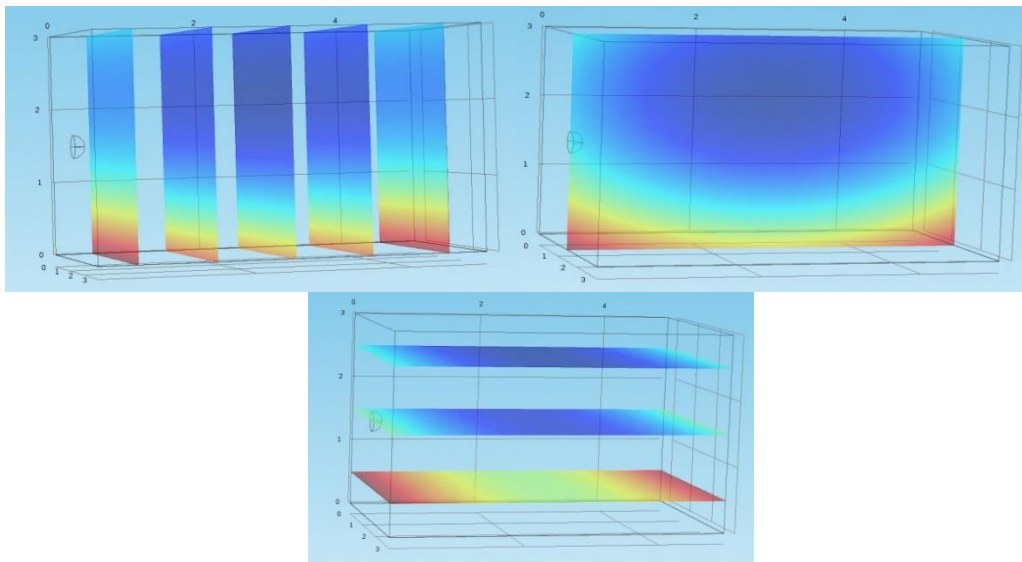


Figura 3.15 – Diagramas da fluorescência emitida pelo polímero

Esta última imagem representa planos paralelos à superfície do polímero emissor e mais uma vez, como era de esperar existe uma maior intensidade de luz na zona mais próxima do LED. Também se observa um aumento de luminosidade junto das paredes, uma vez que a luz é lá refletida.

Analisados então os efeitos básicos da propagação da luz na câmara, resta perceber quais as melhores dimensões e posições de deteção e de excitação. Para isso, dentro da simulação criaram-se funções que fazem variar os seguintes parâmetros:

- Posição do LED
 - Y e Z
- Dimensões da caixa
 - X, Y e Z
- Tamanho polímero
 - X e Z

É possível criar uma única função que permita variar todos os parâmetros de uma só vez, mas requer grande capacidade de processamento. Portanto, para ser possível simular o problema com os recursos informáticos disponíveis, optou-se por dividir as simulações em três partes diferentes.

Na primeira, e com o objetivo de perceber qual a melhor posição para o LED, fizeram-se variar as coordenadas Y e Z do LED. Fixaram-se as dimensões da caixa em $4x4x4cm$ e correu-se a simulação para todas as combinações de valores das duas coordenadas, entre $0,15cm$ e $3,75cm$ com intervalos de $0,9cm$. Estes valores foram pensados de modo a não gerar conflitos com a posição do LED, como a possibilidade do LED sair da câmara. Para todas as combinações foram retirados os valores máximos e mínimos da intensidade de luz, bem como as suas respetivas posições, e exportados em bruto para o Excel, onde através da função “Máximo”, cuja saída é o máximo dos valores no intervalo escolhido, se determinou a posição do LED que otimiza a luz dentro da câmara.

Com os dados retirados conclui-se que para cada grupo de dados, ou seja para cada combinação de um valor da coordenada Z com todos os outros valores da coordenada Y, todos os máximos tinham a coordenada Y em comum. Isto significa que esta coordenada deixa de ser uma variável a estudar, podendo focar atenções unicamente na coordena Z. Os dados não foram normalizados, sendo que são apresentados tal como foram calculados pelo COMSOL. Estes valores não possuem unidades, nem significado físico, pois apenas são um resultado de uma série de contas matemáticas. Construiu-se então uma tabela de máximos e o respetivo gráfico:

p_{ledz}	p_{ledy}	$u_3 + u_4$
0,15	0,15	28,83
1,05	0,15	28,60
1,95	0,15	28,43
2,85	0,15	28,58
3,75	0,15	28,84

Tabela 4 – Máximos de luminosidade

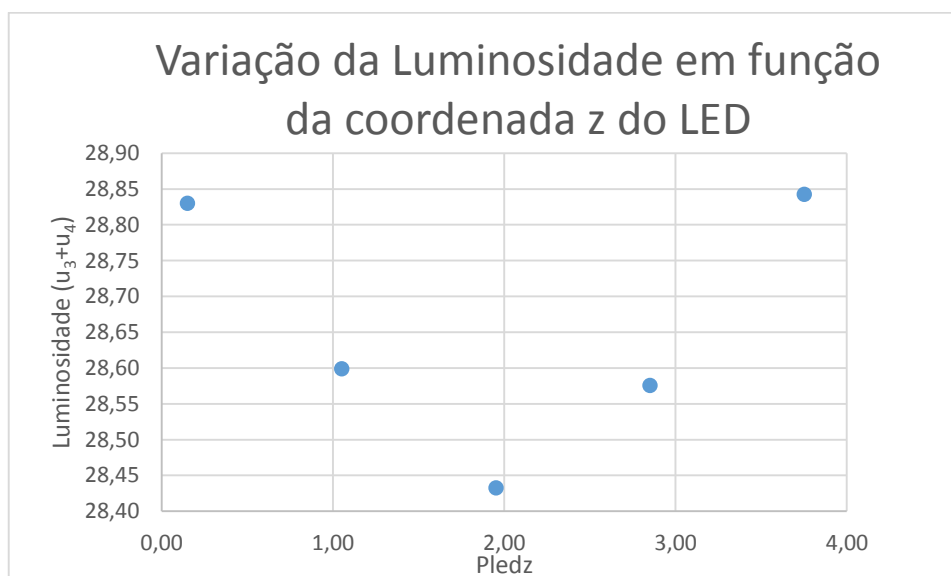


Figura 3.16 – Variação da Luminosidade em Função da Posição do LED

A expressão P_{ledz} e P_{ledy} dizem respeito às posições no eixo dos Z e Y do Led e a luminosidade, dada em função de $u_3 + u_4$, representa apenas a luz de fluorescência juntamente com as suas reflexões.

A posição do máximo para este caso situa-se próximo da parede onde se coloca o LED. Os pontos das extremidades correspondem aos pontos juntos dos cantos inferiores, que impossibilitam a colocação de um fotodíodo, devido à proximidade com o LED, portanto não serão considerados. Conclui-se então que a posição ideal do LED ou seja, onde se consegue um valor da intensidade da fluorescência maior, e que ao mesmo tempo permite geometricamente a colocação de um fotodíodo, se situa o mais próximo do polímero possível ($y = 0,15cm$) e o mais próximo de uma das paredes refletoras que não impeça a colocação do fotodíodo ($z = 1,05$ ou $2,85cm$ para estas dimensões).

Depois de concluir qual a melhor posição do LED, procedeu-se ao estudo da orientação do LED. Experimentalmente concluiu-se que após algum tempo, na ordem dos poucos minutos, de exposição direta do polímero à luz do LED, este acaba por se danificar, acabando por distorcer os dados recolhidos. Esta situação leva a concluir que para garantir um maior tempo de funcionamento do sensor, será essencial não expor por tempos demasiados longos o polímero à luz, e evitar que o LED fique orientado diretamente para o polímero. De qualquer dos modos, foram simuladas duas situações diferentes para a orientação do LED, uma em que se coloca a luz a ser emitida num plano paralelo ao polímero, que evita a exposição direta, e outra com o polímero num plano perpendicular ao do LED. Outras possibilidades não foram tidas em conta uma vez que, para ângulos de inclinação menores que 90° , a luz incidiria diretamente em parte do polímero e, caso seja maior a 90° , ou seja, apontado para a superfície oposta ao polímero, a luz acaba por ser logo refletida chegando ao polímero ainda com bastante intensidade. Perante estas conclusões, percebe-se que será melhor direcionar a luz num plano paralelo, que evita a degradação rápida do polímero. Os resultados são então os seguintes:

<i>Orientação</i>	<i>Máximo $u_3 + u_4$</i>
<i>Paralelo</i>	37,70
<i>Perpendicular</i>	37,24

Tabela 5 – Orientação do LED

Como se pode concluir, a colocação do LED numa posição perpendicular a 4 cm do polímero produz um efeito bastante semelhante ao do LED colocado paralelamente a apenas a 2 cm . Isto leva a concluir que não existem vantagens significativas com a colocação do LED numa posição vertical e, como tal, a partir de agora assume-se que a melhor posição é aquela em que o LED emite num plano paralelo ao polímero.

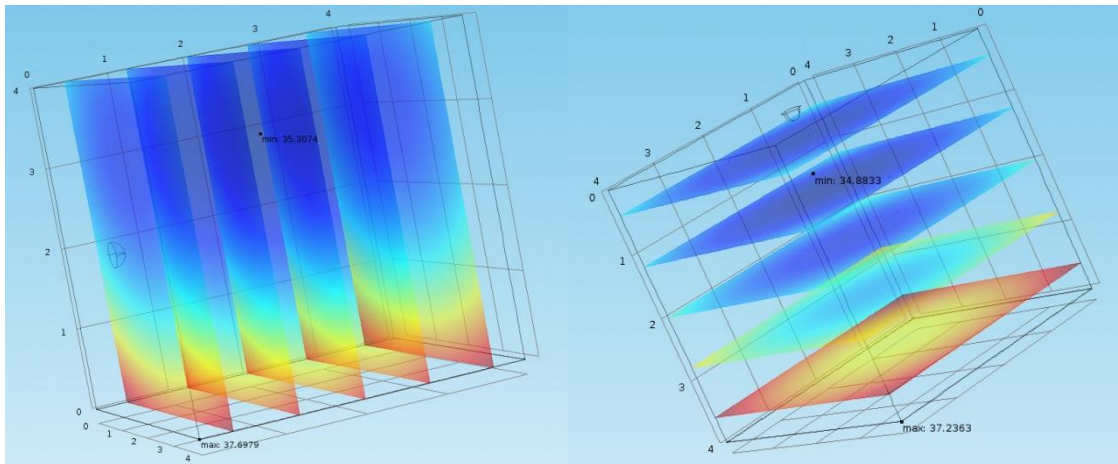


Figura 3.17 – Variação da orientação do LED relativamente ao polímero

Depois de perceber qual a melhor posição para colocar o LED, foi feita outra simulação que permite alterar as dimensões da caixa, ou seja, altura, comprimento e largura. Fizeram-se variar estas três dimensões na gama de valores entre 1 e 4 cm, com um passo de 1 cm.

Nesta simulação surgiu um problema relacionado com a capacidade de computação disponível. A partir de uma certa dimensão, a malha torna-se bastante complexa, e tendo em conta que a espessura do polímero é de apenas $20\mu m$, não é possível criar uma malha com espessura inferior e, como não é possível resolver as equações para uma malha maior do que uma das faces, o *Software* acaba por bloquear. A solução para este problema seria definir um tamanho fixo para a malha menor que $20\mu m$, o que é um valor demasiado pequeno, levando o computador a não ser capaz de realizar os cálculos para tal malha. Este problema não influenciou os resultados, uma vez que os valores que o computador não conseguiu calcular dizem respeito a dimensões elevadas, que, como se verá, acabam por não ser consideradas.

Com os resultados obtidos começou-se por fazer um estudo da variação da luminosidade em função do volume da câmara.

Os resultados obtidos foram os seguintes:

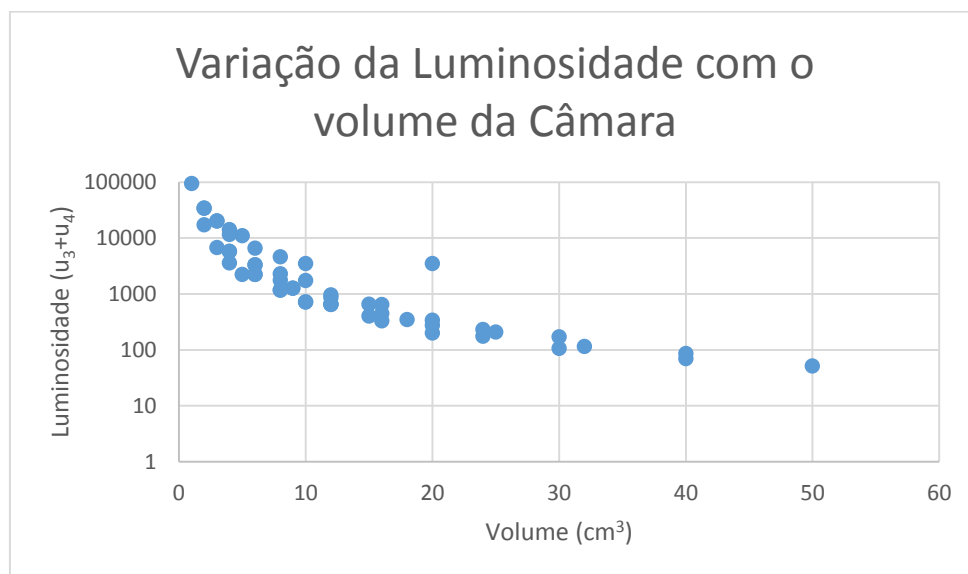


Figura 3.18 – Variação da Luminosidade com o Volume da Câmara

Como se percebe, quanto menor for a câmara mais intensa será a luz no seu interior. Isto resulta do facto de, numa caixa mais pequena, a luz perder menos energia na difusão pelo ar, levando a que as múltiplas reflexões existentes nas paredes da câmara sejam mais intensas e que o polímero acabe por absorver bastante mais luz, aumentando assim a intensidade máxima de fluorescência.

Relativamente aos tamanhos de cada face, os resultados são os seguintes:

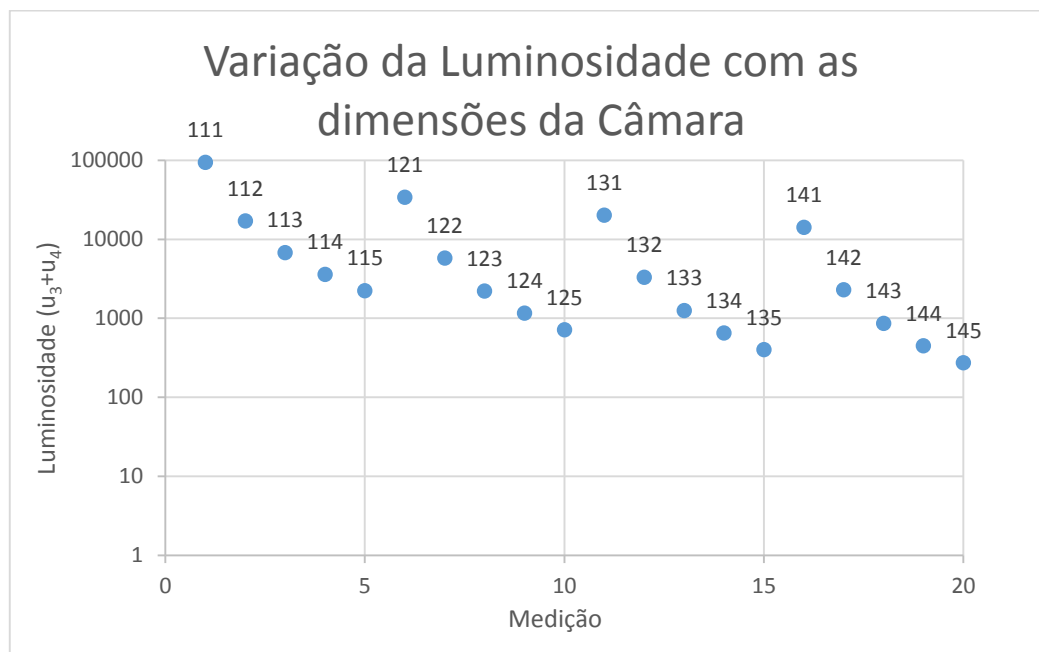


Figura 3.19 – Variação da Luminosidade com as Dimensões da Câmara

Devido à grande quantidade de valores simulados, o gráfico completo seria de difícil leitura, portanto foram retirados os pontos para uma geometria maior, que correspondem a uma situação de menor luminosidade máxima. Estão representados os valores obtidos nas várias medições obtidas e em cima de cada ponto está apresentado um número de 3 algarismos, que corresponde às dimensões da câmara, que no COMSOL se representam por *width*, *height* e *depth*. Para qualquer um dos pontos, a localização do máximo situa-se na perto da face oposta à do LED.

