



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0620580-1 A2**



(22) Data de Depósito: 05/12/2006  
(43) Data da Publicação: 16/11/2011  
(RPI 2132)

(51) *Int.Cl.:*  
G01J 3/50  
G01N 21/85

(54) **Título:** SONDA PARA MEDIÇÃO DE PROPRIEDADE DE LÍQUIDO

(30) **Prioridade Unionista:** 05/12/2005 US 60/742,233

(73) **Titular(es):** E I Du Pont De Nemours And Company

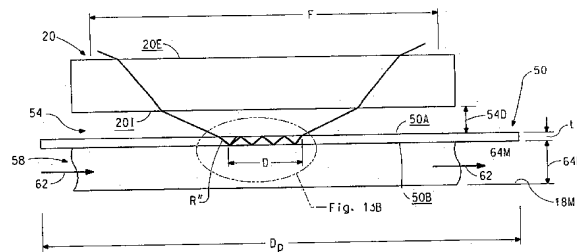
(72) **Inventor(es):** Anthony J. Martino, Jason R. Juhasz, Jeff B. Alspach, Ken Stephen Schermacher, Matthew Paul Reinhardt, Thomas W. Simpson III

(74) **Procurador(es):** Carolina Nakata

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006046487 de 05/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/067587de 14/06/2007

(57) **Resumo:** SONDA PARA MEDIÇÃO DE PROPRIEDADE DE LÍQUIDO Sonda para medir propriedade de líquido em teste utilizando radiação de interrogação em comprimento de onda previamente determinado inclui membro de abrigo que possui janela transparente a radiação de interrogação montada em sua primeira extremidade. Partição transparente a radiação de interrogação é montada em relação espaçada para a janela. A partição e a janela cooperam para definir cavidade de ar entre elas. O espaçamento entre a partição e a janela é tal que se evita o acoplamento esvaecido de radiação refletida por líquido disposto em contato com a segunda superfície da partição à janela, de forma que a radiação refletida sofra reflexão interna total na partição e não na janela.



**“SONDA PARA MEDIÇÃO DE PROPRIEDADE DE LÍQUIDO”****REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS**

O objeto descrito no presente é revelado e reivindicado nos pedidos copendentes a seguir, todos depositados simultaneamente com o presente e todos atribuídos ao cessionário da presente invenção:

Liquid Measurement Cell Having a Transparent Partition Therein (FA-1187); e

System for Measuring a Color Property of a Liquid (FA-1320).

**CAMPO DA INVENÇÃO**

A presente invenção refere-se a aparelho de sonda para medir as propriedades de coloração de líquidos, tais como tintas, que possuem cobertura transparente espaçada de janela na extremidade da sonda.

**ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

Dispersões de pigmentos e tinturas são amplamente utilizadas na formulação de composições de revestimento líquidas de alto desempenho. Essas composições são utilizadas, por exemplo, como tintas de acabamento exterior para automóveis e caminhões.

Acredita-se que a medição de coloração seca dessas composições líquidas seja a indicação mais precisa das propriedades de coloração da composição. Essa medição normalmente é realizada manualmente tomando-se uma parcela da composição sendo preparada. A composição é pulverizada na forma de revestimento sobre painel e o painel é cozido e seco. Uma ou mais propriedades de coloração do revestimento seco podem ser medidas contra referência utilizando colorímetro ou espectrofotômetro. Com base na medição, a batelada em preparação é ajustada em esforço para obter coincidência mais próxima com a referência. As medições de coloração manuais consomem muito tempo, principalmente devido aos longos tempos de preparação e secagem. Além disso, o

procedimento pode necessitar ser repetido muitas vezes antes de atingir-se a propriedade de coloração desejada.

Acredita-se que eficiências de fabricação possam ser atingidas por meio da capacidade de medição das propriedades de coloração de  
5 composição líquida enquanto em estado úmido. Para ser eficaz, entretanto, qualquer medição de coloração úmida deve prever precisamente a coloração da composição quando seca. Este objetivo mostrou-se elusivo.

Instrumentos que empregam espectrofotômetro de reflexão vêm sendo utilizados para obter medição de reflexão de superfície livre de dispersão  
10 líquida úmida. São representativos desses instrumentos os dispositivos descritos na Patente Norte-Americana nº 6.583.878 (Hustert), Patente Norte-Americana nº 6.292.264 (Voye et al) e Patente Alemã nº DE 25 25 701 (Langer). Todos estes instrumentos empregam medição de reflexão de superfícies livres de filme de revestimento úmido utilizando espectrofotômetro.  
15 As medições tomadas por esses instrumentos incorporam, portanto, a melhor representação da coloração do filme de revestimento que poderá ser correlacionada com as medições do mesmo filme no seu estado seco. Entretanto, não uniformidades de superfície desses revestimentos úmidos, bem como variações de viscosidade, decantação e floculação, poderão ainda gerar  
20 resultados errôneos e variabilidade de medição inaceitável.

Acredita-se que eficiências adicionais possam ser atingidas por meio de acoplamento desse dispositivo a processo de fabricação. O acoplamento desses dispositivos da forma descrita acima a processo contínuo, entretanto, possui suas próprias dificuldades de realização, que incluem, mas  
25 sem limitar-se à operação do mencionado dispositivo na presença de solventes inflamáveis voláteis emitidos pela superfície de amostra, bem como limpeza.

Para acoplar dispositivo de medição de coloração de processo de fabricação, à luz da possível presença de solventes inflamáveis voláteis

mencionada acima, bem como considerando que muitos processos operam sob pressões acima da ambiente, é prática comum conter o fluxo de amostra de fluido através do dispositivo em sistema fechado, separado da fonte de iluminação e detector de espectro por janela com resistência e, portanto, 5 espessura suficiente para suportar a mencionada pressão. A espessura T necessária dessa janela é fornecida pela equação a seguir:

$$T = \sqrt{\frac{zPD'^2}{\sigma}}$$

em que:

- z é fator de forma para a janela;
- P é a pressão que está contida;
- 10 - D' é o diâmetro não sustentado; e
- $\sigma$  é a tensão (pressão) máxima de projeto para o material de janela.

Instrumentos que medem as propriedades de absorção e/ou difusão de líquido contido em sistema fechado foram propostos para medições 15 espectrofotométricas padrão, que incluem aplicações de laboratório e processos, seja em modo de transmissão ou de reflexão. Alguns desses instrumentos também pretendem medir a coloração do líquido em modo de reflexão através de vidro de observação para o fluxo de processo ou em célula de amostra que emprega janela entre a amostra e o detector. A Patente Norte- 20 Americana nº 4.511.251 (Falcoff et al) e a Patente Norte-Americana nº 6.288.783 (Aquad et al) são representativas desta classe de instrumento.

O instrumento descrito na última patente acima emprega célula de medição de comprimento de passo variável para medir propriedades de líquidos, que incluem coloração. O instrumento emprega trajeto fechado para o 25 fluxo do líquido a ser medido, de forma a permitir a sua colocação em áreas de classificação perigosa em ambiente de instalação fabril. Este instrumento

específico possui, entretanto, diversas partes móveis que são parte do trajeto de líquido, que podem causar dificuldades de limpeza e são de difícil manutenção. Outra desvantagem é que o instrumento requer altos volumes de amostra de líquido para tomar leituras apropriadas. Além disso, embora o  
5 instrumento possa medir em modos de reflexão e de transmissão, ele emprega geometria 0/0 para cada um. Como resultado, em modo de transmissão, nenhuma informação é fornecida sobre luz difundida do fluido em análise. Em modo de reflexão, luz difundida para trás não abrandada da fonte elimina a sensibilidade à coloração.

