

MEDIDAS DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO DE LÍQUIDOS POR REDES DE DIFRAÇÃO

Luiz Felipe Gonçalves Dib¹, Eduardo Acedo Barbosa²

¹ Aluno de mestrado do curso Gestão e Tecnologia em Sistemas Produtivos do Ceeteps

² Prof. Dr. Faculdade de Tecnologia de São Paulo e do curso Gestão e Tecnologia em Sistemas produtivos do Ceeteps

¹lfgdib@fatecsp.br, ²ebarbosa@fatecsp.br

Resumo

Este artigo apresenta o modelo de um dispositivo que utiliza a técnica de difração para coletar medidas de índice de refração de líquidos e concentrações de soluções aquosas. Esse trabalho obteve resultados satisfatórios atingindo de uma forma simples uma precisão de 4 casas decimais, vislumbrando assim uma linha de pesquisa promissora com grande potencial para obtenção de medidas mais precisas e exatas. A exatidão na grande maioria das medidas aponta também a confiabilidade do sistema.

1. Introdução

No início do século XVII, o índice de refração já era estudado pelos físicos e matemáticos Willebrord Snell e René Descartes. Este último publicou o seu trabalho mais famoso sobre o comportamento da luz chamado *First Discourse on Light*. Descartes (1637) propôs um modelo que regia o comportamento da luz quando atravessava dois meios de diferentes índices de refração. Esse modelo definia a relação do desvio que a luz sofria em função do índice de refração entre meios distintos^[1]. Posteriormente, em 1895 Ernst Abbe propôs a utilização de dois prismas para medir o ângulo em que a luz sofreria uma reflexão total (ângulo limite). Dessa forma poderia se encontrar o índice de refração de líquidos^[2]. Esse dispositivo ficou conhecido como refratômetro de Abbe. Desde então, essa técnica vem sendo usada como principal fonte de obtenção de medidas de índice de refração.

O índice de refração tem uma aplicação muito ampla em termos de pesquisa e aplicação. Ele pode ser utilizado em diversos segmentos de atuação, tais como nas ciências biomédicas, indústria farmacêutica, controle de processos, monitoramento de pureza de produtos finais na indústria química entre outros.

Dentro das ciências biomédicas, foi utilizado um biossensor refratométrico para medir concentração de narcóticos no sangue^[3], ou utilizando a diferença entre índices de refração de determinadas amostras de diversas zonas para detectar a quantidade de cloreto de sódio, cloreto de potássio e de glucose em drogas injetáveis^[4]. Quanto aos fármacos, o índice de refração foi usado para medir a quantidade de anticorpos imobilizados^[5], ou para monitorar a adulteração das substâncias que desejava controlar em solução de medicamento^[6]. Já na área de controle de qualidade, foram monitorados o progresso e o ponto final da reação de transesterificação de óleo de soja para o biodiesel^[7],

e um sistema experimental que permitisse o monitoramento on-line de uma reação química em fluxo contínuo levando a síntese de biodiesel^[8].

Além dessas aplicações diretas, o índice de refração pode também ser correlacionado a outras grandezas mensuráveis para encontrar outros parâmetros. Existem trabalhos que explicaram o efeito hipoglicêmico, através interações moleculares medidas através das relações de índice de refração e da viscosidade das soluções diluídas^[9] ou associando o índice de refração com a viscosidade que permitiu estudar as interações intermoleculares entre componentes de uma mistura^[10].

Com essas pesquisas mais recentes é notório que medidas mais precisas desta variável podem gerar resultados mais relevantes, além de ampliar as novas aplicações que poderiam desfrutar desse parâmetro. Esse é um dos motivos de motivação para este trabalho ser realizado, vislumbrando uma de muitas outras alternativas possíveis, para atingir o objetivo final de encontrar medidas de índice de refração mais precisas.

2. Referencial Teórico

Na referência^[11], foi utilizado um laser de He-Ne como fonte de luz, uma rede de difração de transmissão e uma câmera fotográfica para medir o deslocamento linear entre a ordem difratada no líquido em relação a mesma ordem sem a presença do líquido, ou seja, difratada apenas no ar. Esse método se mostrou eficaz obtendo uma precisão de 4 casas decimais. No entanto, tendo em vista as limitações na forma de adquirir as medidas por conta da obrigatoriedade de um grande volume de líquido para a análise, que impedem medidas de amostras absorvedoras ou espalhadoras de luz, este método pode ser aperfeiçoado.