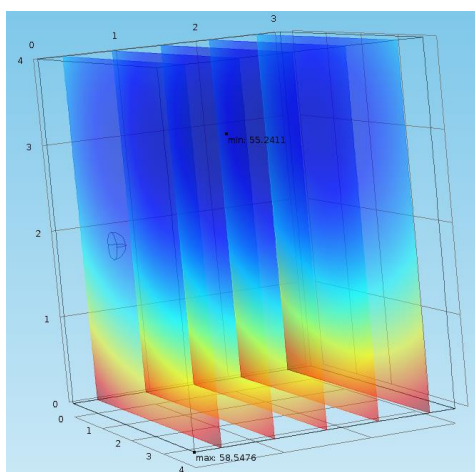


Figura 3.20 – Exemplo de uma medição

Relativamente ao tamanho do polímero, e embora se previsse que quanto maior ele fosse maior será a luz emitida, fizeram-se variar as suas dimensões para várias combinações de valores, sendo que as dimensões da câmara se mantiveram constantes. Os resultados são os seguintes:

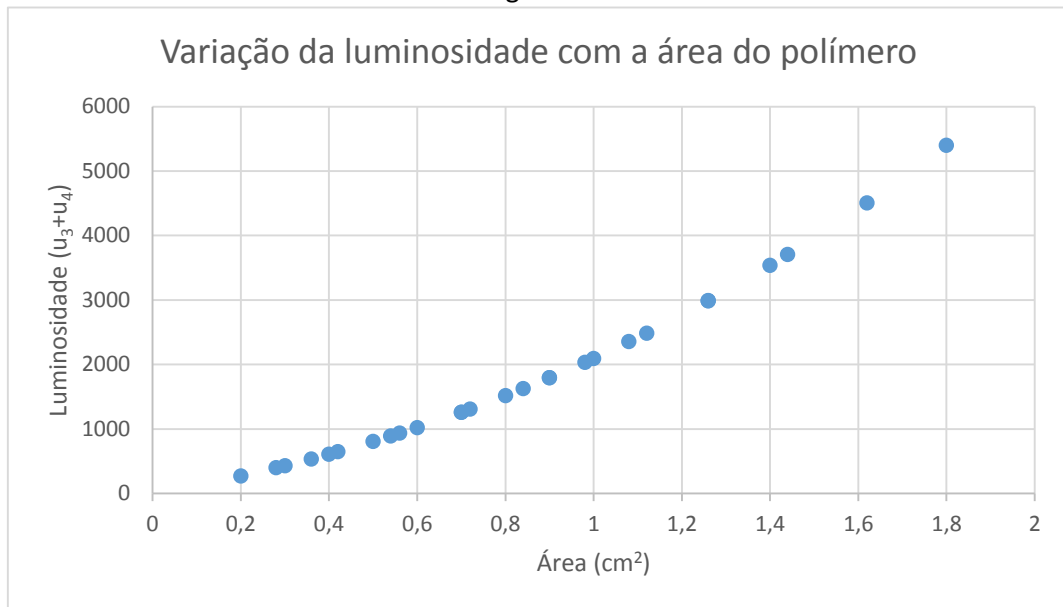


Figura 3.21 – Variação da Luminosidade com a Área do polímero

Tal como esperado, a luminosidade máxima aumenta com a área do polímero, portanto, relativamente ao tamanho, conclui-se que terá que cobrir toda a superfície da base da câmara.

Conclui-se portanto que quanto menor for a câmara, maior será a intensidade de luz, e quanto maior o polímero melhor. Mas há que assumir um compromisso entre o tamanho da câmara e a quantidade de luz, uma vez que esta câmara ainda necessita de uma cavidade para o fotodíodo e um canal pelo qual circulará um fluxo de ar. Também todos os detalhes técnicos da construção terão algum peso na decisão das dimensões.

Resumindo todas estas simulações, conclui-se então que a melhor solução para esta primeira geometria, será uma câmara semelhante a esta:

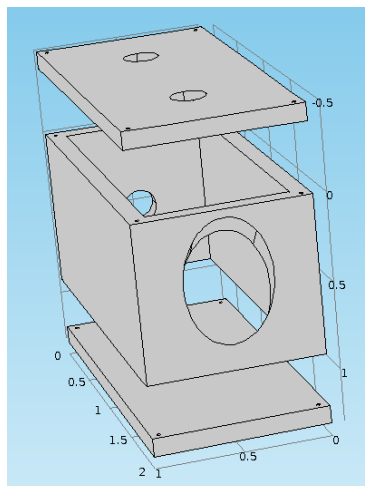


Figura 3.22 – Resultados da simulação

Esta câmara terá dimensões de aproximadamente $1 \times 2 \times 1$ cm, uma vez que mais pequena impediria a colocação dos componentes, e o LED será colocado o mais próximo do polímero possível enquanto o fotodíodo será colocado na face oposta, inclinado para o polímero, uma vez que é junto a ele que se encontra o máximo da intensidade. Estas dimensões permitem também a aberturas de dois furos para fazer circular o ar perto do polímero. As bases serão removíveis, sendo apertadas por parafusos e o polímero será depositado diretamente na base inferior. Quanto ao fotodíodo, este terá que levar ainda um filtro, que se colocará na abertura maior, para limitar a deteção apenas à fluorescência e evitar que se meça a luz proveniente do LED.

Na segunda ideia, a da esfera, o material foi o mesmo que na simulação anterior, alumínio, sendo que neste caso as variáveis são as seguintes:

- Posição do polímero
- Raio da esfera
- Posição do LED

A última variável é facilmente resolvida porque qualquer que seja a posição escolhida para o LED os efeitos serão os mesmos, uma vez que a geometria é simétrica. Relativamente ao raio da esfera, conclusões retiradas na simulação anterior permitem concluir que quanto menor for, mais intensa será a luz no seu interior. Portanto as dimensões serão as mínimas que não impeçam a construção geométrica e colocação de todos os componentes, ou seja, LED, fotodíodo e polímero.

Resta então perceber qual a melhor maneira de colocar o polímero e quais as melhores dimensões. A primeira opção estudada foi a colocação de um tubo de polímero no centro da esfera. A ideia do tubo de polímero possibilita que o ar circule apenas por dentro dele, evitando a interação do ar contaminado com as paredes internas da esfera, impedindo a acumulação de resíduos. O tubo também seria mais fácil de fixar do que apenas uma folha de polímero e teria comprimento igual ao do diâmetro interno da esfera. Neste caso, a variável estudada foi o diâmetro desse tubo e tal como na simulação anterior espera-se que quanto maior for a área total do polímero maior intensidade de luz de observará.

Fez-se então variar o raio de 1 a 5mm com intervalos de 1mm e os resultados foram os seguintes:

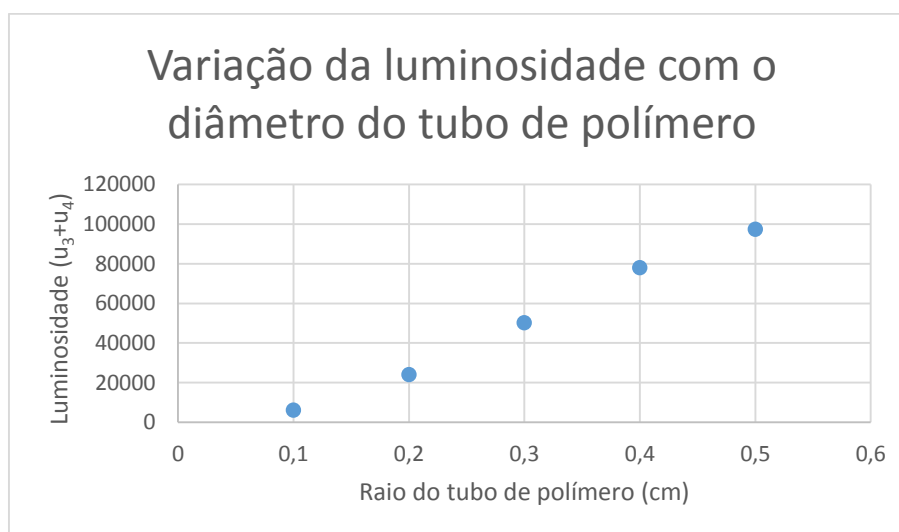


Figura 3.23 – Variação da Luminosidade com o diâmetro do tubo de polímero

Como se pode observar, quanto maior for o tubo de polímero mais intensa será a luz emitida por ele. Mais uma vez terá que se assumir um compromisso entre o tamanho máximo e as dimensões preferenciais da esfera. Esta ideia possui um problema de execução, uma vez que um tubo de polímero é bastante difícil de fabricar. Tentativas laboratoriais em que se tentou criar um tubo com auxílio a uma cola, levaram a concluir que não será solução uma vez que a cola acaba por fragilizar bastante o polímero acabando por diminuir bastante o seu tempo de vida útil.

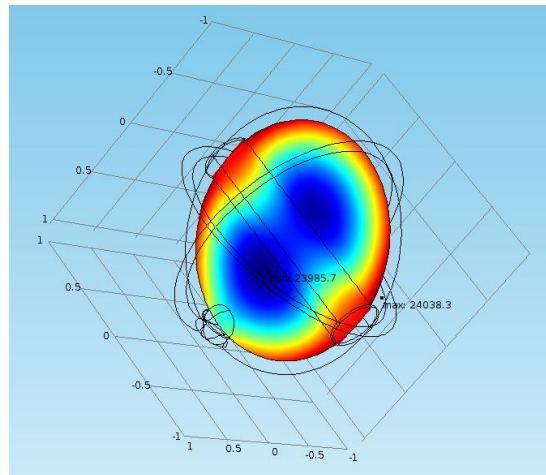


Figura 3.24 – Exemplo de uma das medições

Como se observa pela imagem acima, o máximo da detecção situa-se um pouco acima do próprio polímero, numa das suas extremidades, ou seja, será aí a posição mais apropriada para colocar o fotodíodo com o respetivo filtro.

Outra ideia pensada foi forrar internamente toda a esfera com o polímero exceto no local de colocação do LED.

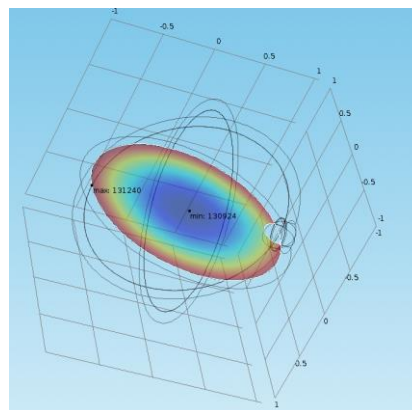


Figura 3.25 – Máximo e mínimo de luminosidade

Analisando a imagem, observa-se que toda a superfície do polímero possui uma luminosidade bastante homogeneia, podendo o fotodíodo ser colocado em qualquer um dos pontos da esfera. Relativamente aos máximos de luminosidade nota-se um aumento substancial relativamente à técnica anterior do tubo de polímero, causada pelo aumento significativo da área emissora de fluorescência.

Esta técnica da esfera integrativa, como se pode ver, é a que garante maior luminosidade até agora, mas os fatores indicados anteriormente acabam por inviabilizar esta opção.

Para a terceira ideia pensada, as variáveis a ter em conta são semelhantes às variáveis da primeira simulação, ou seja:

- Dimensões da câmara
- Dimensões do polímero
- Posição de excitação

Por uma questão de simplicidade, apenas foi simulada uma das câmaras, uma vez que não se justificava criar a câmara dupla.

Relativamente às dimensões da câmara, as simulações anteriores ajudaram a perceber que quanto menor for mais intensa será a luminosidade. Por outro lado, quanto maior for a área do polímero, mais fluorescência este emite. A variável da posição de excitação acaba por ser eliminada uma vez que a forma cilíndrica do polímero acaba por tornar as coisas simétricas.

Tendo em conta estes factos, esta simulação tornou-se bastante simples, sendo que se utilizaram as conclusões relativas às dimensões já simuladas nas outras simulações.

Mais uma vez, devido à fina espessura do polímero, não foi possível simular a câmara para dimensões superiores $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}$, mas como se possuem já conclusões relativas às dimensões, não foi necessário criar uma variável que alterasse os parâmetros dimensionais da câmara. As dimensões escolhidas são $1,5 \times 1,5 \times 2 \text{ cm}$, que permitem a colocação do LED e do fotodíodo e, ao mesmo tempo, garantem uma melhor relação entre dimensões e intensidade de luz no seu interior.

Perante estas dimensões, os resultados obtidos para o máximo de luminosidade são os seguintes:

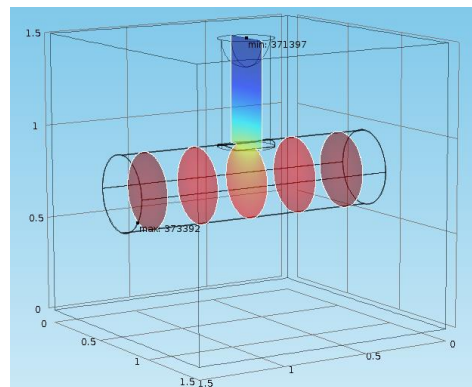


Figura 3.26 – Resultados câmara 3

Estes resultados mostram que a luminosidade máxima é mais intensa que todos os outros casos estudados, o que já era de esperar, uma vez que a área do polímero neste caso é bastante elevada. O máximo situa-se próximo do polímero e como se pode ver não existe uma diferença muito acentuada da intensidade de luz ao longo do polímero, acabando por ditar que a colocação do fotodíodo pode ser definida em qualquer ponto, preferencialmente perto das suas extremidades.

Depois destas simulações, alterou-se o parâmetro da emissão da fluorescência para menos 40% do valor inicial, uma vez que a atenuação de fluorescência do polímero ronda esses valores, e construiu-se a seguinte tabela, que permite perceber qual a diferença causada na luminosidade máxima dentro da respetiva câmara. Esta alteração da fluorescência pretende simular a presença de vapores de nitrobenzeno dentro da câmara.

Ideia	Ausência de Nitrobenzeno	Presença de Nitrobenzeno	Atenuação
1	94665	56786	60%
2.1	97395	57058	58%
2.2	131234	72811	55%
3	373392	223341	60%

Tabela 6 – Atenuações simuladas na presença de vapores de nitrobenzeno

Como se pode observar na Tabela 6 as atenuações da fluorescência são bastante semelhantes em todos os casos, com valores na ordem 50/60%. Isto significa que a luz dentro da câmara unicamente proveniente do polímero, na presença de nitrobenzeno é atenuada significativamente. Importante referir que as atenuações de 40% referidas no 2.2.3 são causadas por grandes concentrações de nitrobenzeno. Dentro das geometrias testadas, e depois de analisadas as vantagens e desvantagens de cada uma, percebe-se que a primeira geometria testada acaba por ter alguma vantagem neste aspeto das atenuações na presença de nitrobenzeno.

3.6. Câmara Final

Tendo em conta todas estas simulações efetuadas e estabelecendo um compromisso entre luminosidade máxima, exequibilidade da câmara e preço, conclui-se que a melhor solução será a seguinte:

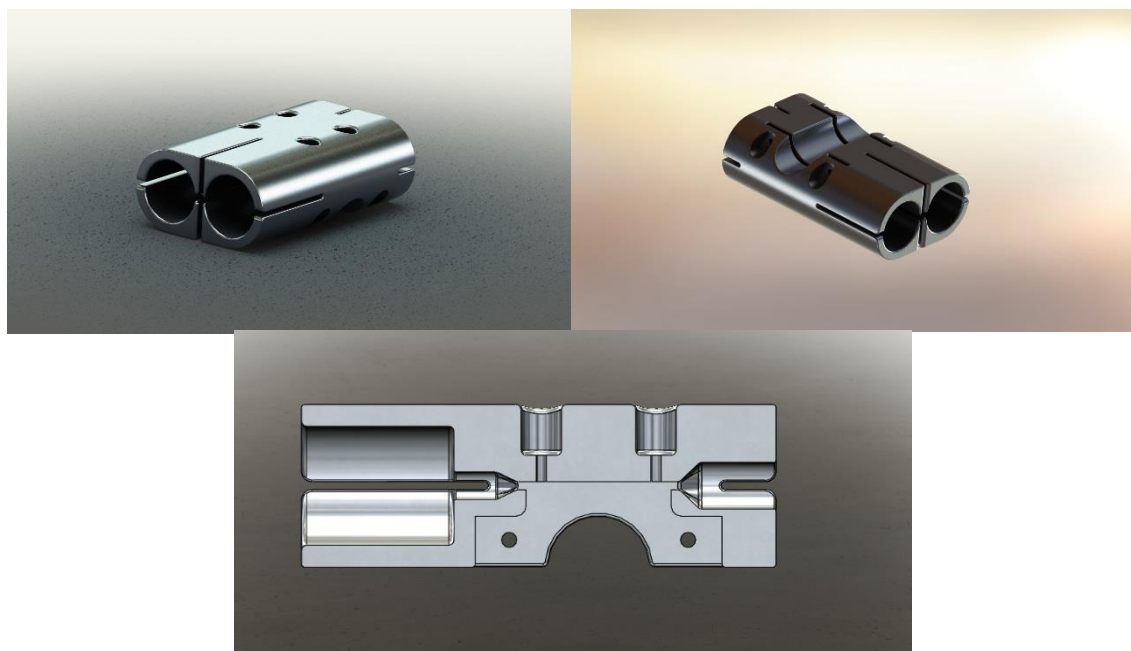


Figura 3.27 – Câmara Final

Esta câmara, cujo tamanho ideal será o mais reduzido possível, baseia-se num princípio físico de um guia de onda, onde o meio pelo qual a luz circula será maioritariamente o próprio

polímero. Esta ideia surge do facto das simulações terem indicado que quanto menor for a câmara maior será a intensidade luminosa. Nesta câmara, a luz é diretamente injetada no polímero através de um acoplamento ótico entre a fonte e o próprio polímero. Este acoplamento é feito com uma estrutura cónica refletora que encaminha a luz diretamente para o polímero. Do lado oposto, um acoplamento ótico semelhante leva a luz do polímero para o fotodíodo. A colocação do polímero é feita numa chapa colocada nas aberturas na base da câmara. Possui também umas ranhuras quer no lado dos díodos laser, quer no lado dos fotodíodos que facilitam o aperto, caso os materiais não se adequem na perfeição. O ar circula pelos dois furos feitos na superfície superior. A colocação do filtro pode-se fazer no canal para o fotodíodo.