10 Por fim, a questão isolada mais significativa a ser superada na medição da coloração de líquidos em contato íntimo com a janela da célula de fluxo é a ruptura da luz no seu caminho de volta para o detector, que ocorre devido à presença da própria janela. As causas dessa ruptura da luz incluem, mas sem limitar-se a reflexão, refração, reflexão interna total e perda ou  
15 escape da mencionada luz com referência às diversas superfícies da janela. Como resultado dessa ruptura, a luz ao final nunca atinge o detector ou é modificada pelas superfícies da janela com a qual interage, de forma que informações de espectro apresentadas para o detector não são mais verdadeiramente representativas da amostra sendo medida.

20 Líquido em contato íntimo com janela de observação parece diferente para o olho humano quando observado através daquela janela da coloração do mesmo líquido quando observado em forma de superfície livre, ou seja, sem nada entre o olho e a superfície livre do líquido úmido.

25 A Figura 1 é representação diagramática estilizada dos fenômenos óticos que ocorrem na interface entre líquido L e janela W. A janela W pode fazer parte de célula de fluxo ou sonda. O líquido L está fluindo para além da janela em direção de fluxo G em alguma pressão de fluido previamente determinada. O líquido L encontra-se em contato com a janela W.

Os pigmentos de difusão de luz da composição líquida são normalmente dispersos em veículo solvente que possui índice de refração próximo do índice de refração do material de janela.

Para obter melhor compreensão dos efeitos óticos que ocorrem quando líquido é observado através de janela, considere a situação ilustrada na Figura 1. À medida que raio de luz R propaga-se através de meio M (tal como ar), ele incide sobre a superfície externa E da janela W. O material da janela W realiza refração do raio R. O raio refratado R' propaga-se através da janela W em direção à interface entre janela e líquido. Caso os índices de refração da janela e do solvente sejam substancialmente iguais (ou seja, dentro de cerca de 0,2 unidades de índice de refração entre si), não existe interface ótica entre o líquido e a janela e o raio prossegue substancialmente ao longo do mesmo trajeto.

O raio de luz R' que entra no líquido e atinge partícula de pigmento suspensa é refletido de forma especular e difundido de forma difusa para hemisfério sólido de  $2\pi$  radianos emanando de local de difusão X (observa-se que, embora a difusão ocorra dentro do líquido, o local de difusão X é ilustrado na Figura 1 na interface entre janela e líquido). Os raios especulares difundidos, tais como o raio S, incidem sobre a superfície de janela E em ângulo  $\theta_s$  (medido com relação ao normal para aquela superfície) que é menor que o ângulo crítico  $\theta_c$  da interface entre janela e meio. Esse raio especular difundido S sai da janela (no ponto Q) para o campo de visão F apresentado a detector.

Alguns raios difundidos de forma difusa, tais como o raio U, que emanam do local de difusão X, incidem sobre a superfície de janela E em ângulo  $\theta_U$  que é maior que o ângulo crítico  $\theta_c$ . Esse raio difundido de forma difusa U é totalmente refletido internamente dentro da janela (no ponto V). O raio difundido de forma difusa U propaga-se de volta, em direção à interface de

janela e líquido, onde pode sofrer impacto de difusão secundário no local X', ponto em que o seu ângulo de difusão pode mudar de direção.

O impacto de difusão secundário no próprio local X' produz difusões especulares e difusas. Esse cenário é repetido por várias vezes no material de janela. Em cada impacto de difusão, parte da luz é refletida em ângulos que tornariam a sua direção na superfície de janela E maior que o ângulo crítico para a interface de janela e ar, enquanto parte da luz é refletida em ângulos que tornariam a sua direção na superfície de janela E menor que o ângulo crítico para a interface de janela e ar.

A distância d entre o local de impacto inicial X e local de impacto secundário X' depende da espessura T da janela W de acordo com a relação:

$$d = 2 \cdot T \tan \theta_u;$$

em que  $\theta_u$  é o ângulo realizado pelo raio difundido de forma difusa U com o normal para a superfície E.

Devido ao fato de que, conforme discutido anteriormente, a janela deve ser suficientemente espessa para suportar a pressão do fluxo de amostra, pode ser o caso em que haja distância lateral insuficiente disponível para que raio difundido de forma difusa U sofra quantidade estatisticamente significativa de impactos secundários antes de ser difundido em ângulo com relação ao normal para a superfície E que é menor que o ângulo crítico para a interface de janela e ar. Nesse caso, o raio U é mais propenso a sair através da superfície periférica P da janela W, conforme indicado no ponto Z. Essa energia encontra-se fora do campo de visão F e é perdida para o detector.

O efeito causado pela reflexão interna total de raios difundidos de forma difusa possui dois aspectos. Em primeiro lugar, a intensidade da luz difundida que por fim atinge o detector é reduzida. Isso faz com que o líquido pareça com coloração mais escura. Em segundo lugar, a reflexão interna total faz com que o corpo da janela exiba efeito "brilhante". Isso aumenta o fundo

contra o qual é medida a radiação detectada.

A redução da intensidade recebida acoplada a aumento da intensidade de fundo produz aplainamento da forma de onda da curva de intensidade/comprimento de onda ou espectro de reflexão detectado. Quando cálculos colorimétricos padrão forem conduzidos para calcular  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  de acordo com o formalismo CIE Lab76, seu efeito líquido é a produção de perda de cromo ( $C^*_{ab} = [a^{*2} + b^{*2}]^{1/2}$ ) e a distorção da determinação de propriedades de coloração percebidos. Além disso, como a intensidade sofre distorções de faixas diferentes em diferentes domínios de comprimento de onda localizados, o problema não pode ser curado rapidamente por meio de mero escalonamento da forma de onda de intensidade resultante. Além disso, caso a luz seja rompida no seu trajeto de volta para o detector de forma que represente mal a medição da coloração verdadeira da amostra, segue-se que a realização de ajustes daquela coloração, como pode ser necessário em processo de fabricação, pode também ser errônea.

Conseqüentemente, em vista do acima, acredita-se ser vantajoso fornecer aparelho e método que reduza a ruptura da luz e, portanto, a perda de cromo, durante a medição de coloração de material líquido utilizando espectroscopia de reflexão. Também se acredita ser vantajoso que essas medições de líquidos correlacionem-se bem com medições realizadas sobre o material no seu estado seco.

Acredita-se ser adicionalmente vantajoso que o aparelho e o método sejam capazes de operar no ambiente de líquido pressurizado sem alteração da medição da coloração.

Acredita-se ser ainda mais vantajoso fornecer aparelho em que líquido pressurizado é introduzido em região de medição sem sofrer nenhuma descontinuidade de fluxo, de forma que fluxo laminar de líquido pressurizado seja mantido para trás da janela.

Acredita-se ser ainda mais vantajoso fornecer aparelho que seja capaz de ser limpo rapidamente (tal como em até um ou dois minutos), de forma que o tempo de ciclo da medição seja extremamente pequeno em comparação com alterações de processo; isso gera fornecimento fácil (incluindo automático) de amostra para a célula de análise, de forma que as medições de coloração possam ser realizadas rapidamente; e que possa ser colocado em ambiente potencialmente prejudicial, tal como piso de fábrica.

#### **DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO**

Em primeiro aspecto, a presente invenção refere-se a método de medição de propriedade de coloração de líquido em fluido pressurizado em teste de forma que reduza a ruptura da luz. Líquido em teste é colocado em contato com partição transparente que é espaçada em distância previamente determinada de janela transparente. A partição possui índice previamente determinado de refração e possui dimensão de espessura que é menor que a da janela.

Raio de radiação de interrogação que possui comprimento de onda dentro de faixa de comprimentos de onda previamente determinada é dirigido através da janela transparente e da partição para o líquido. Pelo menos parte da radiação refletida pelo líquido sofre reflexão interna total dentro da partição enquanto, simultaneamente, evita-se acoplamento esvaecido daquela radiação refletida para o material da janela.