Os trabalhos mais recentes utilizam a difração como um mecanismo complementar para um arranjo interferométrico com uma técnica para medir o índice de refração de sólidos translúcidos^[12]. Utilizando-se de um feixe de laser He-Ne expandido e colimado após incidir em um espelho côncavo. Esse feixe colimado e expandido é direcionado a um conjunto composto por um espelho e uma rede de difração reflexiva com um ângulo reto entre eles. Parte do feixe incide no espelho e por sua vez é refletido para a rede de difração, enquanto a outra parte do feixe atravessa o material em análise sofrendo uma alteração de fase e então incidindo direto na rede de difração. A combinação desses dois feixes na rede de difração, geram uma interferência e tem as suas ordens +1 e -1 respectivamente, projetadas em uma

câmera que por sua vez registra a interferência para se chegar ao índice de refração do meio.

Outro trabalho que relaciona o fenômeno da interferência com a difração foi o trabalho de Zeng (2002) que utilizou os dois comprimentos de onda gerados por um laser YAG. Nesse trabalho o autor utilizou a rede de difração para decompor e assim poder separar os dois comprimentos de onda gerados pelo laser. Após ter decomposto os dois comprimentos de onda, eles incidem em um conjunto de espelhos que é deslocado, ao retornar para a rede de difração, os dois feixes sofrem interferência e novamente são separados. Na saída de cada feixe com comprimento de onda distinto foi colocado um detector com o intuito de contar o padrão de interferência e comparar os dois para poder medir o índice de refração do meio onde o arranjo foi montado.

Alguns trabalhos mais recentes relatam métodos muito sofisticados enquanto o trabalho mais antigo apresenta um método simples, mas que devido as limitações tecnológicas do período que foi feito, não foi possível obter resultados mais precisos. Esse trabalho pretende juntar a simplicidade e a eficiência com a finalidade de se obter resultados precisos e com um dispositivo mais simples.

A difração se dá quando a onda que incide no obstáculo sofre uma alteração da amplitude, da fase ou das duas gerando assim uma interferência entre as diversas novas frentes de onda geradas pelas defasagens. Quando temos uma matriz de repetitivos elementos de difração, sejam aberturas ou obstáculos, que possam causar essas alterações, chamamos de rede de difração. O comportamento da luz que incide nesta rede é regido de acordo com seu comprimento de onda no ar (λ), pelo espaçamento entre linhas, aberturas ou obstáculos (d) e a relação entre o seno dos ângulos de incidência da luz na rede (α) e de difração da luz (θ). Dessa forma a expressão que relaciona ambos é dada por

$$d(\sin \theta - \sin \alpha) = m\lambda \quad (1)$$

onde m é a ordem da difração.

Quando a luz atravessa um determinado meio com índice de refração (n) maior, a luz tem sua velocidade de propagação reduzida, dessa forma a onda tem o seu comprimento alterado em relação a onda original e por sua vez gera um deslocamento angular na luz difratada obedecendo a seguinte relação:

$$d(\sin \theta - \sin \alpha) = m\lambda/n \quad (2)$$

Para uma condição ideal onde o ângulo de incidência terá uma relação de 90° com a primeira ordem difratada, podemos assumir que os ângulos α e θ são complementares. Logo $\alpha + \theta = 90^\circ$ que por sua vez nos permite dizer que $\sin \theta = \cos \alpha$. Portanto, para a ordem 1, podemos reorganizar os termos a Eq. (2) na forma:

$$n = \frac{\lambda}{d(\cos \alpha - \sin \alpha)} \quad (3)$$

3. Desenvolvimento experimental

O arranjo experimental consiste de um goniômetro com uma rede de difração fixada no centro dele. Em frente a esse goniômetro, um laser de He-Ne com comprimento de onda de 632,8 nm é posicionado de forma a incidir em uma janela. Nela, há uma pequena abertura responsável pela iluminação da rede de difração.