Esta câmara possui uma desvantagem uma vez que a luz incidirá diretamente no polímero. A solução para evitar danos é criar o sensor com a característica de apenas ligar a fonte de excitação quando se quer efetuar a medida, e esta medida será algo bastante rápido de se fazer.

Capítulo 4

4. Desenvolvimento e Resultados

4.1. Confirmação de Conceitos

O próximo passo para atingir os objetivos propostos inicialmente é confirmar os conceitos teóricos que estão na base do trabalho desta dissertação. Para isso foi necessário criar uma montagem experimental que possibilite a excitação do polímero e respetiva deteção da fluorescência bem como a montagem de um circuito de fluxo de ar controlado que permita a escolha entre ar puro e ar contaminado com substâncias presentes na constituição de explosivos.

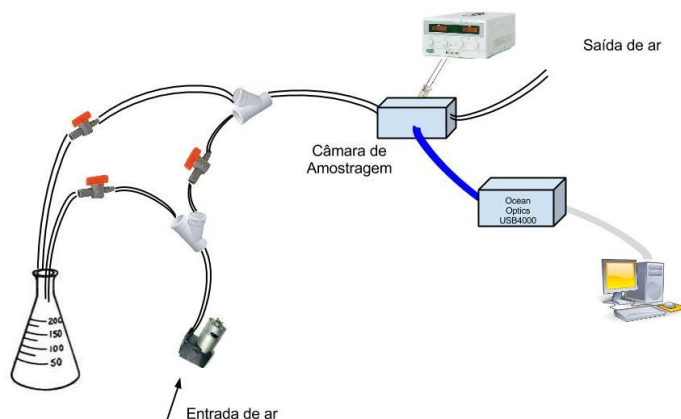


Figura 4.1 – Arquitetura do sistema de testes do polímero

Como se percebe, o material utilizado inclui tubagens plásticas, bomba de ar, um tubo de Erlenmeyer com nitrobenzeno em solução aquosa, torneiras para controlar os fluxos, uma câmara de amostragem metálica onde é colocado um LED de excitação e uma fibra ótica que faz a ligação a um espectrómetro, que por sua vez está ligado por USB a um computador, onde se recebem os dados do espectrómetro.

A câmara de amostragem, que pode ser observada na Figura 4.2, contém o polímero no seu interior e durante a execução dos testes encontrava-se totalmente tapada, evitando a medição de luz ambiente. É de alumínio, que favorece todo o mecanismo de reflexões internas, e possuiu aberturas para a circulação de ar e para a colocação da fonte de luz excitadora e do elemento fotodetector.



Figura 4.2 – Câmara de amostragem

Nesta fase ainda não se possuíam os polímeros na sua fase aprimorada sendo que se testaram alguns semelhantes ao que será utilizado no sensor final. O polímero utilizado inicialmente tem o maior pico de absorção próximo dos 410nm e o de emissão próximo dos 470nm

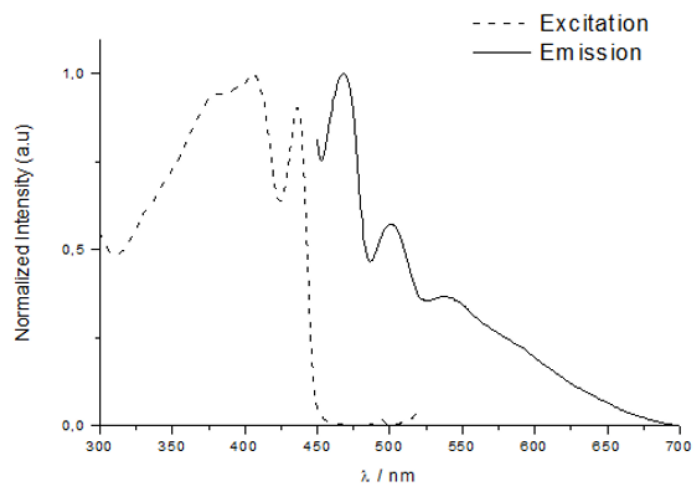


Figura 4.3 – Espectro de emissão e de absorção do polímero [23]

A excitação foi feita com um LED de 355nm e a detecção foi feita com um espectrômetro da Ocean Optics, o USB4000. Este dispositivo permite a aquisição de um espectro entre os 200 e 1100nm , possuindo um ADC de 16Bits e um tempo de integração mínimo de $3,8\text{ms}$.

O procedimento experimental baseia-se na alteração do fluxo de ar, fazendo passar ar puro, retirando o espectro da fluorescência, seguindo-se a passagem de ar com nitrobenzeno, acabando novamente com a passagem de ar puro para verificar a reversibilidade do fenómeno.

As primeiras medições retiradas traduzem o espectro completo da luz dentro da câmara quando apenas circulava ar atmosférico pelo seu interior.

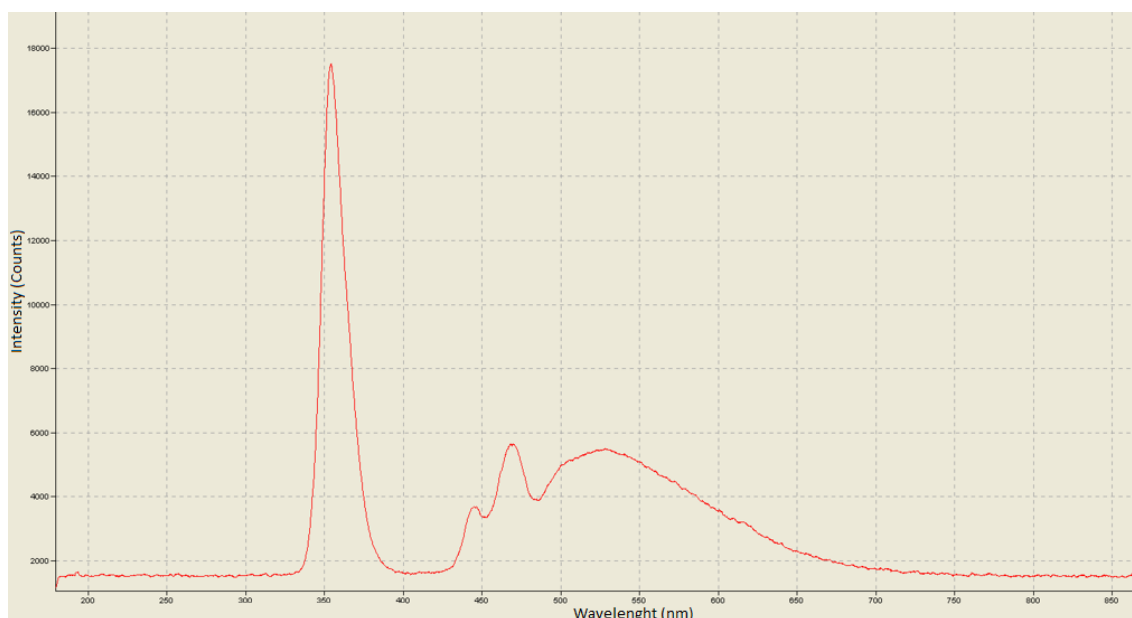


Figura 4.4 – Espectro Completo

Como era de esperar, verifica-se o pico do LED nos 355nm seguido da fluorescência, a partir de cerca 420nm . Seguidamente repetiram-se as medições mas ativando a passagem de gases de Nitrobenzeno pela câmara. Os resultados são a curva a vermelho representado na Figura 4.5 e a curva azul representa a fluorescência do polímero quando apenas circulava ar atmosférico.

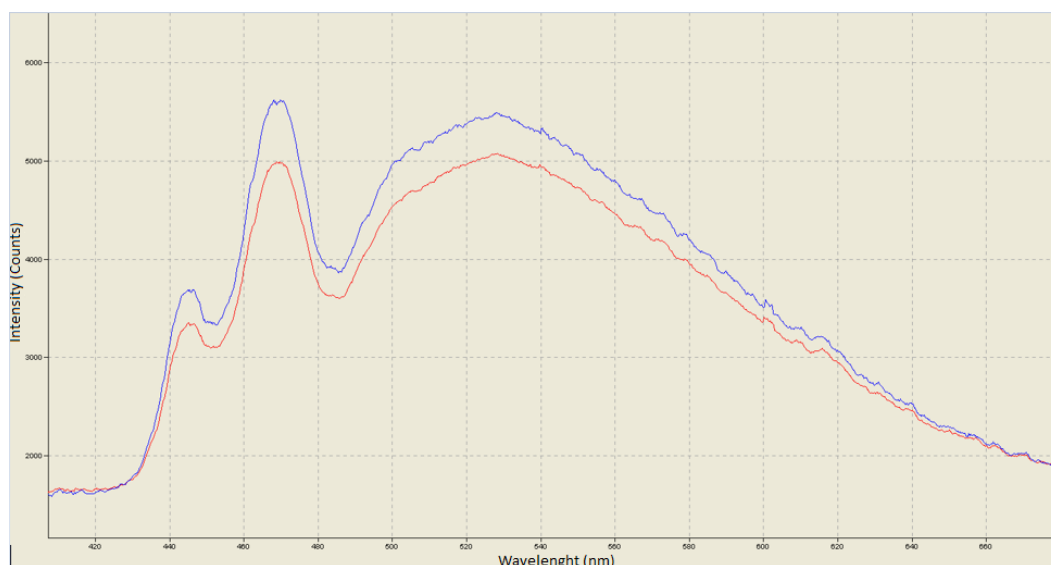


Figura 4.5 – Variação da fluorescência

Tal como esperado, a intensidade da fluorescência foi atenuada, mas este decréscimo é bastante lento. Os resultados são retirados após 30 minutos de circulação do ar misturado com vapores de Nitrato de benzeno.

Depois de verificar que a intensidade da fluorescência baixou na presença de vapores de Nitrato de benzeno, voltou-se a injetar ar atmosférico na câmara com o objetivo de verificar a reversibilidade do processo.

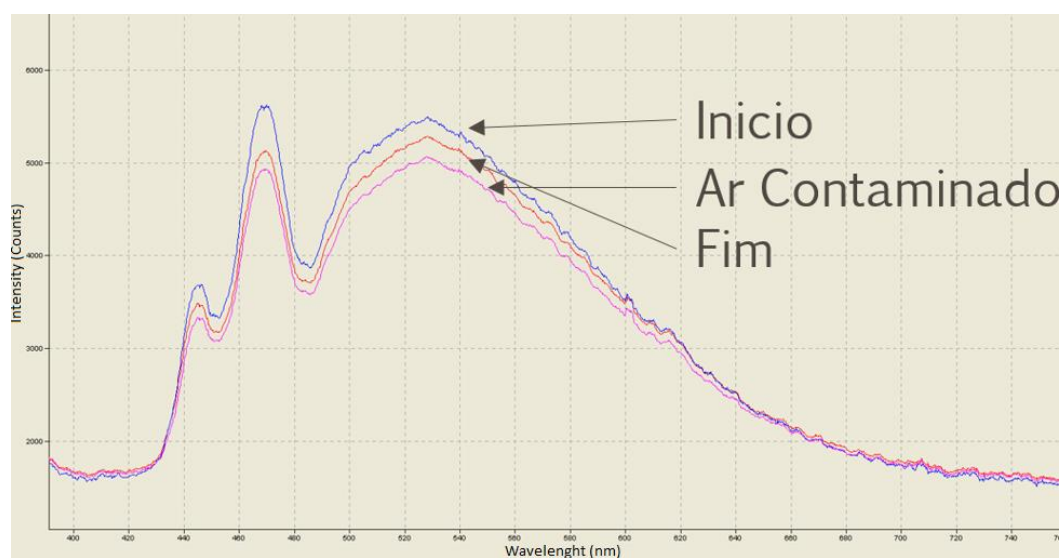


Figura 4.6 – Teste de Reversibilidade

Pela análise da Figura 4.6 conclui-se que a fluorescência aumenta lentamente, linha vermelha, mas fica longe dos níveis iniciais. Isto deve-se ao facto do polímero ficar saturado juntamente com a contaminação de todas as tubagens plásticas do circuito.

Perante estas conclusões, experimentam-se outras alternativas como a substituição da câmara de amostragem por um tubo de alumínio onde se colocou um tubo de polímero.



Figura 4.7 – Tubo de alumínio

Verificou-se uma atenuação bastante mais pequena que no caso anterior e que o processo continuava irreversível, mas notou-se um aumento significativo na intensidade da fluorescência emitida.

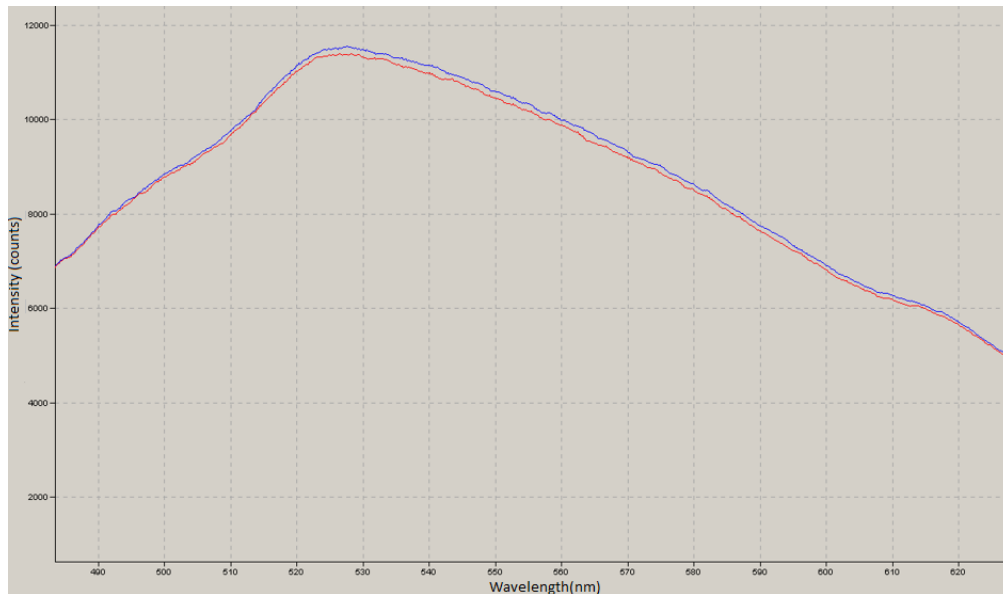


Figura 4.8 – Resultados do tubo de alumínio

O teste seguinte envolveu um outro polímero com o máximo de absorção perto dos 400nm e os picos de emissão a rondar os 440nm e 475nm. Para este polímero utilizou-se um LED de 375nm e voltou-se a testar a técnica do tudo de alumínio.

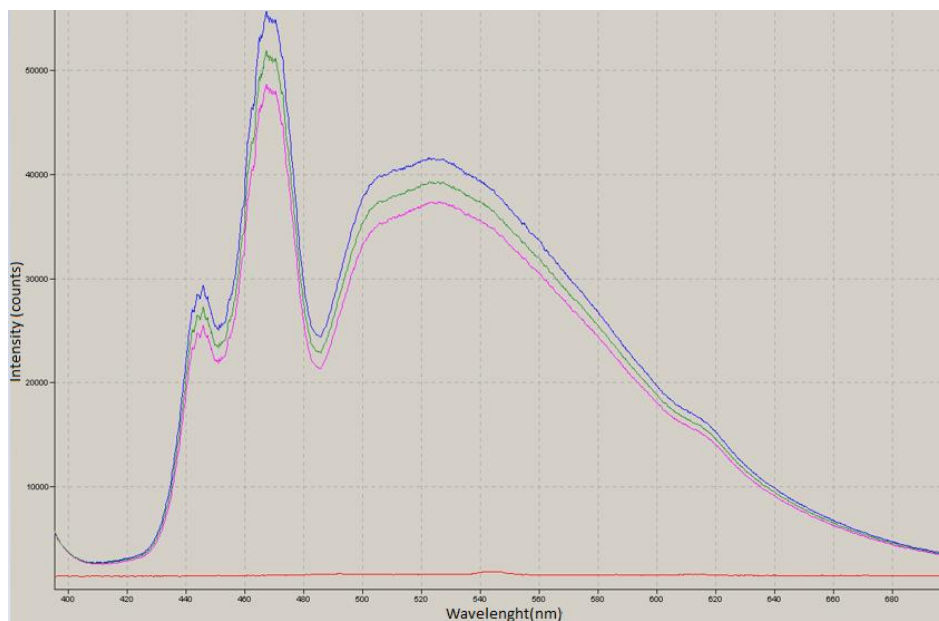


Figura 4.9 – Testes do novo polímero

Estes resultados levaram a concluir que este polímero é bastante mais sensível que o anteriormente testado, sendo que a sua emissão aumenta bastante comparativamente ao primeiro testado. Também se concluiu que é bastante mais rápido, mas ainda não se verificou a reversibilidade dos processos.