A prevenção de acoplamento esvaecido para o material da janela é realizada por meio de:

- i. disposição de meio que possui índice de refração menor que o da partição entre a janela e a partição; e
- ii. manutenção do espaçamento entre a janela e a partição em distância de não menos de 3 (três) vezes o comprimento de onda da radiação de interrogação.

Devido à dimensão de espessura da partição, a radiação dentro da partição recebe a distância lateral necessária para sofrer quantidade estatisticamente significativa de reflexões internas suficientes para permitir que a radiação saia da partição. Como resultado, mais radiação refletida é capaz de entrar no campo de visão de detector e ser recolhida desta forma que seria o caso se se permitisse que a radiação refletida entrasse diretamente na janela relativamente mais espessa. Desta forma, a ruptura da luz e a concomitante perda de cromo podem ser reduzidas.

Em outros aspectos, a presente invenção refere-se a aparelho de medição da coloração na forma de célula de fluxo e a sistema que o incorpora para medição das propriedades de coloração de líquido que flui através da célula de fluxo utilizando radiação de interrogação em comprimento de onda dentro de faixa previamente determinada de comprimentos de onda.

A célula de fluxo compreende base e cobertura. A cobertura possui janela transparente para a radiação de interrogação. Partição fina que também é transparente para a radiação de interrogação está montada no interior da célula de fluxo em relação espaçada entre a janela e a base. A partição é preferencialmente formada a partir de membrana de polímero flexível que possui primeira superfície e segunda superfície sobre ela. A partição possui índice de refração previamente determinado e possui dimensão de espessura que é menor que a da janela.

A primeira superfície da partição e a janela cooperam para definir cavidade de ar entre elas, refletida de líquido em câmara de amostra de líquido. Câmara de amostra de líquido é definida entre a segunda superfície da partição e a base.

O espaçamento entre a partição e a janela é tal que se evita o acoplamento esvaecido de radiação refletida do líquido para o material da janela. Desta forma, pelo menos parte da radiação refletida pelo líquido passa

por reflexão interna total no interior da partição. Tipicamente, este espaçamento é distância de não menos de 3 (três) vezes o comprimento de onda máximo previamente determinado na faixa de comprimentos de onda de radiação de interrogação.

5           A partição permite distância lateral suficiente para que a radiação refletida sofra quantidade estatisticamente significativa de reflexões antes de ser difundida em ângulo menor que o ângulo crítico para a interface de partição e cavidade de ar. Desta forma, substancialmente toda a radiação refletida pelo líquido atravessaria em seguida a cavidade de ar, entraria na janela,  
10 atravessaria a janela e sairia da janela em seguida no lado em direção ao detector, com pouca ruptura da luz e perda de cromo.

Uma série de elementos espaçadores pode ser disposta na cavidade de ar para manter o relacionamento espaçado entre a partição e a janela.

15           Segundo realização da célula de fluxo de acordo com a presente invenção, os espaçadores assumem a forma de traços similares a postes cilíndricos ou traços nodulares com formato irregular formados sobre a superfície da janela. Esses traços que definem desta forma elemento espaçador estendem-se a partir da janela em direção à partição. A dimensão  
20 média de cada traço medido é de cerca de 25 (vinte e cinco) micra. Cada traço é separado de traço adjacente em distância média de não menos de 10 (dez) vezes a dimensão média do traço.

Alternativamente, os espaçadores podem ser formados sobre a primeira superfície da partição (a superfície frontal à janela). Caso a primeira  
25 superfície da partição seja superfície encrespada, os traços encrespados irregulares sobre a partição podem servir de elementos espaçadores.

Como ainda outra alternativa, os espaçadores podem assumir a forma de membros confinados em cavidade de ar que não são fixados à janela

ou à partição.

Segundo ainda outro aspecto da presente invenção, a célula de fluxo possui passagem de fornecimento de líquidos e passagem de remoção de líquidos formadas no seu interior. A passagem de fornecimento de líquidos, a câmara de amostra e a passagem de remoção de líquidos cooperam para definir trajeto de fluxo de líquido através da célula de fluxo. A passagem de fornecimento de líquidos, a câmara de amostra e a passagem de remoção de líquidos são configuradas de forma que qualquer seção cruzada tomada em plano substancialmente perpendicular ao trajeto de fluxo de líquido em qualquer local ao longo dele exiba substancialmente a mesma área de seção cruzada.

Sistema que utiliza a célula de fluxo de acordo com a presente invenção inclui espectrofotômetro de modo de reflexão posicionado com relação à célula de fluxo e bomba para bombear amostra de líquido através dela. O espectrofotômetro dirige radiação de interrogação em direção a líquido que flui através da câmara de amostra e reage à radiação de interrogação refletida pelo líquido para produzir sinal elétrico representativo de sua propriedade de coloração.

Segundo ainda outra realização alternativa da presente invenção, a cobertura da célula de fluxo possui canal de fluxo de entrada de fluido pressurizado e canal de fluxo de saída de fluido pressurizado formados no seu interior. Cada um dos canais de fluxo de entrada e de fluxo de saída comunica-se com a cavidade de ar. Os canais de fluxo de entrada e de fluxo de saída são dimensionados para que passe fluido pressurizado, tal como ar pressurizado, através da cavidade de ar, de forma que, durante o uso, o relacionamento espaçado entre a partição e a janela seja mantido pelo fluido pressurizado na cavidade de ar. A pressão do fluido pressurizado na cavidade de ar é determinada de acordo com a pressão do líquido que flui através da célula.

Segundo ainda outro aspecto, a presente invenção pode ser implementada na forma de sonda para medir propriedade de líquido em teste utilizando radiação de interrogação em comprimento de onda previamente determinado. A sonda compreende membro de abrigo que possui janela transparente para a radiação de interrogação montada em sua primeira extremidade. Partição transparente para a radiação de interrogação é montada em relacionamento espaçado para a janela. A partição possui primeira superfície e segunda superfície sobre ela, em que a primeira superfície da partição fica de frente para a janela. A partição é disposta de forma que a primeira superfície da partição e a janela cooperem para definir cavidade de ar entre elas. O espaçamento entre a partição e a janela é tal que evita-se o acoplamento esvaecido da radiação refletida por líquido disposto em contato com a segunda superfície da partição à janela, de forma que a radiação refletida sofra reflexão interna total na partição e não na janela.

15

#### **BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS**

A presente invenção será mais completamente compreendida a partir do relatório descritivo a seguir, considerado com relação às Figuras anexas, que fazem parte do presente pedido e nas quais:

20 - a Figura 1 é representação estilizada dos efeitos óticos na interface entre janela da célula de fluxo e líquido em contato com a janela de célula de fluxo do estado da técnica;

- a Figura 2 é vista em elevação lateral de todos os componentes, completamente em seção, de realização preferida de célula de fluxo para medir propriedade de coloração de líquidos;

25

- a Figura 3 é vista plana da base da célula de fluxo da Figura 2, tomada ao longo das suas linhas de observação 3-3;

- a Figura 4 é vista em elevação lateral ampliada, completamente em seção, que exhibe detalhes da célula de fluxo de acordo com

a presente invenção e, particularmente, a montagem de partição em relacionamento espaçado entre a base e a cobertura da célula;

5 - a Figura 5 é vista plana da superfície interna da janela da cobertura montada da célula de fluxo da Figura 2, tomada ao longo das linhas de observação 5-5 na Figura 2, que ilustra o conjunto de dispositivos similares a postes dispostos sobre a janela;

- a Figura 6 é vista plana similar à Figura 5 que exhibe a superfície interna da janela da cobertura da célula de fluxo da Figura 2 e que ilustra um conjunto de traços nodulares dispostos sobre a janela;