Uma vez determinado o espaçamento d entre as linhas da rede, ela é imersa em uma cuba com água destilada e então realiza-se a medição. Desta vez o procedimento passa por se certificar que a luz está incidindo perpendicularmente na face da cuba para que não haja nenhum tipo de desvio decorrente da refração. A rede é posicionada em um determinado ângulo de incidência no qual seria o ângulo resultante para a água destilada, e dessa forma, com um dispositivo capaz de girar a cuba de forma controlada, a ordem da difração é corrigida. Após ter feito isso, a luneta do goniômetro é posicionada em um ângulo de 90° para quando for analisado também se certificar que a luz está saia perpendicularmente sem influência do mesmo fenômeno citado na abordagem da incidência perpendicular na cuba, como é exposto na figura 1.

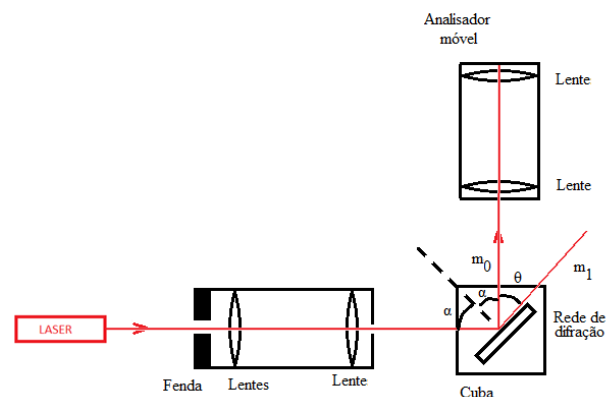


Figura 1 – Ilustração esquemática do arranjo

Uma vez que todos esses parâmetros tenham sido definidos, e que tanto numericamente quanto visualmente tenha sido possível constatar a calibração, o arranjo está pronto para medir a relação entre índice de refração e concentrações de açúcar em água.

Para essa coleta de dados, a cuba foi preenchida com um volume de 30,0 ml de água destilada. Após a primeira coleta de dados, foi retirado 1,0 ml do líquido depositado na cuba, que foi aproveitado para medir o índice de refração em um refratômetro de Abbe, para fins de comparação. Após a comparação, foi colocado na cuba, no lugar do 1,0 ml retirado, 1,0 ml de uma solução com concentração de 1g de açúcar para cada ml. Após cada medida feita no refratômetro difrativo, novamente se retira 1,0 ml da solução para se fazer uma medida de comparação no refratômetro de Abbe e no lugar se coloca 1,0 ml da solução com concentração de 1,0 g de açúcar por ml de água.

4. Resultados e Discussão

Em um primeiro momento o líquido analisado foi uma amostra de água destilada com índice de refração de 1,332 confirmado por um refratômetro de Abbe convencional. Para essa medida foi obtido um ângulo $\alpha = 21^{\circ}40'$ e a rede utilizada tinha um espaçamento entre as linhas de $0,848\mu\text{m}$. Fazendo os devidos cálculos de acordo com a Eq. (3), pudemos obter um índice de refração de 1,3318. Segundo refractiveindex.info (2015), o valor da água destilada para o comprimento de onda emitido pelo laser He-Ne é 1,3317.

Em um segundo momento utilizaram-se 10 amostras com diversas concentrações de água com açúcar e a rede de difração foi substituída por uma rede para a qual $d = 0,835\mu\text{m}$. Os valores obtidos são exibidos na tabela 1.

Tabela 1 – Dados coletados

Nome da col. Unidades	Volume (ml)	Soluto (g)	Concentração (g/ml)	n Abbe	Angulo	n calc.
2	30	1	0,033	1,336	21°22'	1,3364
3	30	1,967	0,066	1,339	21°24'	1,3385
4	30	2,901	0,097	1,34	21°26'	1,3401
5	30	3,804	0,127	1,341	21°28'	1,3427
6	30	4,677	0,156	1,343	21°30'	1,3439
7	30	5,521	0,184	1,344	21°32'	1,3455
8	30	6,337	0,211	1,346	21°34'	1,3477
9	30	7,126	0,237	1,349	21°36'	1,3493
10	30	7,889	0,263	1,35	21°38'	1,3509

Com esses dados foi gerado um gráfico que compara os resultados do refratômetro difrativo com os resultados obtidos por um refratômetro de Abbe comercial, como mostrado na figura 2. Os coeficientes angulares pelo refratômetro de Abbe e pelo refratômetro difrativo obtidos são respectivamente 0,059 ml/g e 0,063 ml/g, o que evidencia boa concordância de resultados. Para a água pura, o refratômetro de Abbe obteve índice de refração 1,3341, enquanto que o refratômetro difrativo forneceu o resultado 1,3342, com discrepância inferior a 0,008 %.