Depois de algum estudo percebeu-se que o que estava a afetar a reversibilidade do processo eram as concentrações de nitrobenzeno utilizadas. Perante este facto, utilizou-se uma montagem experimental onde se retirou o reservatório que continha o nitrobenzeno, substituíram-se as tubagens utilizadas e usou-se apenas um tubo que já tinha sido usado anteriormente. Voltou-se a utilizar a câmara de amostragem inicial.

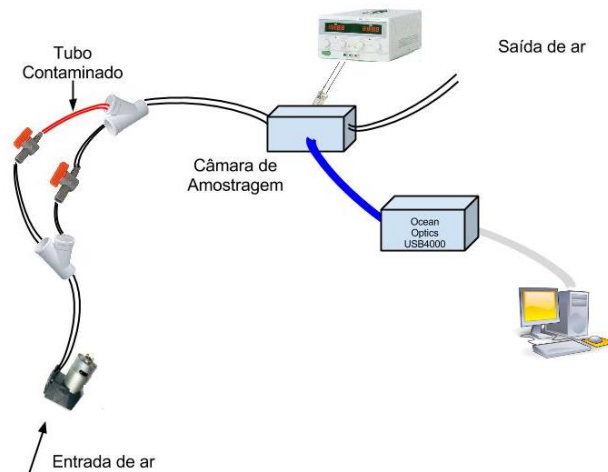


Figura 4.10 – Segunda montagem experimental

Com esta montagem conseguiu-se medir a atenuação da intensidade e verificar que o processo é reversível, uma vez que a fluorescência volta para os níveis iniciais depois de ser atenuada devido à presença de nitrobenzeno.

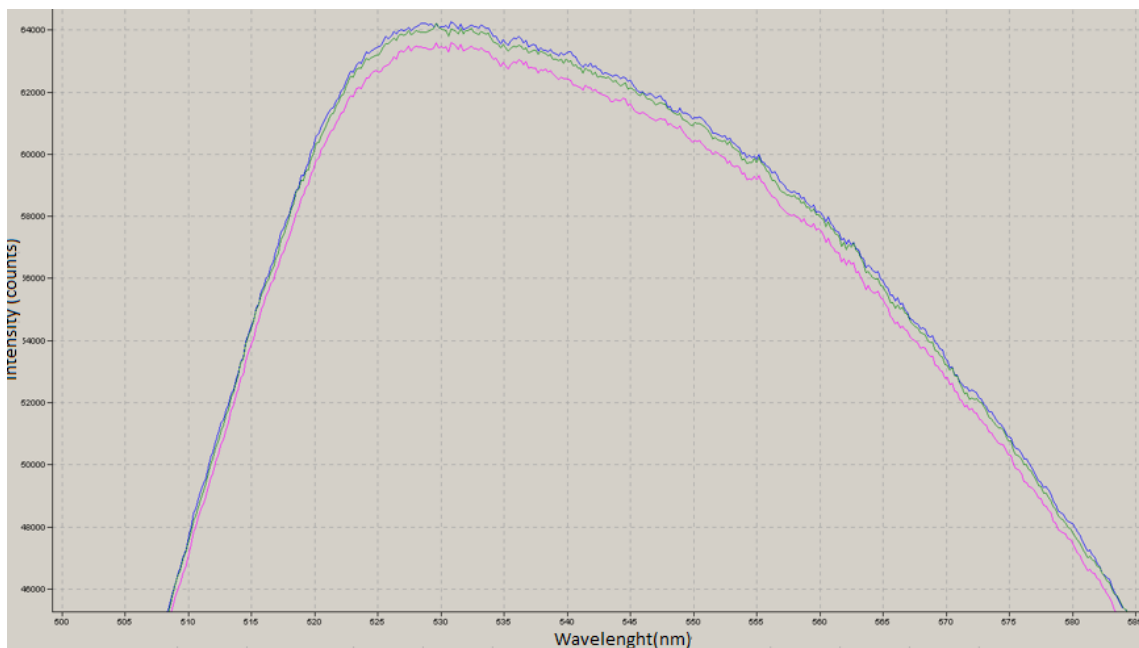


Figura 4.11 – Resultados

Resumindo, estes testes efetuados comprovaram os conceitos pensados para esta dissertação, e concluiu-se que os polímeros são sensíveis a baixas concentrações de nitrobenzeno, sendo que as altas acabam por alterar a sua constituição. Também se concluiu que tubagens plásticas acabam por influenciar os resultados e que os polímeros, depois de algum tempo submetidos à luz de excitação, acabam por se danificar, portanto ideal será excitá-los apenas quando se quer fazer as medições, ou não orientar diretamente a luz para o polímero.

4.2. Abordagens Possíveis

Depois de comprovados os conceitos, e antes de partir para o desenvolvimento do sensor, as atenções focam-se no estudo das abordagens possíveis de resolução do problema central desta dissertação.

Tal como já dito, os polímeros que estão na base deste trabalho designam-se AFP, que são polímeros amplificadores. A juntar a esta propriedade, a própria luz que eles emitem, se voltar a incidir no polímero, volta a excitá-lo, criando um efeito amplificador ainda maior. Este fenómeno é explicado pela sobreposição de parte dos espetros de absorção e emissão do próprio polímero

A presença de Nitrobenzeno, também como já dito, altera as propriedades emissoras do polímero. Esta alteração de propriedades é facilmente detetada, e pode ser explorada de vários modos, tal como resumido na Figura 4.12:

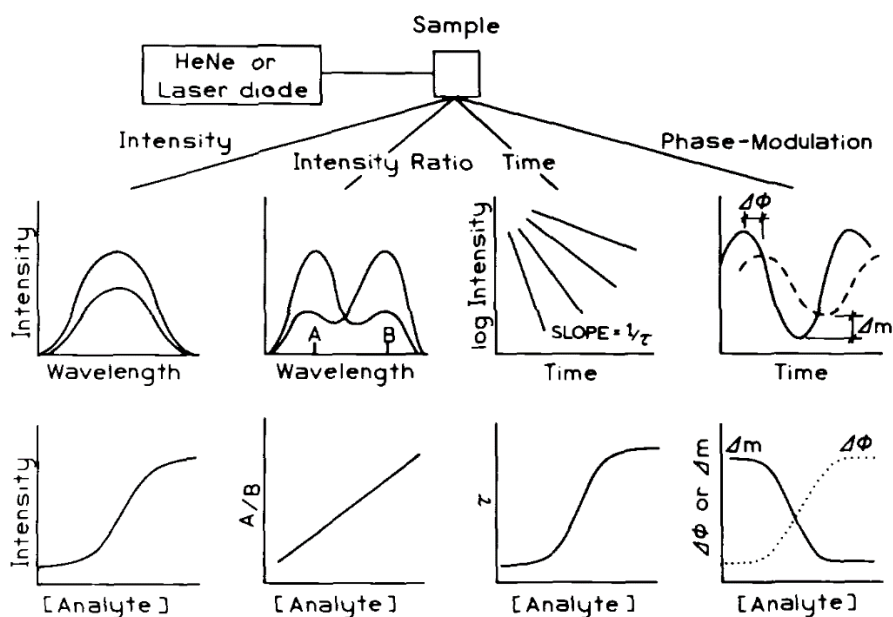


Figura 4.12 – Análises possíveis de Fluorescência [26]

O método mais comum e mais utilizado nos estudos publicados até agora traduz-se na deteção da variação da intensidade luminosa da fluorescência perante a presença das substâncias explosivas, sendo que esta variação depende das concentrações das substâncias. Embora seja o método mais simples de aplicar, possui algumas desvantagens relacionadas com a incapacidade da emissão permanecer constante perante alterações das condições das amostras ou mesmo pelas imperfeições das superfícies óticas de toda a montagem. Amostras que teoricamente são iguais deviam emitir de um modo igual mas, algumas imperfeições acabam por diferenciá-las um pouco, impedindo o perfeito funcionamento do sensor. Para contornar este problema podem-se utilizar detetores que disponibilizem o espetro de comprimentos de onda, onde é possível observar alterações da intensidade da emissão do

polímero em função do seu comprimento de onda. Um exemplo deste tipo de detetores pode ser um espectrômetro, que aumentaria significativamente o preço do sensor, e dificultaria a sua portabilidade. Para contornar o problema das imperfeições, e ao mesmo tempo evitar a utilização de um detetor deste tipo, pode-se recorrer à utilização de uma montagem diferencial, em que o sinal medido depende sempre de uma referência, e um mecanismo de calibração adequado, que ajusta a emissão da luz de excitação de cada uma das duas câmaras antes de cada medição.

Um outro estudo que pode ser feito está relacionado com o tempo de decaimento da fluorescência. Na ausência de vapores de nitrobenzeno, como visto no separador de explicação do polímero, a fluorescência por este emitida possui um constante decaimento que se altera na presença dos gases. Estas alterações podem ser detetadas com instrumentos de alta precisão e esta técnica é bastante importante, uma vez que possibilita a visualização com detalhe de todo o processo de decaimento, mas implica instrumentos de grandes custos.

Por último, uma outra técnica que possibilita a detecção de substâncias explosivas requer a excitação do polímero com um sinal modelado com uma determinada frequência. O polímero emitirá fluorescência então também segundo a frequência de excitação, sendo que a presença de substâncias explosivas coloca um desfasamento no sinal, que é facilmente medido com um circuito demodulador de fase.

Numa primeira fase explorou-se a primeira abordagem falada onde se estuda a variação da intensidade luminosa da fluorescência, sendo que futuramente poder-se-á explorar as outras vertentes com a finalidade de perceber qual a melhor e qual a que melhor se encaixa no âmbito geral do sensor.

4.3. Constituição do Sensor

A primeira versão do sensor de explosivos baseado em polímeros fluorescentes será constituída por vários módulos, tais como o módulo de excitação e detecção ótica, módulo de amostragem, módulo de condicionamento ótico e de eletrónico.

4.3.1. Módulo de Excitação Ótica

O módulo de excitação ótica é o responsável pela excitação do polímero e no primeiro protótipo do sensor, é constituído por um díodos laser, SLD3234 da marca SONY. Emitem com o comprimento de onda 405nm e possuem uma potência ótica de saída de 50mW . Este laser é bastante pequeno, com um diâmetro de $3,8\text{mm}$, aguentando uma corrente até 90mA . A escolha de LEDs que emitem no mesmo comprimento de onda também é possível, mas os díodos laser garantem uma maior potência de emissão, que assegura um maior nível de excitação e absorção por parte do polímero.

Estes lasers possuem internamente um fotodíodo, e são controlados por um driver que permite controlar a corrente que por eles passa. Este controlo é importante, uma vez que o laser necessita de manter a sua emissão sempre constante e é feito tendo em conta a corrente gerada pelo fotodíodo, ajustando automaticamente a corrente que passa no laser.

A escolha destes díodos laser resulta de uma escolha ponderada entre preço e potência de emissão, sendo que se percebeu experimentalmente que 50mW é suficiente para excitar o polímero. Lasers com maior potência causam grandes danos no próprio polímero.

4.3.2. Módulo de Detecção Ótica

Quanto à detecção, esta é feita por um fotodíodo da OSRAM, o SFH213, que embora não tenha o pico de detecção nos valores pretendidos, é o que apresenta uma melhor relação entre o espectro de detecção e o preço. É um fotodíodo de 5mm, produz uma fotocorrente de aproximadamente $135\mu A$ e possui uma gama de detecção entre os 400 e 1100nm.

4.3.3. Módulo de Condicionamento Ótico

Uma das condições para garantir o bom funcionamento do sensor é filtrar a luz que chega ao fotodíodo, de modo que este apenas detete a luz proveniente da fluorescência. Para o conseguir podem-se usar vários tipos de filtros sendo que o escolhido é um filtro dicróico da Edmund Optics com uma banda de reflexão entre os 372 e 415nm sendo que a banda de transmissão é feita nos comprimentos de onda entre 439 e 647,1nm.

Este filtro possibilita a reflexão da luz proveniente do diodo laser para o interior da câmara, permitindo novas excitações do polímero, deixando passar unicamente a luz da fluorescência.

4.3.4. Módulo de Condicionamento e Processamento do Sinal

Existem várias possibilidades para o módulo de condicionamento e processamento do sinal, sendo o mais simples um conversor de corrente em tensão, ou seja, um amplificador de transimpedância, que é muito utilizado em aplicações óticas. Este tipo de amplificador pode ser implementado de dois modos diferentes, o modo “short-circuit” ou “photoconductive”. O primeiro deles reduz o efeito das correntes no escuro, uma vez que se encontra ligado à terra do circuito, sendo que o segundo melhora a velocidade do detetor uma vez que a junção está polarizada, diminuindo a sua capacitância, aumentando então a velocidade de transporte de cargas.

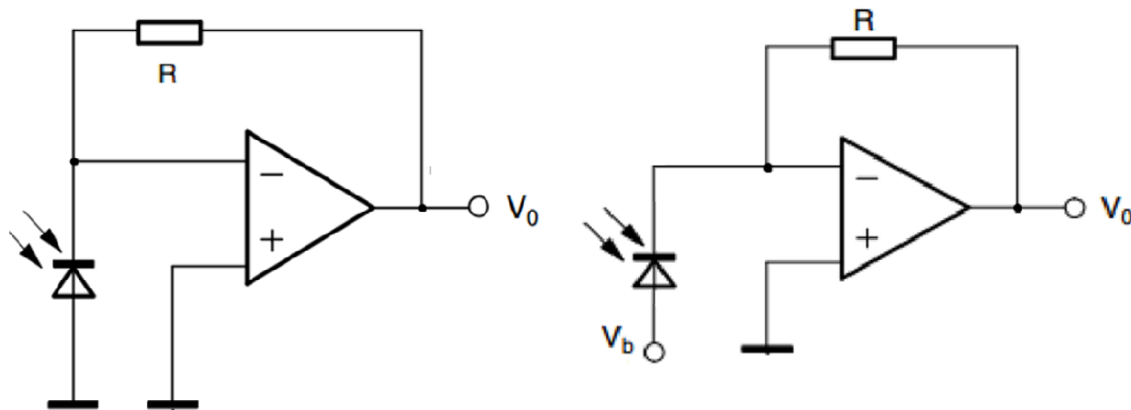


Figura 4.13 – Amplificadores de Transimpedância em dois modos de funcionamento.

Este circuito possui a desvantagem de, como os sinais de corrente provenientes dos fotodíodos são muito baixos, precisarem de grande nível de amplificação. A saída do amplificador V_0 é proporcional à corrente gerada pelo fotodíodo, I_{ph} , sendo a constante de proporcionalidade a resistência R , portanto, para se obter um sinal adequado terá que se utilizar uma grande resistência, que aumenta também bastante o ruído de fundo. Esta condição torna o sistema pouco sensível a baixas variações.

$$V_0 = R \times I_{ph} \quad (9)$$

Para aumentar então a amplitude do sinal podem-se usar outro tipo de amplificadores tais como os logarítmicos ou integrativos. Os integrativos têm como base de funcionamento condensadores que são carregados à medida que o sinal vai sendo adquirido. Quanto maior for o condensador, mais carga conseguem armazenar, aumentando assim o valor efetivo do sinal medido pelo fotodíodo. Os amplificadores logarítmicos utilizam um transistor bipolar, onde a relação entre a corrente no emissor é amplificada pelo ganho interno do transistor.

Por ultimo e não menos importante, também há a possibilidade de utilização de um ADC sensível a correntes baixas provenientes de fotodíodos. Um exemplo do referido é o DDC112 da Texas Instruments. Este ADC pode ser controlado e configurado totalmente por software, recorrendo a uma FPGA (Field Programmable Gate Array) e possibilita uma integração contínua dos sinais, uma vez que possui dois integradores, que enquanto um digitaliza o sinal recebido, o outro integra a carga nos condensadores. Neste ADC ocorrem uma série de tratamentos do sinal, tais como a sua conversão corrente para tensão, integração, ajuste da resolução de medida, conversão de analógico para digital e mesmo um andar de filtragem digital, que possibilita a remoção de sinais de ruído indesejados. A juntar à possibilidade de programação interna da escala de medida, este ADC também possui condensadores externos que permitem aumentar a carga total de integração até um valor de 1000pC .

Com estas características, este ADC afigura-se como a escolha mais acertada para o condicionamento do sinal, uma vez que reúne todos os requisitos necessários para a melhor aquisição dos dados do sensor, para além de simplificar bastante o circuito, uma vez que se podem conectar diretamente os fotodíodos.