10 - a Figura 7 é vista em elevação lateral, completamente em seção, tomada ao longo das linhas de seção 7-7 na Figura 6;

- as Figuras 8, 9, 10 e 11 são vistas em seção, tomadas ao longo de linhas de seção com algarismos correspondentes nas Figuras 3 e 4, que ilustram a configuração do trajeto de fluxo de fluido através da célula de  
15 fluxo;

- a Figura 12 é representação esquemática de sistema de medição que incorpora célula de fluxo de acordo com a presente invenção;

- as Figuras 13A e 13B são representações estilizadas, similares à Figura 1, que exibem as interações óticas que ocorrem no interior  
20 de célula de fluxo de acordo com a presente invenção;

- a Figura 14 é vista em elevação lateral ampliada que ilustra realização alternativa da célula de fluxo de acordo com a presente invenção na qual a cobertura da célula de fluxo possui canal de fluxo de entrada de fluido pressurizado e canal de fluxo de saída de fluido pressurizado formados no seu  
25 interior;

- a Figura 15A é vista em elevação lateral de implementação de sonda de acordo com a presente invenção, enquanto a Figura 15B é vista ampliada da extremidade da sonda da Figura 15A; e

- a Figura 16 é plotagem da reflexão contra comprimento de onda para a Amostra de Exemplo 1, conforme medido com cada instrumento discutido no Exemplo.

### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

5 Ao longo de toda a descrição detalhada a seguir, algarismos de referência similares designam elementos similares em todas as figuras. Dever-se-á compreender que diversos detalhes da estrutura e operação da presente invenção exibidos em diversas Figuras tiveram sua forma estilizada, com algumas partes ampliadas ou exageradas, tudo por conveniência de ilustração e facilidade de compreensão.

10 A Figura 2 é vista em elevação lateral de todos os componentes, completamente em seção, de realização preferida de célula de fluxo indicada de forma geral pelo caractere de referência 10 para medir propriedade de coloração de líquido úmido, tal como tinta, à medida que flui sob pressão através da célula. A medição é efetuada por espectrofotômetro 118 (Figura 12; em operação, por exemplo, no modo de reflexão), utilizando radiação de interrogação em faixa de comprimentos de onda previamente determinada. Faixa de comprimentos de onda de interrogação apropriada é de quatrocentos a setecentos nanômetros. Eixo de referência 10A estende-se através da célula

20 10. Dever-se-á compreender que, embora a descrição do presente seja realizada em termos da medição de uma ou mais propriedades de coloração de tinta líquida, a célula de fluxo 10 pode ser convenientemente utilizada para medir outras propriedades de qualquer material fluido líquido ou gasoso que flua através da célula.

25 A célula de fluxo 10 inclui abrigo coberto formado a partir de primeiro e segundo membros de abrigo reuníveis 14, 16. Na disposição ilustrada, o primeiro membro de abrigo 14 define a base da célula de fluxo 10 enquanto o segundo membro de abrigo 16 define cobertura removível. Um dos

membros de abrigo, tipicamente a cobertura 16 no caso preferido, possui janela 20 montada no seu interior. A janela 20 é ópticamente transparente para a radiação de interrogação. O líquido em análise é introduzido na célula 10 por meio da base 14. Dever-se-á compreender, entretanto, que, se desejado, a  
5 disposição descrita das partes pode ser revertida, caso em que a janela seria disposta na base e o líquido seria introduzido através da cobertura.

A base 14 inclui parte de corpo 14B fabricada com aço inoxidável ou qualquer material estável alternativo apropriado compatível com o líquido cujas propriedades de coloração estão sendo medidas. Passagem de  
10 fornecimento de líquido 18 e passagem de remoção de líquido 19 estendem-se através da parte de corpo 14B da base 14. Cada passagem 18, 19 possui eixo correspondente 18A, 19A que se estende através dela. Os eixos correspondentes 18A, 19A da passagem de fornecimento de líquido correspondente 18 e da passagem de remoção de líquido 19 definem ângulos  
15 correspondentes 18L, 19L (Figura 1) com relação ao eixo de referência 10A. Os ângulos 18L, 19L repousam em faixa de 30° a 45°.

Conforme observado nas Figuras 2 e 3, o corpo 14B é liberado em volta da sua periferia para definir protuberância de montagem 14S que possui roscas externas 14T (Figura 2). Borda de vedação vertical 14L é  
20 formada sobre a superfície superior da base 14 e inclui área de fluxo de líquido geralmente indicada pelo caractere de referência 14F (Figura 3). A área de fluxo de líquido 14F inclui superfície de medição de líquido 14M e superfícies de transição associadas 14I e 14J.

A superfície de medição 14M é superfície geralmente plana que é  
25 orientada perpendicularmente ao eixo 10A. A superfície de medição 14M ocupa a maior parte da área de fluxo de líquido 14F. No caso preferido, a superfície de medição 14M pode ser definida pela superfície superior exposta de inserto de cerâmica 14C (Figura 2) que é cimentado em recesso 14R formado na

superfície do corpo 14B. A cerâmica possui superfície vitrificada (preferencialmente com coloração branca) que possui capacidade de reflexão de mais de 85% (oitenta e cinco por cento).

5 As superfícies de transição 14I e 14J inclinam-se a partir de extremidades opostas da superfície de medição 14M em direção às bocas 18M e 19M da passagem de fornecimento de líquido 18 e da passagem de remoção de líquido 19, respectivamente.

A base 14 possui contraorifícios para aceitar encaixes de fornecimento de líquido e de remoção de líquido correspondentes 18F e 19F.  
10 Os encaixes 18F e 19F recebem linhas de fornecimento e de remoção correspondentes 110 e 112 (Figura 12), por meio das quais a célula de fluxo 10 pode ser conectada a circuito de fluxo de líquido.

Na implementação preferida, as superfícies de transição 14I e 14J, a superfície de medição 14M, a superfície interna da passagem de  
15 fornecimento de líquidos 18 e a passagem de remoção de líquidos 19 e a borda 14L são todas revestidas com camada fina 26 (Figura 4) de material de fluoropolímero. A camada 26 possui preferencialmente espessura uniforme da ordem de 0,0051 a 0,0127 cm. Qualquer material de fluoropolímero apropriado pode ser utilizado, apenas desde que pelo menos a parte 26' da camada 26  
20 que se sobrepõe a parte significativa da superfície de inserto cerâmico 14C (caso seja fornecido) seja ópticamente transparente. Material de fluoropolímero apropriado para a camada 26 é o material de fluoropolímero fabricado pela E. I. du Pont de Nemours and Company Inc. e vendido como Teflon® Silverstone. A camada ópticamente transparente 26' (caso utilizada) pode ser implementada  
25 utilizando o material de fluoropolímero fabricado pela E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc. e vendido como Teflon® AF.

Estruturalmente, conforme ilustrado nas Figuras 2 e 4, a cobertura 16 inclui aba externa 30 e anel de sustentação anular 32. O anel de

sustentação 32 recebe a janela transparente geralmente em forma de disco 20.

A aba 30 inclui parte de disco anular 30D da qual pende flanco 30F. As roscas 30T são dispostas sobre a superfície periférica interna do flanco 30F.

5 A parte de corpo principal 32B do anel de sustentação 32 possui borda que se estende para dentro 32L (ou seja, que se estende em direção ao eixo 10A) e ombro de vedação que se estende para fora 32S. A superfície da parte de corpo principal 32B abaixo da borda 32L define superfície de sustentação anular 32M.

10 A janela 20 inclui parte de corpo principal 20B que possui superfícies interna e externa geralmente paralelas 20E e 20I, respectivamente. A janela 20 pode ser formada de quartzo, safira ou material sintético tal como quartzo fundido, sílica fundida ou silicato de boro. Esses materiais possuem índice de refração da ordem de cerca de 1,50. Este índice de refração está  
15 próximo do índice de refração de solventes utilizados na fabricação de tinta líquida cujas propriedades de coloração podem ser medidas utilizando a célula de fluxo 10. A superfície de união periférica 20P da janela 20 é configurada para coincidir com a superfície de sustentação 32M do anel 32.