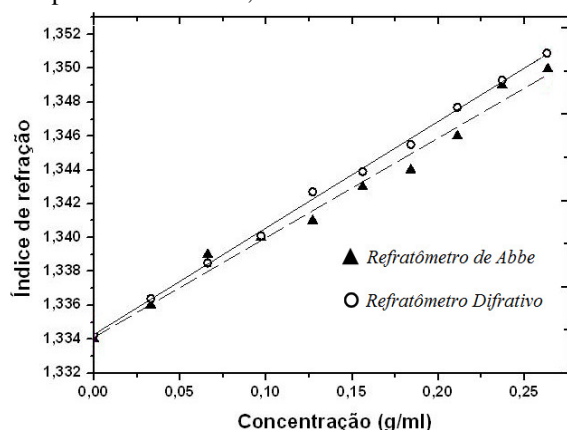


Figura 2 – Relação entre medidas de concentração e índice de refração com refratômetro de Abbe

As medidas de índice de refração conferidas pelo refratômetro de Abbe foram tomadas antes e depois de a amostra ser submetida à coleta de dados. Esse processo foi aplicado para garantir que durante as medidas a solução não tenha sofrido precipitação mudando assim o índice de refração.

Tendo em vista que as medidas de concentração foram feitas para comparação entre as medidas do refratômetro de Abbe com o refratômetro difrativos, a incerteza da concentração não foi levada em consideração.

Para esse arranjo, foi utilizado a eq. (4) de incerteza

$$\delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial \alpha} \right) \Delta \alpha \quad (4)$$

E sabendo que a derivada da equação (3) é

$$\frac{\partial n}{\partial \alpha} = \frac{\lambda}{d} \frac{(\cos \alpha + \sin \alpha)}{(\cos \alpha - \sin \alpha)^2} \quad (5)$$

pudemos determinar uma incerteza da ordem de 10^{-4} para o arranjo difrativo^[13].

A incerteza relativa do laser de He-Ne é dada por 10^{-6} ^[14], levando em consideração que a incerteza proveniente das limitações do arranjo está na ordem de 10^{-4} , a incerteza do He-Ne não tem relevância.

Alguns tipos de rede podem sofrer deterioração de acordo com a amostra analisada, por isso é importante conhecer tanto a rede quanto a amostra para que a rede não sofra ataque corrosivo ou danoso de outra forma. Por esse motivo houve a substituição da rede para a segunda parte do processo.

Outro fator levantado foi a relação entre o ângulo de incidência do laser na cuba. Esse ângulo necessariamente deve ser perpendicular, tal como o ângulo de saída da cuba, pois caso isso não ocorra o ângulo de incidência na rede ou na saída da cuba sofrerá uma alteração obedecendo a lei de Snell-Descartes.

5. Conclusões

O presente trabalho apresentou resultados significativos, na medida que comprovam a eficácia, precisão e exatidão do dispositivo. A medida inicial para a água destilada ao ser comparada com o valor previsto na literatura mostrou que a técnica é promissora. As medidas de índice de refração, com incerteza da ordem de 10^{-4} , obtidas com o refratômetro difrativo para soluções de água com açúcar, evidenciam a precisão da técnica. Ao mesmo tempo, a comparação entre as medidas dos dois métodos mostrou que o dispositivo apresentado tem valores mais exatos tendo em vista a limitação da escala do refratômetro de Abbe que abre margem à subjetividade na leitura dos valores em sua última casa de precisão. Esse trabalho

comprovou a eficácia do método. Dessa forma, esses valores são argumentos mais do que suficiente para comprovar a eficácia e o progresso na utilização dessa técnica.