Para além deste módulo de processamento de sinal ainda existe um outro módulo responsável pelo controlo da corrente que passa pelo díodo laser. Este módulo foi projetado e construído, sendo representado pelo seguinte esquemático:

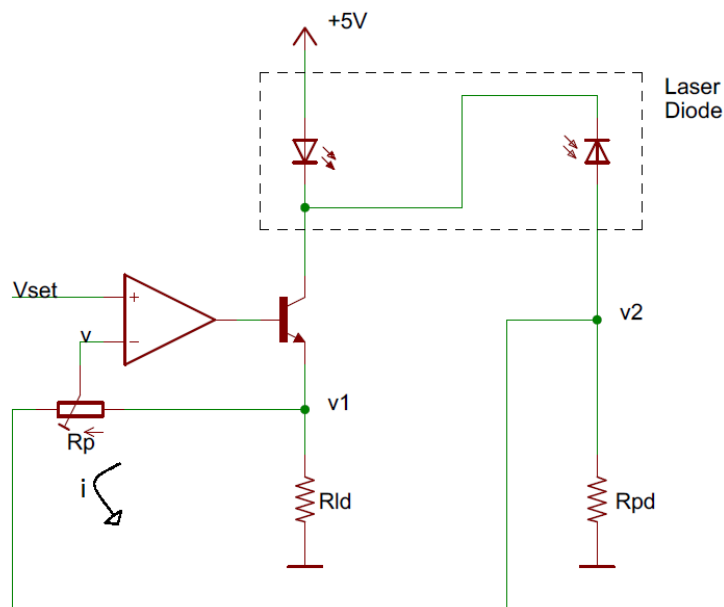


Figura 4.14 – Esquemático do Driver de Controlo do Laser Díodo

Este circuito assegura a constante emissão do díodo laser, uma vez que se a corrente gerada pelo fotodíodo variar, varia também a corrente que flui pelo díodo laser. As equações importantes para este circuito são as seguintes:

$$R_p = R_{f1} + R_{f2} \quad (10)$$

$$\frac{v_1 - v}{R_{f1}} = \frac{v - v_2}{R_{f2}} \quad (11)$$

$$v = \frac{R_{f2}v_1 + R_{f1}v_2}{R_{f1} + R_{f2}} \quad (12)$$

A corrente que é gerada pelo fotodíodo, ao passar pela resistência R_{pd} , vai criar uma tensão v_2 que, ao variar, causa uma variação também no sinal v_1 . Esta relação de atenuação entre os dois sinais é dada pela posição do potenciômetro R_p . Variando o sinal v_1 varia também a corrente que atravessa a resistência R_{ld} , que é a mesma que flui pelo díodo laser. O potenciômetro, na ordem dos $300k\Omega$ permite escolher a importância que se dá ao sinal do fotodíodo, sendo que se a atenuação entre v_2 e v_1 for muito elevada, a sua importância no circuito de controlo é reduzida.

Como a corrente da saída do fotodíodo interno do díodo laser é considerável, esta resistência não necessita de ser muito elevada, sendo que o valor escolhido foi de $1M\Omega$. A resistência R_{ld} é calculada tendo em conta a corrente que se pretende fazer passar pelo díodo laser. Neste caso, escolheu-se uma corrente de $30mA$, bastante abaixo do limite do díodo laser, mas que não deixa de ser suficiente para excitar o polímero. Para garantir esta corrente, e uma vez que o sinal v_1 tem uma grandeza aproximadamente de $1V$, a resistência terá que ser de 33Ω .

4.3.5. Módulo de Amostragem

A otimização do módulo de amostragem é um dos objetivos desta dissertação e para além da câmara já projetada no Capítulo 3.6, projetou-se uma outra, que segue os conceitos aplicados na primeira, mas de um modo único, não sendo diferencial. Esta câmara mais simples seria a aplicada no primeiro protótipo do sensor.

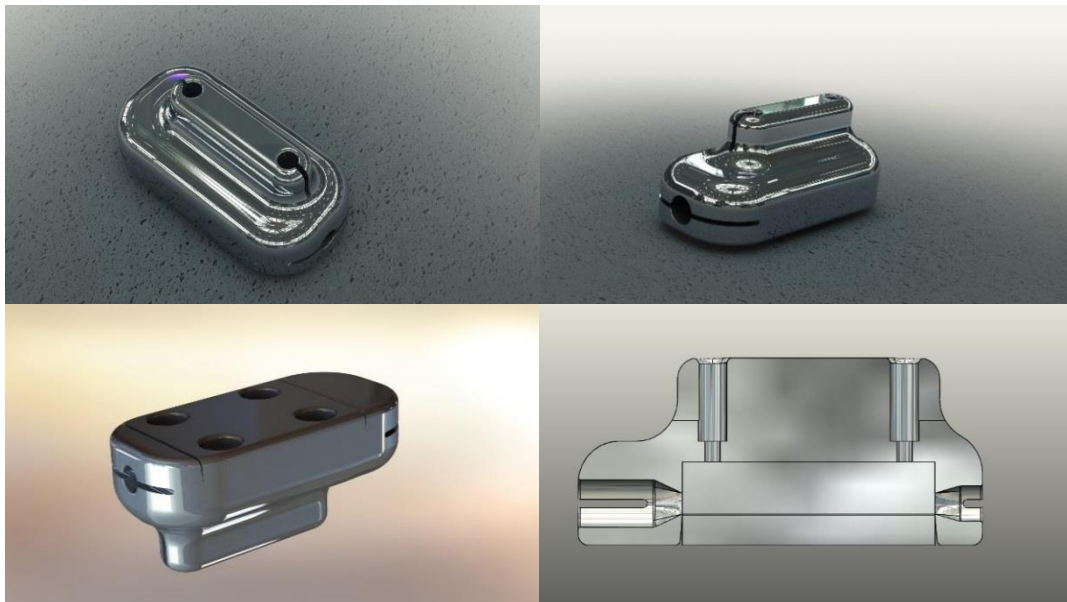


Figura 4.15 – Câmara otimizada simplificada

Questões no que diz respeito ao tempo de entrega e demora no fabrico da mesma inviabilizaram a sua aplicação em tempo útil. De qualquer dos modos, a nova câmara será

aplicada na próxima iteração do sensor e para o primeiro protótipo será utilizada a câmara disponível que foi já aplicada na verificação experimental dos conceitos. Esta câmara é de alumínio e possibilita a colocação de um diodo laser, do fotodiodo e do módulo de condicionamento ótico. O polímero é colocado numa das bases removíveis da câmara, possibilitando a sua troca sempre que necessário.

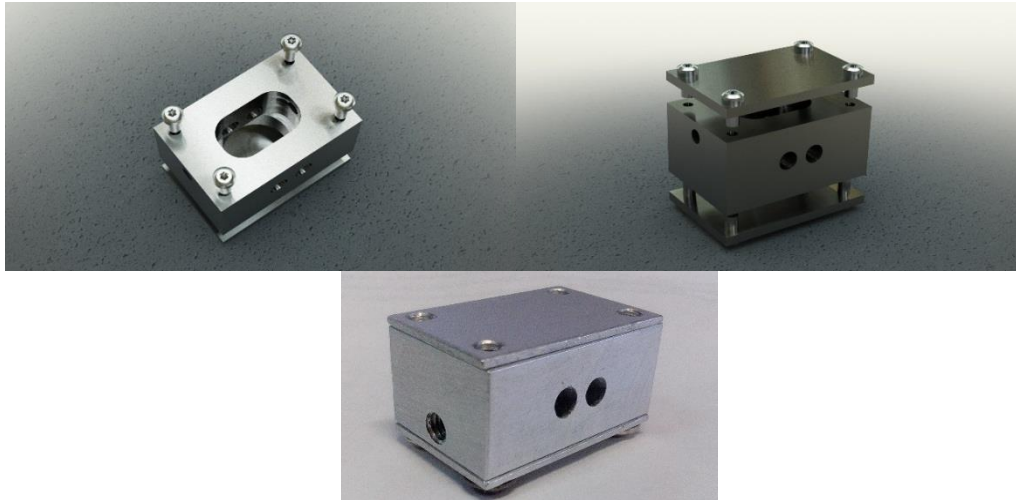


Figura 4.16 – Câmara utilizada no primeiro protótipo

4.4. Arquitetura e Funcionamento

Tendo já justificado quais os melhores componentes da constituição do sensor e qual a câmara a ser utilizada, é importante pensar qual a melhor arquitetura e quais os princípios de funcionamento deste primeiro protótipo do sensor de explosivos.

A escolha do ADC DDC112 também foi feita a pensar na próxima iteração do sensor, uma vez que possui dois canais de entrada, possibilitando a aquisição dos dois fotodiodos da futura câmara diferencial. A grande vantagem da câmara diferencial reflete-se na possibilidade de usar sempre uma delas como referência, onde permanecerá sempre ar limpo. O resultado a medir será então a diferença entre as duas câmaras, evitando ruídos comuns e alguma possibilidade de variação espontânea causada pelo ambiente envolvente.

O princípio de operação deste sensor de explosivos baseia-se na medição da luz emitida pelo polímero quando excitado pela luz proveniente dos díodos laser. Na ausência dos vapores de nitrobenzeno o polímero emite luz com um determinado comprimento de onda e amplitude que, na presença destes mesmos vapores é atenuada. E é esta atenuação que é medida e analisada pelo ADC. Portanto, a arquitetura do protótipo do sensor de explosivos pode-se resumir com a Figura 4.17:

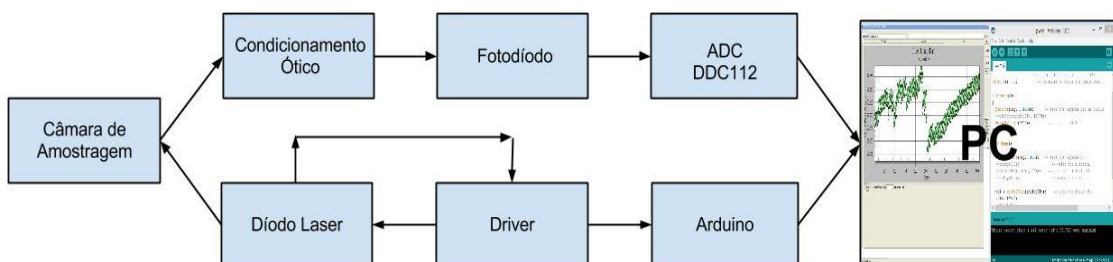


Figura 4.17 – Arquitetura do Sistema

É importante que a emissão da luz de excitação proveniente do diodo laser permaneça sempre constante, uma vez que uma variação da luz de excitação traduz-se numa variação da fluorescência emitida pelo polímero, acabando por alterar o bom funcionamento do sensor. O sinal do fotodiodo interno do diodo laser é encaminhado para o driver desenvolvido, que faz o ajuste automático da emissão do diodo laser. Ao mesmo tempo, o sinal proveniente do fotodiodo interno é também encaminhado para um Arduino, que o disponibiliza no computador apenas com fins de observação.

Para otimizar toda a medição, foi feita uma calibração do ADC, ou seja, configurado de modo que o sinal proveniente do fotodiodo na ausência de vapores explosivos ocupe um valor perto do máximo da sua escala. Isto ajusta a resolução de medida perto dos 20 bits do ADC, sendo que uma pequena atenuação do valor da fluorescência será facilmente mensurável. Esta calibração do ADC permite também controlar o estado do polímero, uma vez que se na ausência de vapores explosivos a luz emitida for inferior ao valor definido anteriormente, significa que a emissão do polímero já não está como deveria, o que significa que poderá estar já danificado, necessitando de substituição. Para evitar desgastes exagerados dos polímeros, a luz de excitação é apenas emitida quando se pretende fazer a medição, e uma bomba de ar puxa o ar para o interior da câmara.

4.4.1. Hardware

Tal como visto na Figura 4.17 que representa a arquitetura do sensor, são necessários dispositivos como um Computador, um Arduino e o já referido ADC DDC112.

O Arduino utilizado é um Arduino DueMilaNove com microcontrolador ATMEGA328, de 8 bits de resolução, e possui com 14 pinos de entradas e saídas, sendo que 6 podem ser utilizadas como PWM (Pulse-Width Modulation) ou seja, uma saída de um sinal quadrado modelado, cuja frequência pode ser escolhida por Software.

Relativamente ao computador, o único requisito necessário é que possua o Windows XP, pois é o único sistema operativo que suporta os drivers da FPGA utilizada.

Quanto ao ADC DDC112, é necessário uma configuração inicial dos seus registos, sendo que para esta aplicação as configurações necessárias são as seguintes:

CONV Low Int (μs)	24000
CONV High Int (μs)	30000
Avg (Hz)	37
Format (Bit)	20
nDVALID Ignore	255
nDVALID Read	1024
Range	0,1,2

Tabela 7 – Registos ADC DDC112

Os dois primeiros parâmetros dizem respeito ao número de ciclos de relógio que dura a integração. Estes valores foram deduzidos experimentalmente, e traduzem um aproveitamento máximo da resolução do ADC. O primeiro valor possibilita que um dos andares integradores disponibilize o sinal até aproximadamente 70% e o segundo até um valor um pouco superior a 90%. Tendo em conta estes tempos, o próprio ADC calcula a média e mostra a frequência de aquisição, que neste caso é 37 Hz, que significa que recolhe 37 valores num segundo. O parâmetro “Format” é escolhido de acordo com o ADC escolhido, que neste caso é de 20 bit. Os dois parâmetros seguintes, os “nDVALID” representam os dados considerados válidos para o

ADC. O primeiro permite ignorar os pulsos até ao seu valor, que evita medições de dados provenientes dos tempos mortos, e o segundo representa o valor de pulsos a partir do qual o ADC começa a considerar valores válidos. Estes registos, que permitem eliminar ruídos iniciais e melhoram a aquisição do sinal, foram deixados como recomendados nas especificações do ADC. O último parâmetro a definir, “Range”, permite selecionar os condensadores responsáveis pela integração do sinal, sendo que se forem as 3 opções escolhidas, a capacidade total integração é a máxima possível.

4.4.2. Software

Nesta dissertação foi desenvolvido *software* para o microprocessador Arduíno em duas alturas diferentes. Primeiro, na confirmação dos conceitos feita para a simulação computacional, desenvolveu-se código para adquirir os sinais de dois fotodíodos, permitindo logo o cálculo do erro percentual relativamente aos valores da simulação. Também se desenvolveu código para observação dos valores retirados do fotodíodo interno dos díodos laser, apenas com a finalidade de confirmar que a emissão se mantém constante. Caso não aconteça, o Arduíno envia pela porta série um aviso informativo que tem o objetivo de avisar o utilizador do protótipo que algo se passa com o controlo automático da corrente que passa pelo díodo laser. Os códigos desenvolvidos podem ser observados no Anexo 5 – *Software* para Arduíno.

4.5. Testes Realizados

Depois de explicada a arquitetura e o funcionamento do sensor, foram realizados diferentes testes ao protótipo desenvolvido, tentando abordar todos os pontos essenciais, sendo que os primeiros ensaios realizados incidiam no estudo e variação das concentrações de nitrobenzeno.

No primeiro ensaio utilizou-se $0,5\text{ml}$ de solução de nitrobenzeno, cuja pressão de vapor é $0,1\text{mm Hg}$, que corresponde a $0,15\text{mm}$ em 750mm de ar em 100ml água destilada [29]. Esta concentração é bastante elevada, tornando-se mesmo incómoda para o nariz humano, sendo que se previa que o polímero ficasse de algum modo saturado com nitrobenzeno.