20 As roscas 30T sobre a aba 30 são dimensionadas para encaixar as roscas periféricas externas 14T sobre a protuberância de montagem 14M, de forma que a cobertura possa ser conectada de forma removível à base 14. Quando a cobertura 16 for rosqueada sobre a base 14, a janela 20 é sustentada em posição sobreposta à superfície de medição de líquidos 14M.

25 Conforme melhor exibido na Figura 4, quando a cobertura 16 é montada e conectada à base 14, a janela 20 é recebida telescopicamente pelo anel de sustentação 32, de tal forma que a superfície delimitadora periférica 20P da janela 20 coincida com a superfície de sustentação 32M sobre o anel 32. A superfície externa 20E da janela 20 fica de frente para a superfície

inferior da borda 32L do anel 32. A espessura da janela 20 e a altura da superfície de sustentação 32M são selecionadas de forma a definir espaço vazio 40 entre a superfície externa 20E da janela 20 e a superfície inferior da borda 32L. O espaço 40 minimiza a possibilidade de fratura da janela 20 quando a cobertura 16 for rosqueada sobre a base 14. A parte de disco 30D da aba 30 é dimensionada para sobrepor-se e agir contra o ombro de vedação 32S sobre o anel de sustentação 32 à medida que a cobertura 16 é rosqueada sobre a base 14. O espaço anular 42 entre o corpo 32 e a parte de disco 30D facilita o rosqueamento da aba 30 à protuberância 14S sem a ocorrência de união entre a aba 30 e o anel de sustentação 32.

Quando a base 14 e a cobertura 16 foram totalmente unidas, a superfície interna 20I da janela 20 e a superfície superior da base 14 cooperam para definir volume interno incluído 48.

Segundo a presente invenção, partição transparente geralmente indicada pelo caractere de referência 50 é montada dentro da célula de fluxo 12 em relacionamento espaçado entre a janela 20 e a base 14. A partição 50 serve para subdividir o volume interno incluído 48 em cavidade 54 (Figura 4) e câmara de amostra de líquido 58.

Talvez conforme melhor observado na Figura 4, a partição 50 é mantida no lugar dentro da célula de fluxo 10 pela ação de grampeamento do ombro de montagem 32S que age contra a borda de montagem 14L. Se desejado, para garantir adicionalmente a integridade de vedação dessa interface anular, pode ser fornecida arruela 60 entre a partição 50 e a borda 14L.

A parte de corpo 50P da partição 50 pode ser formada com qualquer material que seja ópticamente transparente à radiação de interrogação no comprimento de onda previamente determinado e fisicamente capaz de confinar líquido em fluxo pressurizado dentro da câmara de amostra líquida 58.

A partição possui índice de refração da ordem de (1,3) a (1,7). Na prática, a partição é formada com material de polímero flexível, tal como fluoropolímero ou poliéster. Caso a partição seja formada com material diferente de fluoropolímero, ela pode, se desejado, ser revestida com camada fina 50L de material de fluoropolímero óticamente transparente, tal como o material de fluoropolímero utilizado para a parte 26' do revestimento 26. O índice de refração da camada 50L é próximo da parte de corpo 50P da partição 50.

A partição 50 possui primeira superfície 50A e segunda superfície 50B oposta sobre ela. A superfície interna 20I da janela 20, junto com parte da superfície coincidente 32M sobre o anel de sustentação 32, cooperam com a primeira superfície 50A da partição 50 para definir a cavidade 54. A cavidade 54 define região adjacente à superfície interna 20I da janela 20 capaz de receber material que possui índice de refração que é diferente (da ordem de cerca de 0,2) da partição e da janela.

Como será discutido mais completamente no presente, a partição é membro relativamente fino em comparação com a dimensão de espessura da janela 20. Na prática, a partição possui espessura "t" (vide também as Figuras 13A e 13B) na faixa de 0,0127 a 0,0254 cm.

Na implementação mais simples, a cavidade 54 comunica-se com a atmosfera de forma que, durante o uso, o material no interior da cavidade seja ar. Desta forma, caso a célula de fluxo 10 fosse operada na atmosfera aberta, ar seria o material disposto nos dois lados da janela 20 e os efeitos de refração com referência à radiação incidente seriam minimizados. Considerando, entretanto, que qualquer efeito de retração seja acomodado, inclui-se na contemplação da presente invenção a disposição no interior da cavidade 54 de material que seja diferente da atmosfera na qual a célula é utilizada. Dever-se-á apreciar que a célula pode ser operada em atmosfera diferente de ar ambiente.

Com a partição 50 fixada na posição, espaçamento, ou lacuna, é definido entre a segunda superfície 50B da partição 50 e a superfície inferior 20I. A dimensão do espaço entre a segunda superfície 50B da partição 50 e a janela 20 (medida em direção paralela ao eixo 10A) é indicada pelo caractere de referência 54D. A magnitude da dimensão 54D é importante. Por razões que são mais completamente explicadas no presente com relação às Figuras 13A e 13B, a dimensão 54D do espaço (medida em direção paralela ao eixo de referência 10A) deverá ser de, no mínimo, não menos de 3 (três) vezes o comprimento de onda máximo da radiação utilizada para interrogar amostra de líquido em teste. Como forma de exemplo, caso o comprimento de onda máximo da radiação de interrogação seja de 700 (setecentos) nanômetros, a dimensão 54D deverá estar na faixa de 2,1 a 3 micra.

A câmara de amostra de líquido 58 é definida entre a segunda superfície 50B da partição 50 e a área de fluxo de líquido disposta em confrontação 14F sobre a base 14. A superfície interna da borda 14L serve de fronteira periférica da câmara de amostra 58. A câmara de amostra de líquido 58 confina amostra de líquido à medida que ela flui, sob pressão, ao longo de trajeto de fluxo 62 que se estende da passagem de fornecimento de líquido 18, através da câmara de amostra 58, até a passagem de remoção de líquido 19. A amostra de líquido flui da boca 18M da passagem de fornecimento 18, através de região de transição de entrada 64I, através de região de medição 64M e através de região de transição de saída 64J (Figura 14) até a boca 19M da passagem de remoção 20. A região de transição de entrada 64I é definida entre a superfície de transição 14I e a superfície 50B da partição 50. A superfície de medição 14M e a superfície 50B da partição 50 cooperam para definir a região de medição 64M. A região de transição externa 64J é definida entre a superfície de transição 14J e a superfície 50B da partição 50.

A dimensão 64D da região de medição 64M (medida em direção

paralela ao eixo de referência 10A) é dimensionada para manter fluxo laminar à medida que o líquido passa sobre a superfície de medição 14M. Tipicamente, essa medição 64D é da ordem de 0,0254 cm.

Na implementação preferida, a dimensão 54D do espaço entre a  
5 segunda superfície 50B da partição 50 e a superfície interna 20I da janela 20 é mantida e a flexão ou dobra da partição 50 é evitada simultaneamente pela disposição no interior da cavidade de ar 54 de um ou mais elementos espaçadores, geralmente indicados pelo caractere de referência 68. Os elementos espaçadores 68 podem preferencialmente ser formados  
10 integralmente sobre a superfície interna da parte de corpo 20B da janela 20. Também se inclui na contemplação da presente invenção que os espaçadores podem ser formados sobre a superfície 50B da partição 50 ou, de outra forma, confinados fisicamente no interior da cavidade de ar 54 sem fixação à janela ou à partição.