Melhorias ainda são cabidas para obterem-se valores ainda mais precisos e aplicações mais amplas. Dispositivos mais sofisticados para a análise de dados e escalas mais precisas podem ser incrementadas a esse dispositivo e assim se espera poder chegar a pelo menos 5 casas de precisão. Outra melhoria possível é a utilização de um sistema mais compacto para exigir uma menor quantidade de amostra para análise.

Agradecimentos

À FATEC-SP, pela infraestrutura oferecida para a realização da pesquisa.

Referências Bibliográficas

- [1] DESCARTES, R.; *Dioptics, First Discourse on Light*, 1637.
- [2] ABBE, Ernest. *Double Prism for Totally Reflecting Refractometers*. Jena: US548495 A. 22 out. 1895
- [3] WENGER, B.; KUGELBREY, K.; GAO, H.; SIGRIST, H.; VOIRIN, G.; Au-labeled antibodies to enhance the sensitivity of a refractometric immunoassay: Detection of cocaine, *Biosensors and Bioelectronics*, v. 34, p. 94-99, apr. 21012.
- [4] DINIZ, P.H.G.D.; MELO, K.D.T.; FAGUNDES, Y.N.M.; GOMES, A.A.; NASCIMENTO, E.C.L.; SANTOS, S.R.B.; ALMEIDA, L.F.; ARAUJO, M.C.U.; Flow injection photometric determination of NaCl, KCl and glucose in injectable drugs exploiting Schlieren signals, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 62, p. 172-176, mar. 2012.
- [5] SUM, Y.; BAI, Y.; SONG, D.; LI, X.; WANG, L. ZHANG, H.; Design and Performances of Immunoassay Based on SPR Biosensor With Magnetic Microbeads, *Biosensors and Bioelectronics*, Changchun, v. 23, p. 473-478, jul. 2007.
- [6] GREEN, M. D.; NETTEY, H.; ROJAS, O. V.; PAMANIVONG, C.; KHOUNSAKNALATH, L.; ORTIZ, M. G.; NETWTON, P. N.; FERNANDEZ, F. M.; VONGSACK, L.; MANOLIN, O.; Corrigendum Use of Refractometry and Colorimetry as Field Methods to Rapidly Assess Antimalarial Drug Quality, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, Atlanta, v. 43, p. 1890, feb. 2007.
- [7] SANTOS, R.C.R.; VIEIRA; R.B.; VALENTINI, A.; Monitoring the conversion of soybean oil o methyl or ethyl esters using the refractive index with correlation gas chromatography; *Microchemical Journal*, v. 109 ,p. 46-50, jul. 2013.
- [8] TUBINO, M.; ROCHA, J.G.J.; BAUERFELDT, G.F.; Biodiesel synthesis with alkaline catalysts: A new refractometric monitoring and kinetic study, *Fuel*, V. 125, p. 164-172, 1 Jun. 2014.
- [9] KUMAR, R.; AKILANDESWARI, P.E.; KAMIL, M.G.M.; KANNAPPAN, V.; JAYAKUMAR, S.; Dilute solution viscometric, ultrasonic and refractometric studies of molecular interactions of human mixtard insulin with an antibiotic; *Journal of Molecular Líquidos*, v. 154, n. 2-3, p. 69-75, jul. 2010.
- [10] MALHAM, I.B.; TURMINE, M.; Viscosities and Refractive Incices of Binary Mixtures of 1-Dutyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate and 1-Butyl-2, 3-Dimethylimidazolium Tetrafluoroborate with Water at 298K, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Paris, v. 40, p. 718-723, 2008.
- [11] MAKDISI, Y.; ZAIDI, A.A.; BHATIA, K.S.; Laser refractometry of liquids with a diffraction grating, *Optics Communications*, v. 72, n. 3-4, p. 148-152, Jul. 1989.
- [12] NICOLA, S.; FERRARO, P.; FINIZIO, A.; PESCE, G.; PIERATTINI, G.; Reflective grating interferometer for measuring the refractive index of transparent materials, *Optics Communications*, v. 118, n. 5-6, p. 491-494, Aug. 1995,
- [13] DIB, L.F.G; Refratômetro pela técnica de óptica ondulatória, Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza Unidade de Pós-Graduação, p. 68, 2016,
- [14] HARDING, K; *Handbook of Optical Dimensional Metrology*, Taylor & Francis USA, 2012.