O procedimento foi simples e consistiu numa primeira medição com a solução de nitrobenzeno longe do sensor, seguindo-se a colocação da solução perto da ponta de prova, finalizando com a remoção da mesma das redondezas. Os resultados obtidos foram os seguintes:

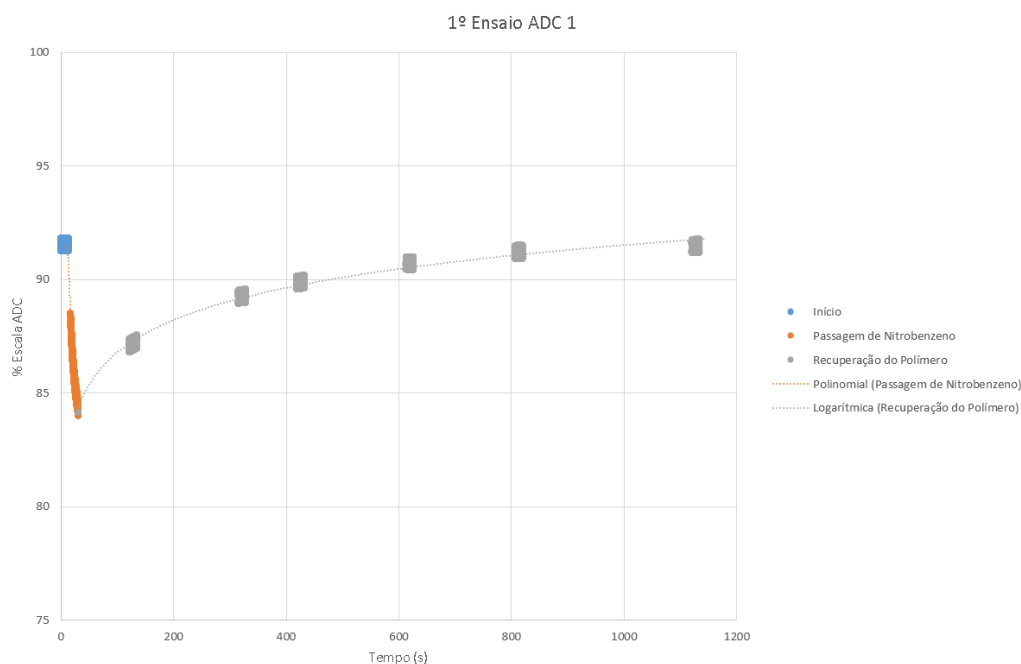


Figura 4.18 – 1ª Ensaio ADC1

Inicialmente, o sinal gerado pelo fotodíodo situa-se um pouco abaixo dos 92% da escala do ADC, valor este que decresce aquando a passagem de nitrobenzeno pelo interior da câmara. Este decréscimo, tal como esperado, é bastante rápido e acentuado, uma vez que a concentração de nitrobenzeno é elevada aumentando bastante a quantidade de moléculas absorvidas. Quando se afasta a solução, nota-se um aumento rápido da fluorescência, sendo que esse aumento acaba por ser cada vez menos acentuado. As medidas retiradas não são contínuas uma vez que o ADC apenas fornece os dados recolhidos depois de um intervalo de tempo definido pelo tempo de integração dos seus condensadores, não permitindo analisar continuamente o valor do fotodíodo. Como tal, aquando a retirada dos valores fez-se também um controlo do tempo morto entre cada medição, que se adiciona ao tempo de aquisição, permitindo então a representação do sinal do fotodíodo em função do tempo. Com os dados retirados traçou-se uma tendência linear, que para o caso do decaimento da fluorescência é uma regressão polinomial de 2º grau, e a recuperação do polímero uma regressão logarítmica. Este comportamento logarítmico de recuperação do polímero, já era de esperar uma vez que é um fenómeno aleatório [30].

A Figura 4.18 mostra que a presença de nitrobenzeno atenua significativamente a luz de fluorescência em cerca de 8% e o seu retorno ao nível inicial demora cerca de 20 minutos, sendo que nos minutos iniciais o crescimento é bastante mais intenso. A grande espessura dos traços do gráfico é causada pelas pequenas oscilações do sinal resultantes da grande quantidade de dados retirados.

O outro canal do ADC medido produziu os seguintes resultados:

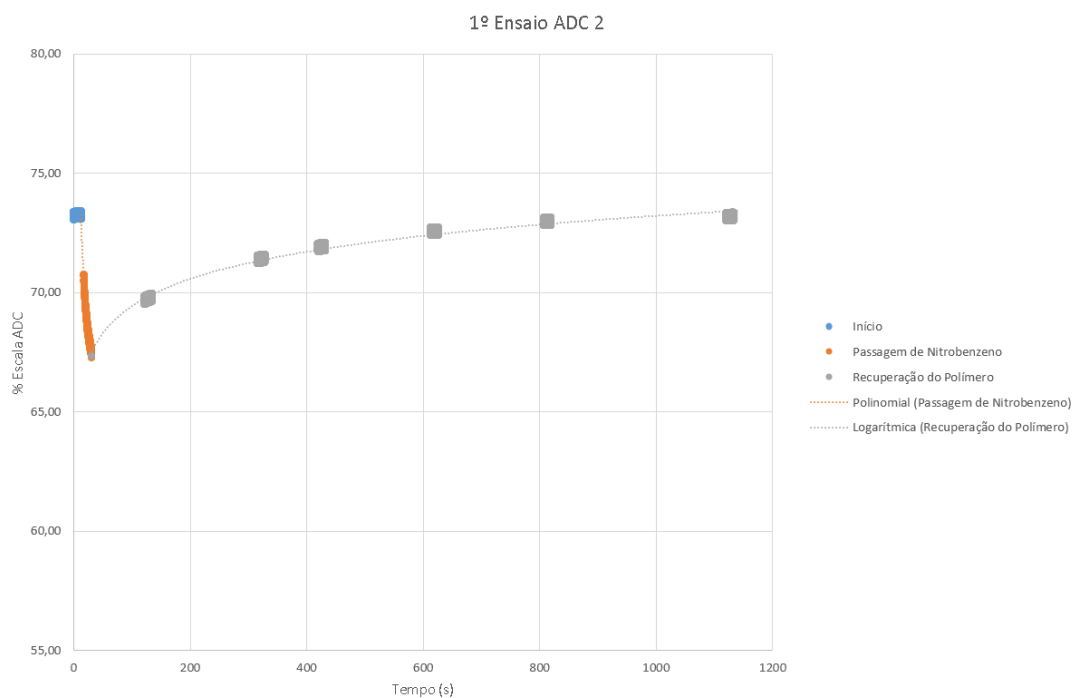


Figura 4.19 – 1º Ensaio ADC2

Como era de esperar, o formato do gráfico é igual ao anteriormente obtido, com uma diferença relativa à escala das atenuações. Neste caso, o valor inicial ronda os 73% sendo que o nitrobenzeno atenua a fluorescência para um valor um pouco superior a 67%, que representa um decréscimo de 6%, valor abaixo do medido anteriormente.

O ensaio seguinte, com o objetivo de analisar a rapidez do sensor, consistiu na substituição da solução aquosa de nitrobenzeno por algodão com algumas gotas dessa mesma solução. O procedimento experimental não sofreu alterações, sendo que também se manteve constante os tempos totais de integração, e os resultados são os seguintes:

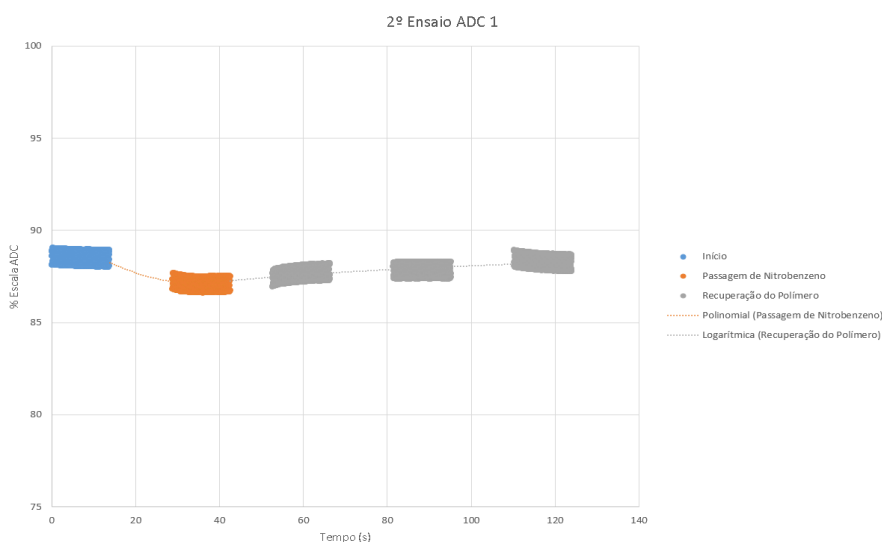


Figura 4.20 – 2º Ensaio ADC1

Os valores iniciais encontram-se um pouco abaixo dos valores do primeiro ensaio uma vez que o polímero começou a ficar algo danificado com a duração e intensidade de luz que nele

embateu. Como se pode observar, a passagem de ar proveniente de algodão com umas gotas de nitrobenzeno causa uma pequena atenuação nos valores medidos pelo ADC. Esta atenuação é bastante pequena, na ordem dos 1 a 2% mas não seia de ser mensurável. Depois da passagem do ar contaminado o polímero demora bastante menos tempo a voltar ao seu estado inicial quando comparado com os resultados do Ensaio 1. Neste caso em menos de 2 minutos a fluorescência volta ao estado inicial. Depois de chegado aos níveis iniciais verificou-se que o sinal começou a baixar lentamente, sendo que a explicação reside no facto já mencionado de o polímero começar a ficar danificado. Este problema corrigiu-se com a utilização de um novo polímero. O segundo andar integrativo do ADC proporcionou os seguintes resultados:

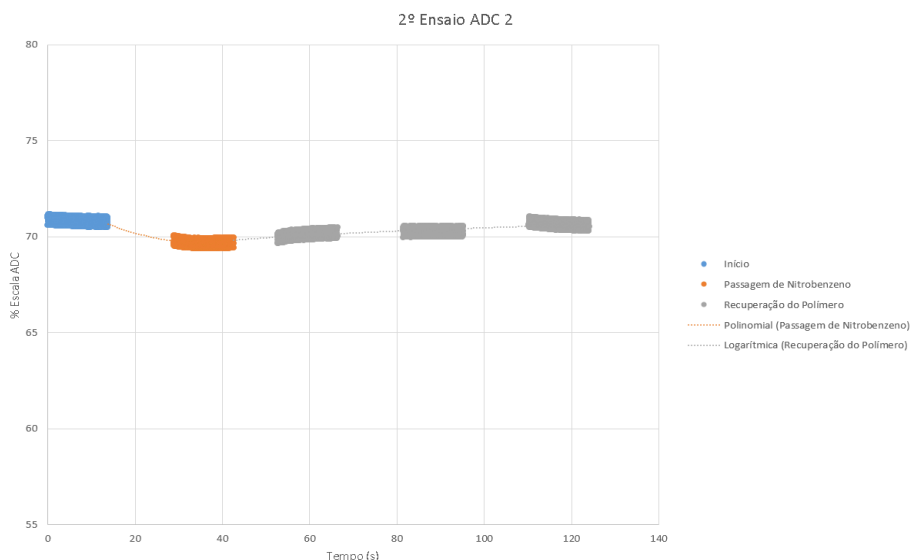


Figura 4.21 – 2º Ensaio ADC2

Como se conclui, a atenuação neste caso é um pouco mais ligeira que no caso anterior, mas continua a ser mensurável, sendo que este segundo ensaio permitiu concluir que o sensor é bastante rápido a estabilizar depois do contato com concentrações reduzidas de nitrobenzeno. Uma melhoria que poderá ser implementada no sensor é aumentar caudal de ar que passa pelo polímero, permitindo que este seja limpo mais rapidamente.

Relativamente à seletividade do sensor, pode-se afirmar que este consegue detetar a presença de poucas gotas de uma solução diluída de nitrobenzeno, o que garante um bom grau de sensibilidade.

É importante referir que estes dados são exportados do *Software* desenvolvido que recebe por USB os dados que a FPGA recebeu do ADC, e analisados posteriormente no Excel.

Antes de iniciar novos testes, procedeu-se à troca do polímero da câmara de amostragem, que já se apresentava ligeiramente alterado e danificado. Depois da substituição, seguiram-se mais ensaios com o objetivo de estudar a sensibilidade do sensor, analisando substâncias, como o álcool etílico e gasóleo.

O procedimento experimental manteve-se o mesmo, em que se faz circular ar pelo sensor proveniente algodão embebido em álcool etílico, sendo que os resultados obtidos foram os seguintes:

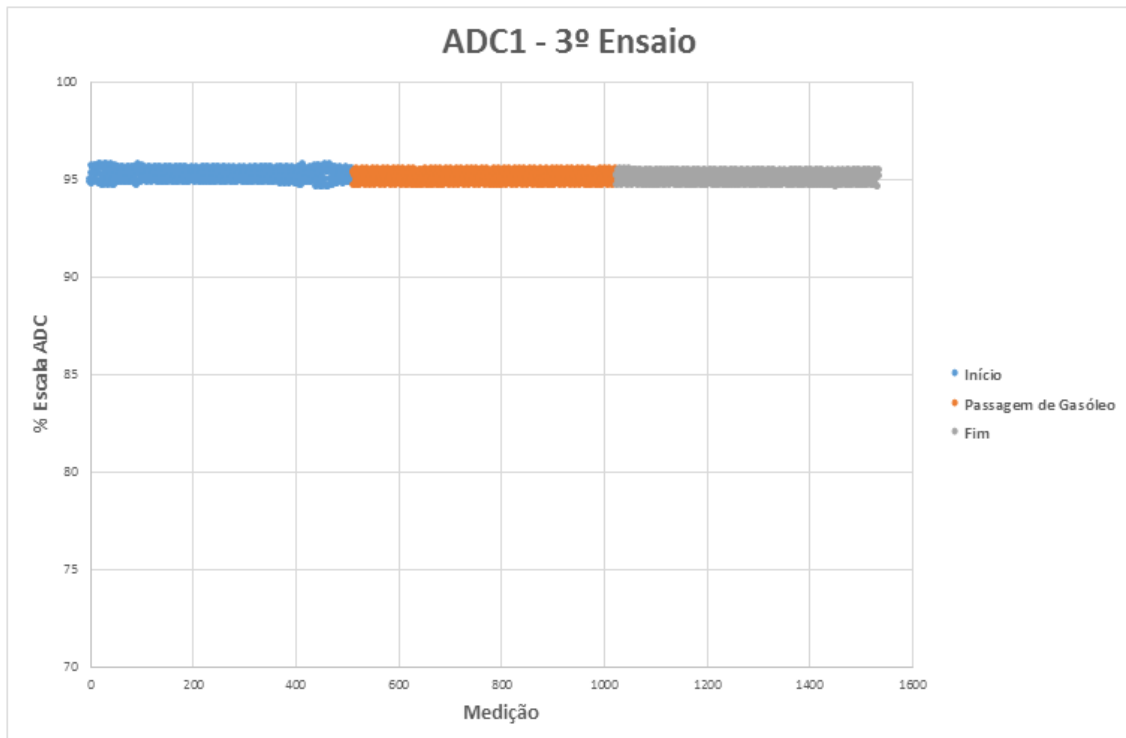


Figura 4.22 – 3º Ensaio

Neste caso, não foi necessário converter o eixo X numa escala temporal, uma vez que a luminosidade permaneceu sempre constante ao longo de toda a medição. Como se observa claramente, o sensor desenvolvido não tem qualquer reação à passagem de vapores de álcool pelo seu interior. Notam-se umas ligeiras alterações na luminosidade emitida pelo polímero que podem ter sido causadas por oscilações da fonte da alimentação do circuito eletrónico dos lasers. Este pormenor não foi grave, uma vez que o valor lido acabou por estabilizar.

De seguida, mudou-se a fonte de cheiro para algodão mergulhado em gás óleo. Mais uma vez espera-se que o sensor não seja sensível a estas substâncias. Os resultados obtidos foram os seguintes:

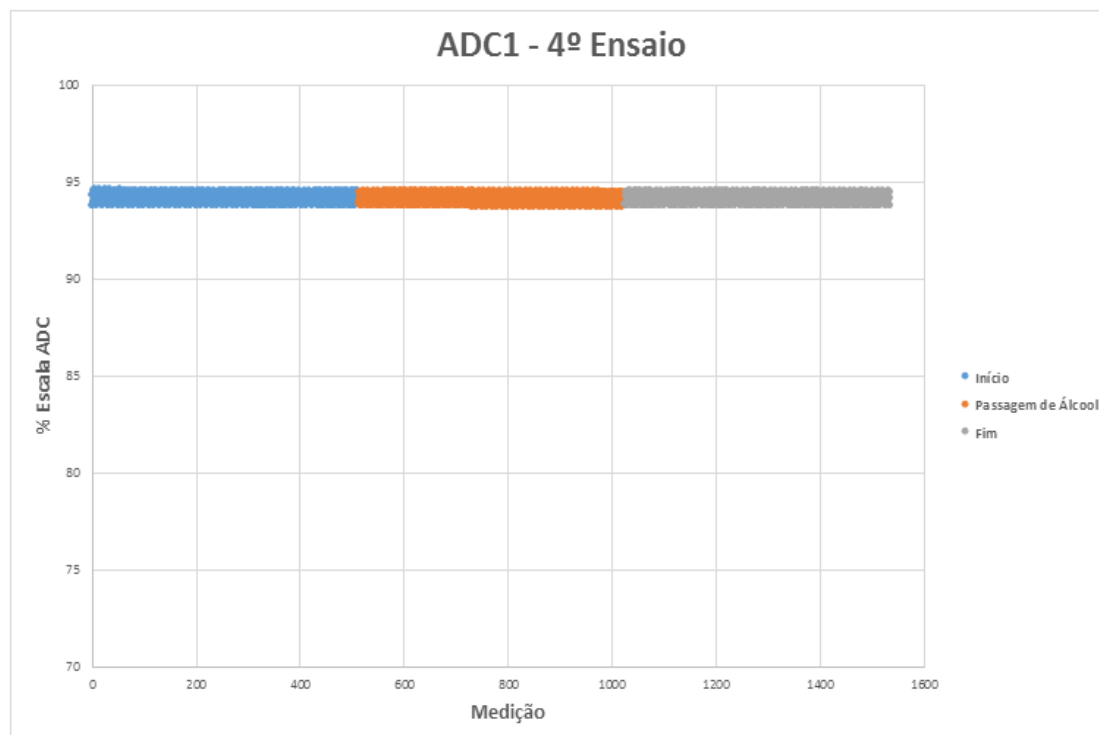


Figura 4.23 – 4º Ensaio

Mais uma vez, o sensor desenvolvido não deteta a passagem de vapores de gásóleo, permanecendo a luminosidade sempre constante.