15 Na realização ilustrada nas Figuras 3, 4 e 5, os espaçadores 68 assumem a forma de membros similares a postes 68P que são formados integralmente sobre a superfície interna do corpo da janela 20. Os membros similares a postes 68P possuem extremidades geralmente planas. Os membros 68P projetam-se a partir da superfície interna 20I para a cavidade de  
20 ar 54 por distância suficiente para manter a dimensão de espaço previamente determinada 54D da cavidade de ar 54. Conseqüentemente, de forma consistente com a dimensão mínima 54D do espaço, a dimensão de comprimento axial dos membros 68P é de pelo menos 2,1 a 3 micra.

25 Além de manter a dimensão 54D da cavidade de ar 54, o conjunto de membros similares a postes 68P evita a dobra ou arqueamento da partição 50, de forma a servir para manter o comprimento ótico da câmara de amostra de líquido 58 constante ao longo de toda a região de medição 64M (observa-se que, na Figura 4, as extremidades planas dos membros 68P são exibidas como

levemente espaçadas da partição 50 apenas para fins de clareza de ilustração).

Conforme melhor ilustrado na Figura 5, os membros similares a postes 68P possuem seção cruzada geralmente circular e possuem diâmetro médio da ordem de cerca de 25 (vinte e cinco) micra. Cada membro similar a poste 68P é separado de membro adjacente em distância média 68D de não menos de cerca de 10 (dez) vezes a dimensão transversal (tal como o diâmetro) do membro.

Em realização alternativa, ilustrada nas Figuras 6 e 7, os elementos espaçadores 68 assumem a forma de nódulos granulares geralmente circulares 68N. Cada nódulo 68N é traço geralmente arredondado que possui diâmetro médio de cerca de 25 (vinte e cinco) micra e dimensão de altura consistente com a dimensão mínima 54D do espaço. Cada nódulo 68N é separado de nódulo adjacente em distância média de não menos de 10 (dez) vezes a dimensão transversal média (tal como diâmetro) da partícula.

Sejam eles implementados na forma de membros similares a postes 68P ou na forma de nódulos 68N, os espaçadores 68 não deverão cobrir mais de 3% a 10% (três por cento a dez por cento) da área da superfície interna 20I da janela 20. Preferencialmente, os espaçadores 68 não deverão cobrir mais de cerca de 5% (cinco por cento) da superfície 20I. Os espaçadores 68 podem ser formados em formação regular (conforme ilustrado no caso dos membros similares a postes 68P) ou como conjunto disposto aleatoriamente (conforme ilustrado no caso dos nódulos 68N).

Os membros similares a postes 68P ou os nódulos 68N são preferencialmente formados sobre o corpo da janela utilizando métodos fotolitográficos. Geralmente, método fotolitográfico envolve a deposição de camada de material fotorresistente polimérico sobre a superfície interna da janela 20. Fotomáscara que possui padrão desejado de traços regulares ou

aleatórios é depositada sobre o fotorresistente. A fotomáscara pode ser criada, por exemplo, utilizando a superfície nodular sobre um lado da transparência de impressora a jato de tinta disponível por meio da Hewlett-Packard Inc. e vendida como Filme de Transparência para Jato de Tinta Premium modelo HP  
5 C3834A como modelo para a fotomáscara. O fotorresistente é exposto a radiação actínica com a máscara no lugar, resultando na produção de áreas polimerizadas e não polimerizadas na camada de polímero. Material indesejado no padrão é dissolvido quimicamente da camada de fotopolímero, deixando o padrão de espaçadores resultante.

10 Em método de fabricação específico, disco de sílica fundido utilizado para a janela é submetido a limpeza “tipo RCA” modificada em estação de limpeza úmida para remover contaminação metálica e orgânica. “Limpeza RCA” é padrão da indústria desenvolvido pela RCA Company para remover contaminantes de wafers. O disco de sílica é mergulhado por 10 (dez)  
15 minutos em banho a 65 °C contendo  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  em razão 1:1:6. Após o enxágue do disco por 10 (dez) minutos com água deionizada, ele é mergulhado por 10 (dez) minutos em banho a 85 °C contendo 95% (noventa e cinco por cento) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ele é enxaguado por 15 (quinze) minutos com água deionizada e seco por sopro com nitrogênio. O disco é desidratado em seguida  
20 a vácuo e aquecido e resfriado em atmosfera de nitrogênio seco para preparação para deposição de filme.

Pós-espaçadores são formados utilizando fotorresistente e fotoferramenta. Fotorresistente apropriado é o disponível por meio da Microchem Incorporated, Newton, Massachusetts como Fotorresistente Tom  
25 Negativo NANO® SU-8 2000. Este resistente com base em epóxi é disponível em diversas viscosidades para fiação de diferentes faixas de espessura. Basicamente, o percentual de solvente (ciclopentanona) é ajustado para atingir a viscosidade correta. Esse fotorresistente contém fotoiniciador e sensibilizador

que é “discado” para UV linha I de 365 nm.

Utilizando aparelho de fiação tal como o disponível por meio da Headway Research, Inc., Garland, Texas, o fotorresistente é aplicado à superfície do disco. As condições de fiação são determinadas pela altura  
5 desejada do espaçador. O resistente é cozido mole utilizando cozimento de placas quentes de duas etapas sob temperaturas de 65 °C e 95 °C, respectivamente. O tempo de cozimento depende da espessura da resistência.

Os discos resfriados têm imagem formada em seguida sobre unidade de exposição de UV tal como a disponível por meio da Optical  
10 Associates Inc., San Jose, Califórnia, como Sistema de Exposição e Alinhamento de Máscaras OAI Hybralign® Série 500. O UV é UV linha I de 365 nm. O nível de potência é de 5 mW/cm<sup>2</sup>; o tempo de exposição depende da espessura da resistência.

Segue-se cozimento pós-exposição. Este é cozimento de placas  
15 quentes em duas etapas, 65 °C e 95 °C, respectivamente. O tempo de cozimento depende da espessura da resistência. Os discos são mantidos em lento resfriamento e são revelados por imersão em Revelador SU8 disponível por meio da Microchem Incorporated. Este revelador é solvente, PGMEA (monometil éter acetato de propileno glicol).

20 Após a inspeção, os discos padronizados são cozidos duros em forno de laboratório. A temperatura eleva-se para 175 °C, é mantida por 2 (duas) horas e diminuída para a ambiente.

Os espaçadores podem também ser formados sobre a superfície da janela utilizando qualquer outro processo de microfabricação apropriado.

25 Em realização alternativa, os elementos espaçadores podem ser formados integralmente sobre a segunda superfície da partição. Caso folha base de poliéster de transparência de impressora a jato de tinta (com qualquer revestimento adesivo retirado da superfície frontal), por exemplo, seja utilizada

para implementar a partição, a superfície oposta da folha pode exibir superfície nodular suficiente para manter o espaçamento entre a partição e a janela. A transparência de impressora a jato de tinta disponível por meio da Hewlett-Packard Inc. e vendida como Filme de Transparência para Jato de Tinta Premium modelo HP C3834A é útil para este propósito.

Em ainda outra realização alternativa, os elementos espaçadores podem ser dispostos no interior da cavidade 54 não fixada à janela ou à partição.

A fim de manter fluxo laminar do líquido através da câmara de amostra 58, é importante que nenhum rompimento de fluxo seja apresentado a líquido à medida que progride ao longo do trajeto de fluxo 62.

Com este propósito, a passagem de fornecimento de líquido 18, a passagem de remoção de líquido 19, a região de transição de entrada 64I, a região de medição 64M e a região de transição de saída 64J são todas configuradas de forma que qualquer seção cruzada tomada em plano substancialmente perpendicular ao trajeto de fluxo de líquido em qualquer local ao longo dele exiba substancialmente a mesma área.