4.6. Especificações Finais do Sensor

O protótipo desenvolvido reúne um conjunto de características interessantes que serão aqui resumidas. Desde logo a seletividade do sensor, característica que define as substâncias que a sensor reage, foi garantida, sendo que este apenas deteta vapores de nitrobenzeno, não sendo capaz de detetar outras substâncias.

O tempo de resposta do sensor ainda é algo que poderá ser melhorado, mas que essas melhorias estão dependentes de novos polímeros. Atualmente o sensor consegue garantir a reversibilidade dos processos, perante baixas concentrações, na ordem dos 1 a 2 minutos, sendo que para concentrações mais elevadas o sensor acaba por se tornar bastante lento. Esta limitação não é de todo importante uma vez que em casos reais, as minas antipessoais não libertam grandes quantidades de nitrobenzeno.

A sensibilidade do sensor, ou seja, a menor concentração que este consegue detetar, é bastante baixa, sendo que consegue sentir poucas gotas da solução bastante diluída, algo que o nariz humano já possui grandes dificuldades em sentir.

Outra característica que também está dependente de novos desenvolvimentos dos polímeros é a sua durabilidade, uma vez que estes ainda são pouco resistentes à luz durante um grande período temporal. Tendo em conta esta limitação, a luz de excitação é apenas ligada na altura da medição, e durante um intervalo de tempo reduzido. Numa versão final do sensor, para além de aumentar a durabilidade do sensor, diminuí também os consumos energéticos, aumentando a vida útil.

O aspeto final do protótipo desenvolvido é o seguinte:

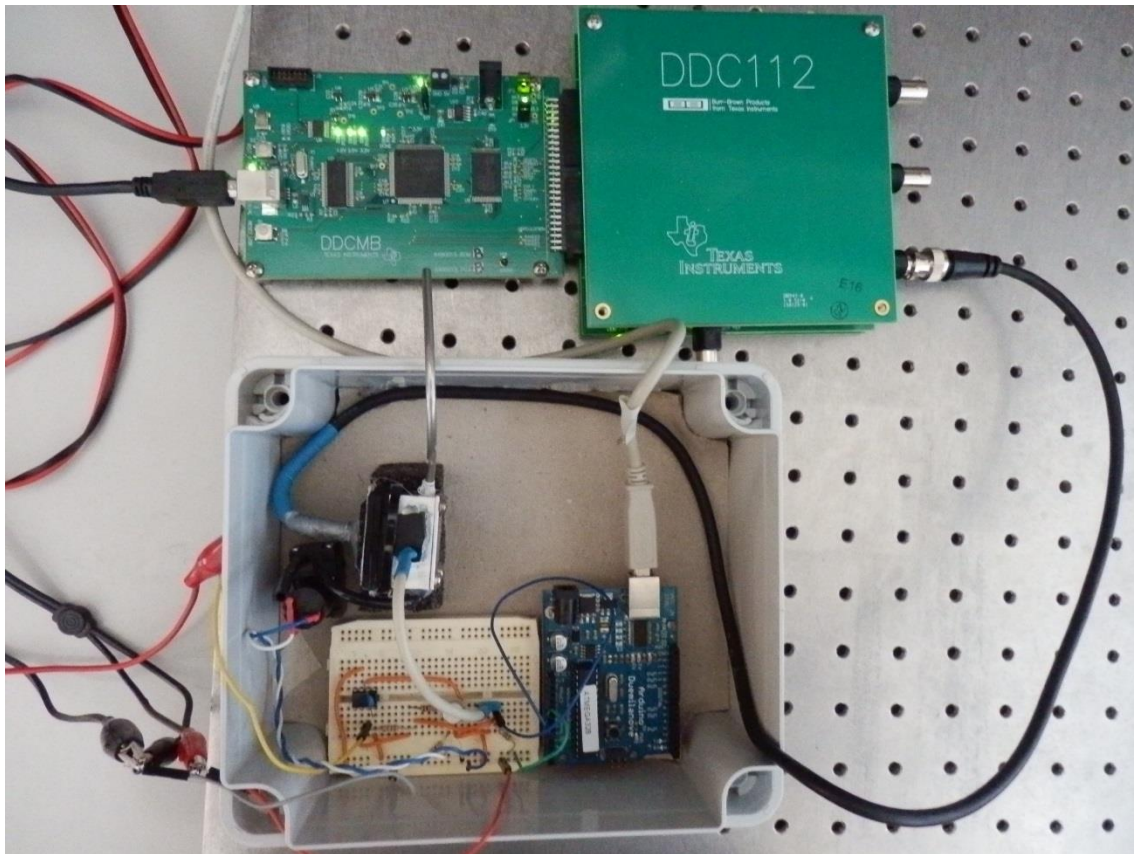


Figura 4.24 – Aspeto final do protótipo desenvolvido

Na figura observa-se o ADC no qual se liga o fotodiodo, assim como a câmara de amostragem, com a saída de ar ligada a uma pequena bomba que puxa o ar do exterior. O Arduino e o driver do laser também se observam na imagem.

Capítulo 5

5. Conclusões e Trabalhos Futuros

Os objetivos desta dissertação foram cumpridos com sucesso. Em primeiro lugar conseguiu-se chegar a uma conclusão relativa à otimização do sensor a desenvolver. Inicialmente, comprovou-se experimentalmente que os conceitos aplicados nas simulações correspondiam a uma translação da realidade, sendo que após esta confirmação, efetuaram-se várias simulações, tendo conseguido no final perceber e deduzir como será a câmara, onde melhor se nota a variação da fluorescência tendo em conta a presença de nitrobenzeno.

O segundo objetivo foi também concluído com sucesso, uma vez que se desenvolveu um sensor optoelectrónico que deteta materiais explosivos, sendo que nesse sensor não se aplicou a câmara final otimizada. Questões relacionadas com o tempo de entrega e com as condições em que chegou a primeira tentativa para a câmara acabaram por inviabilizar a sua aplicação em tempo útil. De qualquer dos modos, os conceitos e as justificações estão estudados e demonstrados, sendo que a próxima iteração do sensor já contará certamente com a câmara final.

Por fim, também se efetuou um estudo relativo ao modo como o polímero emite fluorescência quando excitado, tendo-se obtido o seu diagrama polar de emissão.

Ao longo de toda esta dissertação foram realçados alguns aspetos a ter em conta em trabalhos futuros que deste poderão surgir.

Antes de mais existe uma oportunidade de escrever um artigo, já pensado e alinhavado, que resume todos os aspetos da otimização efetuada. Relativamente ao polímero, e depois da pesquisa efetuada percebeu-se que existem muito poucos estudos que envolvam a sua modulação, sendo que seria bastante inovador e interessante conseguir efetuar um trabalho detalhado sobre suas características, possibilitando assim a sua modelação e simulação computacional. Parâmetros como o seu nível de saturação ou qual a quantidade de luz refletida pela sua superfície seriam bastante importantes e, depois de modelados, muitos estudos e desenvolvimentos poderão surgir.

No que diz respeito ao protótipo desenvolvido, muitos aspetos poderão ser melhorados, desde logo a implementação da nova câmara de amostragem diferencial assim como algumas melhorias nos módulos de condicionamento eletrónico. Para além disso, um dos próximos trabalhos poderá ser a portabilidade e miniaturização de todos os componentes utilizados, possibilitando o seu funcionamento em qualquer ambiente, que não necessite de instrumentação de laboratório ou de um computador. Neste aspeto poderá fazer-se uma única PCB com todos os componentes necessários, como o ADC, os drivers de controlo para o díodo laser. Quanto à portabilidade do sistema, que também é um importante avanço tecnológico do sensor, o ADC será ligado a um microcontrolador, que fará toda a gestão e análise dos dados em tempo real, tornando o sensor um sensor inteligente, capaz de tomar as suas próprias decisões. O módulo de controlo dos díodos laser também será alterado, sendo que se pretende implementar um potenciómetro digital para controlar a tensão de referência.

Relativamente ao método de estudo de fluorescência, pode-se abordar a ideia da excitação com luz modulada com uma determinada frequência e estudar a diferença de fase que os vapores explosivos introduzem na fluorescência. Este estudo será depois comparado com o aqui efetuado, fazendo-se uma análise das vantagens e desvantagens de cada método de estudo.

Referências

- [1] "Landmine Monitor," 2009. [Online]. Available: http://www.the-monitor.org/index.php/publications/display?url=lm/2009/es/mine_casualties.html#footnote-11290-1. [Acedido em 19 02 2013].
- [2] N. E. Walsh e W. S. Walsh, "Rehabilitation of landmine victims — the ultimate challenge," *Bulletin of the World Health Organization*, pp. 665-670, 2003.
- [3] M. Fraser, "Landmines: an ongoing environmental health problem for the children of Afghanistan," *Journal of Rural and Remote Environmental Health 2*, pp. 76-89, 2003.
- [4] P. Machler, "Detection Technologies for Anti-Personnel Mines," *Symposium on Autonomous Vehicles in Mine Countermeasures*, 4-6 5 1995.
- [5] "Landmine & Cluster Munition Monitor," [Online]. Available: http://www.the-monitor.org/lm/2008/maps/resources/LM08_Contamination_English.pdf. [Acedido em 27 9 2013].
- [6] "A Technical Journal of Science and Industry," *Popular Science*, vol. 144, 1944.
- [7] M. Pokrzywnicka, R. Koncki e L. Tymecki, "A concept of dual optical detection using three light emitting diodes," *Talanta 82*, pp. 422-425, 2010.
- [8] k.-T. Lau, S. Baldwin, M. O'Toole, R. Shepherd, W. J. Yerazunis, S. Izuo, S. Ueyama e D. Diamond, "A low-cost optical sensing device based on paired emitter–detector light emitting diodes," *Analytica Chimica Acta 557*, p. 111–116, 2006.
- [9] R. v. Wandruszka, M. Pollard e M. Spinner, "Construction and Evaluation of a Fluorescent Sensor for the Detection of High Explosives," *Analytical Letters*, pp. 266-274, 2013.
- [10] Y. Xin, G. He, Q. Wang e Y. Fang, "A portable fluorescence detector for fast ultra trace detection of explosive vapors," *Review of Scientific Instruments*, pp. 1-8, 2011.
- [11] M. O'Toole e D. Diamond, "Absorbance Based Light Emitting Diode Optical Sensors and Sensing Devices," *Sensors 2008*, pp. 2453-2480, 2008.
- [12] A. Palma, A. Lapresta-Fernández, M. Ortigosa-Moreno, M. D. Fernández-Ramos, M. A. Carvajal e L. F. Capitán-Moreno, "A simplified measurement procedure and portable electronic photometer for disposable sensors based on ionophore-chromoionophore chemistry for potassium determination," *Anal Bioanal Chem*, pp. 1215-1225, 2006.
- [13] J. Ma, W. J. Bock, X. Li, Nguyen Huy, Z. Y. Wang e B. Jarosz, "Improving explosives detection using fiber-optic sensing technology," em *International Instrumentation and Measurement Technology Conference*, Singapore, 2009.
- [14] A. E. Grey, J. C. Ingram, G. D. Lancaster, J. K. Partin, W. K. Reagen, M. L. Stone e R. M. Von Wandruszka, "Detection device for high explosives". US Patente US5157261 A, 20 10 1992.
- [15] G. Xiao e W. J. Bock, *Photonic Sensing – Principles and Applications for Safety and Security Monitoring*, Canada: John Wiley & Sons, Inc, 2012.

- [16] T. Caron, S. Clavaguera, M. Huron, P. Montméat, E. Pasquinet, J.-P. Lère-Porte, F. Serein-Spirau, F. Perraut e P. Prené, "Detection of explosive vapours: Development and performances of a fluorescence sensor," *Chemical Engineering Transactions*, pp. 25-30, 2010.
- [17] C. J. Ho, *Organic Lateral Heterojunction Devices for Vapor-phase Chemical Detection*, Massachusetts, 2009.
- [18] "FLIR - The World Leader in Thermal Imaging," [Online]. Available: <http://gs.flir.com/uploads/file/products/brochures/fido%20technical%20overview.pdf>. [Acedido em 8 27 2013].
- [19] C. A. Aker, C. J. Cumming, M. E. Fisher, M. J. Fox, M. J. laGrone, D. K. Reust, M. G. Rockley e E. S. Towers, "Vapor sensing instruments for ultra trace chemical detection". US Patente US7419636 B2, 2 09 2008.
- [20] A. Hulanicki, S. Glab e F. Ingman, "Chemical Sensors Definitions and Classification," *International Union of Pure and Applied Chemistry*, vol. 63, 1991.
- [21] "Fluorescence," Wikipédia, [Online]. Available: <http://en.wikipedia.org/wiki/Fluorescence>. [Acedido em 24 07 2013].
- [22] S. Baldwin, "Development of Low Cost, Low Power Optical Sensing Devices Based on Coupled LEDs for Colorimetric Analysis," Dublin, 2005.
- [23] L. Martelo e H. Burrows, *The influence of the nitrobenzene on the optical properties of the poly[9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl-co-bithiophene] [PF2T (IRS)] ethyl cellulose membranes*, Lisboa, 2013.
- [24] R. L. Woodfin, *Trace Chemical Sensing of Explosives*, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2007.
- [25] S. M. Fonseca, J. Pina, L. G. Arnaut, J. S. Melo, H. D. Burrows, N. Chattopadhyay, L. Alcácer, A. Charas, J. Morgado, A. P. Monkman, U. Asawapirom, U. Scherf, R. Edge e S. Navaratnam, "Triplet-State and Singlet Oxygen Formation in Fluorene-Based Alternating Copolymers," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 8278-8283, 2006.
- [26] "National Instruments," [Online]. Available: <http://www.ni.com/white-paper/10630/pt/>. [Acedido em 1 08 2013].
- [27] "Optical Coating," Wikipedia, [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Optical_coating. [Acedido em 4 9 2013].
- [28] J. R. Lakowicz, *Probe Design and Chemical Sensing - Topics in Fluorescence Spectroscopy*, New York: Plenum Press, 1994.
- [29] "Chemical Book," [Online]. Available: http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB7854756.htm. [Acedido em 26 8 2013].
- [30] S. S. Penner, "The maximum possible rate of evaporation of liquids," *J. Phys. Chem*, vol. 52, pp. 367-373, 1948.
- [31] C. P. Gooneratne, S. C. Mukhopahyay e G. S. Gupta, "A Review of Sensing Technologies for Landmine Detection: Unmanned Vehicle Based Approach," em *2nd International Conference on Autonomous Robots and Agents*, Palmerston North, New Zealand, 2004.

- [32] "Comsol," [Online]. Available: <http://www.comsol.com/products>. [Acedido em 3 9 2013].
- [33] "Light Emitting Diode," Wikipedoa, [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Light-emitting_diode. [Acedido em 27 7 2013].
- [34] "Laser Diode," Wikipedia, [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Laser_diode. [Acedido em 27 07 2013].
- [35] "Lens (Optics)," Wikipedia, [Online]. Available: [http://en.wikipedia.org/wiki/Lens_\(optics\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Lens_(optics)). [Acedido em 23 07 2013].

Anexos

Anexo 1 – LEDs

Os LEDs são díodos com a capacidade de emitir luz. São mais baratos e económicos quando comparados com as tradicionais fontes luminosas, e conseguem garantir um longo tempo de vida e uma alta eficiência energética. Para além de fonte de luz, os LEDs podem também servir para detetar radiação.

Ultimamente, e tendo em conta os seus baixos consumos, a utilização de LEDs tem vindo a crescer significativamente, sendo já possível encontrar esta tecnologia em diversas áreas de aplicação. São bastantes pequenos e robustos, o que lhes conferem bastantes vantagens relativamente às fontes de luz incandescentes.

Existem muitos tipos de LEDs, desde o Infravermelho ao Ultravioleta, que se diferenciam pelo comprimento de onda que emitem, que depende do material semiconductor presente na sua constituição. Alguns LEDs podem também resultar de uma combinação de materiais semicondutores com camadas de fósforo, substância com propriedades de luminescência, como é o caso dos LEDs brancos, que podem ser constituídos por um díodo azul e uma camada amarela de fósforo.

O princípio de funcionamento é igual para os LEDs de todos os comprimentos de onda, e pode ser explicado com auxílio da Figura e consiste num semiconductor dopado com impurezas que criam uma junção $p - n$ e tal como nos díodos, a corrente flui facilmente do lado p , o ânodo, para o lado n , o cátodo. Quando um LED é polarizado diretamente, os seus eletrões e as suas lacunas vão fluir pela junção, onde se vão recombinar, libertando energia na forma de fotões. Este efeito é designado eletroluminescência e a cor da luz emitida corresponde à energia dos fotões emitidos e é determinada pelo “Energy Gap” do material semiconductor que constitui o LED.

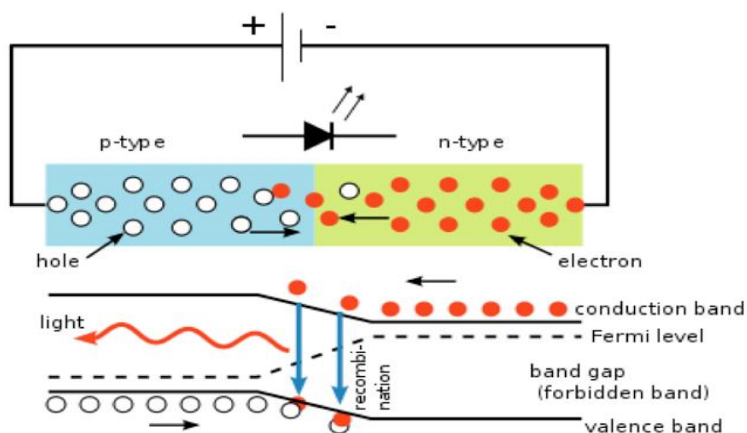


Figura 1 – Esquemático do funcionamento de um LED [33]

Como dito anteriormente, os díodos apenas mostram facilidade na passagem da corrente num sentido, sendo que os LEDs não suportam tensões inversas, podendo-se danificar com correntes relativamente baixas. Nos dispositivos que operam com tensão alternada, geralmente associa-se em antiparalelo um díodo retificador para que este bloqueie as partes negativas da tensão. Isto limita a tensão reversa aos normais 0,7V da queda direta do díodo, evitando assim danos no material semiconductor que constitui o LED.

A eficiência luminosa, ou seja, a medida de quanta da luz produzida pela fonte é luz emitida para o exterior. Esta grandeza é um rácio entre o fluxo luminoso e a potência de saída do LED. Tradicionalmente as lâmpadas convencionais de incandescência de 60-100 W possuem uma eficiência que ronda os 15 lumens(lm) por Watt (W), enquanto que para uma lâmpada fluorescente este valor ronda os 100 lm/W . Para os LEDs, e para valores de potências consumidas na ordem dos mW , os valores da eficiência rondam os 75/98 lumens para a cor ciano e vermelho respetivamente.

Anexo 2 - Díodos Laser

Um díodo laser, o tipo de lasers mais utilizados nos dias que correm, possui um material semicondutor como meio ativo, semelhante aos que se encontram nos LEDs, que é dopado para produzir uma junção $p - n$, cujas camadas se situam uma por cima da outra. Estes dispositivos são mais caros relativamente aos LEDs e possuem uma potência ótica de saída superior aos poucos mW produzidos pelos LEDs. A sua eficiência pode exceder os 30%, o que os torna bastante utilizados na produção de luz coerente. Não possuem qualquer tipo de material demasiado frágil como vidro, o que faz deles bastante robustos e capazes de operar em condições difíceis. São também muito utilizados na área das comunicações a altas velocidades, pois são muito fáceis de modelar, sendo que para o fazer apenas é necessário controlar a corrente que por ele é injetada.

Existem dois tipos de díodos laser que possuem algumas variações no seu modo de funcionamento, mas cujos conceitos utilizados são bastante semelhantes. São eles os “Injection Laser Diode”, ISD, e os “Optically Pumped Semiconductor Laser”, OPSL. Os primeiros possuem um princípio de funcionamento com muitos fatores em comum com o funcionamento dos LEDs sendo que a principal diferença é que os ISD são construídos com um longo e estreito canal com extremidades refletoras que funcionam com guias para os fotões. Em operação, uma corrente flui através da junção $p - n$ e a luz é gerada tal como num LED, ou seja, quando um eletrão e uma lacuna se recombinam, resulta uma emissão espontânea de um fotão. No entanto, esta luz produzida vai ser confinada pelo guia de luz onde é refletida nas suas paredes antes de sair pela extremidade do díodo laser. Por sua vez, os OPSL utilizam como base um chip semicondutor do tipo $III - V$ que funciona com meio de ganho ótico. Para além disto possui ainda outro laser que pode ser um ILD que funciona como bomba de fotões.

Quanto ao seu princípio de funcionamento, existem alguns processos que é necessário ter em conta. São eles a absorção de luz e a emissão espontânea e estimulada de fotões. A absorção de luz acontece quando a luz entra num semicondutor e a sua energia serve para gerar mais eletrões e lacunas. Este processo é explorado em aplicações como fotodetetores ou células solares. A emissão espontânea de fotões já foi explicada aquando a explicação do funcionamento dos LEDs mas é importante realçar que a luz resultante é incoerente ou seja, com fotões com frequência e fase aleatórias. A emissão estimulada ocorre quando um fotão entra na rede cristalina de um semicondutor e a sua energia vai ser utilizada para fazer vibrar os eletrões, que por sua vez emitem um outro fotão. Neste caso, a luz emitida vai ser coerente, já que apenas depende da estrutura atômica e os fotões emitidos têm idêntico comprimento de onda e a mesma fase.

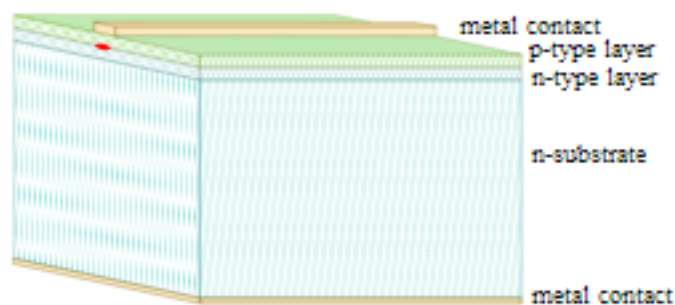


Figura 2 – Constituição de um díodo laser [34]

Resumindo, para um diodo laser funcionar é necessário haver uma emissão espontânea de fótons que posteriormente excitam a rede cristalina do semicondutor que constitui a junção $p - n$, para que haja a emissão estimulada de fótons. Esta emissão estimulada de fótons, que ocorre para determinados materiais semicondutores, produz uma luz coerente que será direcionada e amplificada pelas sucessivas reflexões nas paredes internas do laser antes de sair deste mesmo.

Também pode haver a emissão estimulada de fótons quando um deles provoca a recombinação entre um elétron e uma lacuna. Isto é, na ausência das condições de emissão estimulada, um elétron e uma lacuna podem não se recombinar de imediato, e se por perto existir um fóton com a energia igual à energia da recombinação, este pode levar à recombinação e gerar um novo com a mesma frequência, polarização, fase e que se movimenta no mesmo sentido. Isto causa um ganho ótico que amplificará ainda mais a potência do sinal de saída. O aglomerado de fótons é então direcionado numa única direção provocando um luz laser. Este sinal de saída é extremamente energético pois consegue-se concentrar uma grande quantidade de fótons todos com as mesmas características.

Nos diodos lasers não se podem utilizar os materiais geralmente utilizados nos semicondutores, como o Germânio e o Silício, pois estes não possuem uma forma e uma estrutura atômica que possibilite a emissão de fótons. Utiliza-se, por exemplo, o Arsenieto de Gálio, o Nitrato de Gálio, entre outros, que se designam de Compostos Semicondutores

Algumas das propriedades mais importantes dos diodos laser são determinadas pela geometria da sua cavidade ótica sendo que a largura e comprimento do guia de onda acaba por ser fundamental para a luz de saída do diodo laser. Se se necessitar de um pequeno feixe focado, o guia de onda deverá ser estreito, na ordem de grandeza do comprimento de onda ótico desejado. Este comprimento de onda emitido é função da diferença de energia das bandas do semicondutor e do tipo da cavidade ótica que constitui o laser.

Quanto às aplicações dos diodos laser pode-se afirmar que estes se encontram em quase toda a eletrônica atual que necessite de luz coerente. Embora não sejam tão baratos como outros tipos de diodos, os diodos laser estão a ser produzidos em grande escala e a um preço relativamente acessível, quando comparados com os lasers tradicionais. São bastante utilizado em comunicações, sendo importantes no envio de sinais óticos a altas velocidades através de fibras óticas e estão cada vez mais presentes nos tradicionais apontadores laser muito utilizados em diversas apresentações. Também já se encontram este tipo de laser em impressoras, leitores de códigos de barras, leitores de CDs e até mesmo em equipamentos para cirurgias a laser.

Anexo 3 – Dispositivos de Detecção Ótica

Espectrómetros

Um espectrómetro é um dispositivo ótico utilizado para detetar as propriedades da luz numa determinada gama do espectro eletromagnético. A variável medida é geralmente a intensidade luminosa sendo que é representada em função do comprimento de onda da luz medida. As unidades medidas geralmente são unidades relativas, sendo que se as unidades medidas forem absolutas, o dispositivo designa-se espectrofotómetro.

Estes dispositivos são bastante utilizados na área da astronomia e química sendo que os primórdios eram simples prismas com várias marcações de comprimentos de onda diferentes. Os mais recentes já utilizam redes de difração com ranhuras móveis, sendo o elemento sensível um fotodetector, e tudo isto é controlado por computador. Os valores obtidos representam o número de fótons que a ele chegam por unidade de comprimento de onda, frequência, ou energia.

Para o trabalho central desta dissertação, a utilização de um espectrómetro poderá ser útil na fase inicial, mas no desenvolvimento do protótipo, terá que se encontrar outra solução uma vez que o preço destes é demasiado elevado.

Fotodetectores

CCDs são sensores de captação de imagem, formados por uma matriz de condensadores, que serão carregados tendo em conta a intensidade luminosa que chega à zona sensível. Cada um destes condensadores, sob o controlo de um circuito externo, pode transferir a sua carga elétrica para outro condensador vizinho e assim sucessivamente até um local onde o sinal será manipulado, como por exemplo, ser digitalizado. Portanto, as CCDs são constituídas por uma zona sensível à luz e uma zona de transmissão de sinal. São bastante utilizadas em aplicações relacionadas com imagens médicas e outras aplicações onde são necessários dados com uma alta qualidade.

Fotoresistências são resistências de material semicondutor, cujo valor diminui com o aumento da intensidade luminosa. Se a luz que incide sobre ela tiver uma determinada frequência, os fótons que lá chegam libertam eletrões para a banda de condução, aumentando a sua condutividade, e com isso, diminuindo a resistência. São bastante baratos e fáceis de utilizar e aplicar, possuindo bastantes aplicações na área dos medidores de luz, detetores de incendio ou fumo. A sua sensibilidade acaba por impedir a sua utilização em aplicações onde é necessário detetar apenas uma gama do espectro luminoso.

Células fotovoltaicas são um dispositivo gerador de potência elétrica, convertendo a energia solar numa corrente elétrica. Utilizam materiais semicondutores que exibam o efeito fotovoltaico para fazer a conversão e atualmente ainda são bastante caros e pouco eficientes. São utilizados em aplicações de alta potencia, e contribuem cada vez mais para a produção elétrica mundial, embora ainda a baixa escala.

Fotomultiplicadores são instrumentos que convertem fótons em corrente elétrica, possibilitando saber a quantidade de fótons que chegam até ele. São bastante sensíveis e possuem um sistema interno de multiplicação da corrente produzida, possibilitando que apenas um fóton detetado consiga gerar uma corrente considerável. Estes dispositivos possuem a desvantagem de precisarem de grandes tensões de alimentação para funcionar, tornando-os inaplicáveis a aplicações portáteis.

Fototransístor são transístor bipolares com um encapsulamento transparente que permite a chegada de luz à base coletora da junção que forma o transístor. Os fótons injetados na base do transístor vão gerar uma corrente que é então amplificada pelo funcionamento normal do transístor. Se o emissor do transístor estiver em vazio, ou seja, não conectado, este funciona como um fotodíodo.

Um fotodíodo, tal como o nome indica, é um díodo sensível a fótons. Fótons estes com uma determinada energia, e que vão excitar os eletrões da junção, criando eletrões livres. Este fenómeno designa-se efeito fotoelétrico. Os fotodíodos são bastante robustos e relativamente baratos quando comparados com as CCDs, fotomultiplicadores ou células fotovoltaicas. Também os próprios LEDs podem funcionar como sensores de luz, sendo que estes são sensíveis a comprimentos de onda iguais ou inferiores ao que emite, por exemplo, um LED verde é sensível a alguma luz verde e azul, não detetando luz amarela ou vermelha.

Anexo 4 – Condicionamento Eletrônico

Amplificação permite um aumento do nível de tensão do sinal, permitindo ajustar o sinal à resolução e sensibilidade do sistema de aquisição de sinal, que possui muitas vezes um ADC, ou seja um conversor de um sinal analógico para digital. Amplificar um sinal leva também a uma amplificação do ruído associado ao sinal, que pode ser reduzido diminuindo as distâncias que o sinal tem a percorrer. Por outro lado, a atenuação faz o processo inverso, ou seja, diminui a amplitude do sinal para valores desejados.

O ruído associado a um sinal é um efeito indesejado, que pode ter influência em qualquer medição. Para o evitar e atenuar muitas vezes usam-se filtros que removem partes do sinal associadas ao ruído. Exemplo desses filtros são os passa-baixo, que removem os ruídos de alta frequência do sinal. A relação entre o sinal e o ruído, SNR, é um conceito bastante importante em todas as aplicações eletrônicas e é dado pelo quociente entre as potências do sinal e do ruído, respetivamente.

$$SNR = \frac{P_{signal}}{P_{noise}} \quad (13)$$

Ainda se podem fazer diversas operações com os sinais, como divisões, subtrações, tudo com o objetivo de os ajustar à janela de valores de entrada dos instrumentos que se encontram imediatamente a seguir na cadeia eletrónica de um dispositivo electrónico.

Anexo 5 – *Software* para Arduino

```
// Verificação Experimental da Simulação Efetuada no COMSOL

// Código de aquisição dos sinais provenientes dos fotodiodos e respetiva comparação com valores
retirados do COMSOL

int fotodiodo1 = 0; // ADC port
int fotodiodo2 = 5; // ADC port

// Iniciação das Variáveis

float val1 = 0;

float val2 = 0;

float x1 = 0;

float x2 = 0;

int contagens = 0 ;

float soma1 = 0;

float soma2 = 0;

int flag = 1 ;

float erro = 0;

float x3 = 0;

float val3 = 0 ;

float val3_sim = 0;

// Definições das Constantes

float val1_sim = 7.62E-09;

float val2_sim = 4.46E-08;

// Código

void setup(){

    Serial.begin(9600); // setup serial

}

void loop(){

    medir();

    delay(100);

}

void medir(){

    if (flag==1){
```

```
while (contagens <10){  
    val1 = analogRead(fotodiodo1); // Leitura ADC  
    val1 = val1*5.0/1024; // Conversão para tensão  
    soma1 = soma1 + val1;  
    val2 = analogRead(fotodiodo2); // read the input pin  
    val2 = val2*5.0/1024;  
    soma2 = soma2 + val2;  
    contagens = contagens +1;  
}  
  
x1 = soma1/contagens; // Cálculo da média de 10 Medições sucessivas  
x2 = soma2/contagens;  
x3 = x1/x2; // Cálculo da Atenuação entre os sinais dos fotodíodos  
val3_sim=val1_sim/val2_sim; // Cálculo da Atenuação da Simulação  
erro= 100*(abs(val3_sim-x3))/val3_sim; // Desvio relativo  
Serial.print("reais = "); // Envio da mensagem pela porta série  
Serial.println(x3,4);  
Serial.print("simulacao = ");  
Serial.println(val3_sim,4);  
Serial.print("Erro = ");  
Serial.print(erro);  
Serial.print(" %");  
Serial.println("\n");  
  
//Reinicialização das flags e variáveis  
contagens = 0;  
soma1 = 0;  
soma2 = 0;  
}  
flag=2;  
}
```

```
// Código de Verificação do Funcionamento Constante do Díodo Laser

int fotodiodo1 = 0; // ADC port

// Iniciação das Variáveis

float val1 = 0;

// Código

void setup(){

  Serial.begin(9600); // setup serial

}

void loop(){

  medir();

  delay(100);

}

void medir(){

  val1 = analogRead(fotodiodo1); // Leitura ADC

  val1 = val1*5.0/1024; // Conversão para tensão

  if(val1!=1.2+offset){

    Serial.println("Problema Ocorrido"); // Envio da mensagem pela porta série

    Serial.println(" Verificar Circuito!");

  }

}
```

Anexo 6 – Software MATLAB

% Construção do Gráfico Polar da Emissão do Polímero Fluorescente

% Coluna das várias inclinações do detetor

```
A = [-90 -85 -80 -75 -70 -65 -60 -55 -50 -45 -40 -35 -30 -25 -20 -15 -10 -5 0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50  
55 60 65 70 75 80 85 90];
```

```
A = (2*pi/360)*A; % Conversão para Radianos
```

% Coluna das várias intensidades medidas pelo detetor (CONTAGENS)

```
B = [10654 18965 27564 32568 36487 43229 47615 50000 51944 53333 54166 54722 55833 56111  
56388 56666 57500 58333 59375 59062 58750 58437 58125 57812 57500 57187 56562 56250 55312  
53750 51250 47812 44375 38750 30625 21562 12333];
```

% Gráfico

```
handle=polar(A,B)
```

```
set(handle,'LineWidth',[5]);
```