Esta construção é ilustrada na série de vistas em elevação exibidas nas Figuras 8 a 11. Estas diversas vistas ilustram a configuração da passagem de fornecimento de líquido 18 no interior do corpo 14B da célula de fluxo (Figura 8), na boca 18M da passagem de fornecimento de líquido 18 (Figura 9), na região de transição de entrada 64I (Figura 10) e na região de medição 64M (Figura 11). Como a construção da célula 10 é simétrica à configuração do trajeto de fluxo 62 na região de transição de saída 64J, na boca 19M da passagem de remoção de líquido 19 e na passagem de remoção de líquido 19 é idêntica às configurações exibidas na Figura 10, Figura 9 e Figura 8, respectivamente.

No caso preferido, a passagem de fornecimento de líquido 18 e a

passagem de remoção de líquido 19 são formadas como orifícios substancialmente circulares que se estendem ao longo do corpo 14B. Desta forma, as seções cruzadas através das passagens (tais como Figura 8) possuem formato circular. Devido à geometria da célula 10, as seções cruzadas na boca 18M e 19M das passagens correspondentes 18, 19 nas regiões de transição 64I e 64J e na região de medição 64M possuem formato substancialmente retangular (tal como as Figuras 9 a 11). A geometria da célula é tal que as áreas desses planos de seção cruzada são substancialmente iguais. Desta forma, líquido não encontra descontinuidade de fluxo à medida que é bombeado ao longo do trajeto de fluxo 62.

Também se encontra dentro da contemplação da presente invenção que a passagem de fornecimento de líquido 18 e a passagem de remoção de líquido 19 podem ser configuradas alternativamente com formato retangular. Nesta disposição, cada passagem pode ser formada a partir de pares frontais de paredes substancialmente planas. As paredes em pelo menos um par frontal de paredes planas convergem em direção ao eixo de passagem ao longo do comprimento da passagem, de tal forma que área com seção cruzada uniforme em plano perpendicular ao eixo de passagem seja mantida em cada ponto ao longo dele.

A Figura 12 é representação esquemática que exhibe a célula de fluxo 10 de acordo com a presente invenção conforme utilizado em sistema espectrofotométrico indicado de forma geral pelo caractere de referência 100 para medir propriedade de fluido em fluxo pressurizado. O fluido poderá ser qualquer fluido líquido ou gasoso cujas propriedades se deseje determinar e monitorar. Na discussão do presente, considera-se que as propriedades de coloração de tinta líquida ou tintura estejam sendo determinadas e monitoradas.

Os componentes do material líquido são medidos em recipiente

102 e combinados por meio da ação de mistura imposta por lâmina de mistura 104. O material líquido é circulado por bomba 108 através de trajeto de fluxo de reciclagem definido por circuito de tubulação 106. No lugar de bomba, fluido pressurizado (tal como ar pressurizado) pode ser utilizado para mover líquido de recipiente fechado ao longo do trajeto de fluxo 106. O trajeto de fluxo 106  
5 pode conter uma ou mais aberturas de montagem 108A, 108B fornecidas em locais previamente determinados ao longo do trajeto de fluxo para fins a serem descritos.

Em uma disposição, a célula de fluxo 10 é conectada ao circuito de reciclagem 106 por meio de linha de conexão de entrada 110 e linha de  
10 conexão de saída 112. As linhas de conexão 110 e 112 são recebidas, respectivamente, pelos encaixes 18F e 19F fornecidos na célula 10 (Figura 1). Sensores de pressão correspondentes 114 e 116 podem ser fornecidos para monitorar a pressão nas linhas de conexão 110 e 112.

15 À medida que o líquido flui através da câmara de amostra de líquido 64, ele é interrogado por espectrofotômetro 118. O espectrofotômetro opera para dirigir radiação de interrogação para o fluido que flui através da câmara de amostra da célula e reagir a radiação de interrogação refletida de fluido para produzir sinal elétrico representativo de uma de suas propriedades.  
20 Se desejado, o espectrofotômetro pode ser disposto de forma que utilize três direções de medição, conforme descrito na Patente Norte-Americana nº 4.479.718 (Alman), atribuída ao cessionário da presente invenção.

O espectrofotômetro específico utilizado depende da natureza da amostra de líquido sendo medida. Para a medição de coloração de líquidos que  
25 contenham pigmentos de efeito, o espectrofotômetro preferido pode ser disposto de forma que vários (dois ou mais) detectores sejam posicionados em diversos ângulos correspondentes com relação ao raio refletido de forma especular. Cada detector é posicionado:

1. dentro do plano definido pelo raio de iluminação e pelo raio refletido de forma especular (denominado a seguir plano de iluminação); ou

2. fora do mencionado plano em diversas direções azimutais correspondentes com relação ao mencionado plano e em diversos ângulos de declinação previamente determinados correspondentes com relação ao plano de fluxo de amostra através da câmara de fluxo de amostra.

No último caso, o espectrofotômetro seria goniospectrofotômetro. Como exemplo do anterior, na medição de líquidos que contêm pigmentos metálicos, espectrofotômetro que possui detectores em três direções de medição conforme acima, conforme descrito na Patente Norte-Americana nº 4.479.718 (Alman), atribuída ao cessionário da presente invenção, pode ser utilizado.

Informações adicionais de coloração podem ser obtidas por meio de orientação da célula de fluxo 10, descrita no presente, de forma que possam ser feitas medições, em que a direção de fluxo através da célula é inclinada em qualquer ângulo azimutal arbitrário com relação ao plano de iluminação descrito acima.

Também se considera que o espectrofotômetro 118 tenha sido calibrado por meio de procedimento de calibragem offline apropriado ou de interrogação da superfície da placa de medição (caso fornecida).

A Figura 13A é diagrama de raio, similar à Figura 1, que ilustra a operação ótica da célula de fluxo de acordo com a presente invenção. Raio incidente R de radiação de interrogação em comprimento de onda previamente determinado propaga-se em direção à superfície externa 20E da janela 20. O material da janela 20 possui índice de refração que é maior que o índice do meio em volta da célula. Mediante choque na superfície 20E, a disparidade de índices de refração entre o meio acima da janela e o material da janela produz raio refratado R'. O raio refratado R' propaga-se através da janela até que

encontre a superfície interna 20I da janela. À medida que o raio sai da janela, a disparidade de índices de refração entre o material da janela e o material no interior da cavidade 54 causa nova refração do raio. Para minimizar os efeitos da retração, é preferível que o meio M e o material no interior da cavidade 54 sejam idênticos (tal como ar ambiente). O raio refratado resultante propaga-se em seguida em direção à partição 50 com o mesmo ângulo de inclinação para o eixo 10A do raio R.

O raio R propaga-se através da cavidade 54 em direção à superfície 50A da partição 50. O raio R é refratado pelo material da partição 50. O raio refratado R" sai da superfície 50B e interage com o material líquido na câmara de amostra 58.

Caso o raio R" encontre partícula de pigmento ou outra entidade de difusão no líquido, o raio R" será refletido de forma especular e difundido de forma difusa, similar à interação que ocorre no local de difusão X na Figura 1. A radiação refletida de forma especular sairá da superfície superior 50A da partição e propagar-se-á através da cavidade 54 em direção à janela 20.

Caso a dimensão da cavidade 54 seja dimensionada de forma a evitar que a radiação difundida de forma difusa acople-se de forma esvaecida à janela 2, a radiação difundida de forma difusa sofrerá reflexão interna total na partição. Devido à espessura "t" da partição (com relação à espessura da janela), existe distância lateral suficiente D ao longo do plano da partição para que a radiação refletida internamente sofra quantidade estatisticamente significativa de difusões secundárias. A probabilidade de nova difusão da radiação em ângulo menor que o ângulo crítico da interface entre a partição e o material de cavidade aumenta. Desta forma, a probabilidade de saída de proporção maior da energia totalmente refletida internamente pela janela 20 aumenta.

Seleção apropriada da dimensão 54D do espaço entre a janela 20

e a partição 50 para evitar que a luz na partição se acople de forma esvaecida à janela aumenta, portanto, a quantidade de radiação difundida de forma difusa que será colhida pelo detector. A janela e a partição devem ser mantidas separadas em dimensão suficiente 54D de forma a evitar que ocorra frustração da reflexão interna total no interior da partição. Este último efeito, denominado 5 reflexão interna total frustrada, na realidade é o vazamento do campo elétrico da radiação que é totalmente refletida internamente na partição para o material de janela e ocorre quando os dois materiais com índices de refração similares encontram-se em contato próximo a íntimo, até o ponto em que as suas 10 superfícies justapostas correspondentes são separadas por distância menor que pequeno múltiplo da profundidade de penetração,  $l$ , da radiação para o meio mais raro (neste caso, o espaço entre a partição e a janela), ou a distância necessária para que a amplitude de onda esvaecida caia para  $1/e$  do seu valor no meio mais raro. Esta profundidade de penetração,  $l$ , é regida pela 15 relação:

$$l = \frac{\lambda \cos \theta_u}{2\pi n_{gap} \sqrt{\left[ \left( \frac{n_{partição}}{n_{gap}} \right) \sin \theta_u \right]^2 - 1}}$$

em que:

- $\lambda$  é o comprimento de onda máximo da luz;
- $n_{partição}$  é o índice de refração da partição;
- $n_{espaço}$  é o índice de refração do espaço entre a partição e a 20 janela; e
- $\theta_u$  é o ângulo de incidência dos raios de luz totalmente refletidos internamente no interior da partição com relação ao normal para a interface entre a partição e o espaço.

Regra geral para garantir a manutenção de distância suficiente 25 entre dois meios densos separados por meio mais raro, de forma a evitar

reflexão interna total frustrada, é a separação dos dois meios densos em dimensão  $54D$  que não é menor que 3 (três) vezes o comprimento de onda de interrogação máximo.

Com relação agora à dimensão de espessura “ $t$ ” da partição 50, é importante que essa dimensão de espessura seja razoavelmente fina. Para responder à questão de quão fina deve ser, é importante lembrar a questão por quê janela relativamente espessa com índice de refração próximo do índice do material sendo medido rompe a luz, de forma que o detector represente erroneamente a cor verdadeira do material que observaria caso nenhuma janela estivesse presente e caso estivesse observando a superfície livre do material. Conforme indicado acima com relação à discussão da Figura 1, as razões são que:

1. alguma luz escapa através das extremidades de janela, de forma a reduzir a claridade do objeto conforme observado pelo detector, pois alguma radiação nunca o atinge; e
2. a janela brilha devido à difusão de desvio das extremidades da janela, de forma a elevar o fundo ou a linha base do espectro de reflexão detectado.

Estes dois fenômenos são reduzidos caso partição seja interposta entre a janela e o material sendo medido e se, no interior da partição, evitar-se de alguma forma que a luz escape do campo de visão  $F$  do detector, conforme exibido na Figura 13A. Na discussão que se segue, considera-se que a dimensão lateral do campo de visão  $F$  do detector é menor que a dimensão lateral da partição,  $D_p$ .

A fim de conseguir isso, estabelecendo-se que parte da luz difundida de forma difusa do material sendo medido sofre reflexão interna total no interior da partição, deve-se assegurar que a distância lateral  $D$  atravessada por qualquer dado raio difundido no interior da partição antes da nova

emergência, definida como na Figura 13A, seja menor que  $F/2$ .

Com referência à Figura 13B, observa-se que a distância total  $D$  atravessada por raio difundido de forma difusa e totalmente refletido internamente é composta de vários segmentos,  $d_1$ ,  $d_2$  etc. ou  $d_i$ , de forma geral, devido ao fato de que o mencionado raio pode difundir-se em diferentes ângulos  $\theta_{u1}$ ,  $\theta_{u2}$  etc., ou  $\theta_{ui}$  em geral, na superfície 50B nos diferentes pontos de contato com o material sendo medido. Os ângulos  $\theta_{ui}$ , conforme indicado acima, são os ângulos de difusão de raio que se difunde em direção angular maior que o ângulo crítico  $\theta_c$  com relação ao sistema normal para a interface entre partição e cavidade de ar na superfície 50A, pois considera-se que o raio em análise é totalmente refletivo internamente. Agora  $\theta_c$ , ângulo crítico para a interface entre partição e cavidade de ar, é definido conforme segue:

$$\sin \theta_c = \frac{n_{gap}}{n_{partition}} \quad \text{com} \quad \theta_c \leq \theta_{ui} \leq \frac{\pi}{2}$$

Caso o raio realize  $m$  ricocheteios no interior da partição, sendo totalmente refletido internamente sobre cada ricocheteio exceto pelo  $m^\circ$ , mediante o qual emerge novamente através da superfície superior 50A da partição 50, a distância total  $D$  trafegada na direção transversal ao longo da dimensão lateral da partição é fornecida por:

$$D = d_1 + d_2 + \dots + d_m = \sum_1^m d_i$$

A partir de considerações geométricas,  $d_i$  até  $d_m$ , exclusive, podem ser calculados a partir da dimensão de espessura de partição  $t$  e do ângulo de difusão  $\theta_{ui}$  como:

$$d_i = 2t \tan \theta_{ui}$$

Considerando que, após o  $m^\circ$  ricocheteio, o raio emerge novamente através da superfície 50A,  $d_m$  possui, portanto, valor mínimo de 0 e valor máximo fornecido por:

$$d_{m \max} = t \tan \theta_c$$

Desta forma, o critério para a espessura da partição pode agora ser melhor definido como:

$$D = \left( 2t \sum_1^{m-1} \tan \theta_{ui} \right) + t \tan \theta_m \leq F/2$$

ou

$$t \leq \frac{F/2}{\left( 2 \sum_1^{m-1} \tan \theta_{ui} \right) + \tan \theta_m}$$

5 Considerando que o campo de visão  $F$  é definido pelo fabricante do espectrofotômetro, a espessura máxima  $t$  da partição pode ser encontrada minimizando-se o lado direito da inequação e, portanto, maximizando-se o denominador da expressão acima. Obviamente, se todos os  $\theta_{ui}$  até  $\Pi/2$  e  $\theta_m = \theta_c$ , o denominador tende para o infinito e  $t$  vai a 0, o que apenas afirma que  
10 medição de superfície livre capturaria toda a luz possível.

Em termos práticos, entretanto, caso se deseje reter a amostra em sistema fechado, a questão pode ser em termos do percentual da luz difundida de forma difusa que se deseje capturar. Presume-se que luz difundida de forma especular venha a emergir novamente da superfície 50A  
15 após o primeiro encontro de difusão, pois o seu ângulo de difusão é  $\theta_r$ , o ângulo de refração na partição, que é por definição menor que  $\theta_c$ .

Para a luz difundida de forma difusa, portanto, considera-se que a amostra medida é difusor Lambertian e, desta forma, todos os ângulos de difusão são igualmente prováveis e, em cenário do pior caso no qual a  
20 distância lateral máxima,  $d_i$ , por encontro de difusão com a superfície 50B é prejudicada pelo raio de difusão/reflexão interna, do ponto de vista prático, portanto, definir  $\theta_{ui}$  todos iguais a alto percentual do seu valor máximo possível de  $\Pi/2$  que é denominado no presente  $\theta_{umax}$  e definir  $\theta_m = \theta_c$ , a fim de maximizar o denominador da inequação para "t" acima, mas sem que ele se

aproxime do infinito. A expressão para "t" torna-se, portanto:

$$t \leq \frac{F/2}{\left(2 \sum_1^{m-1} \tan \theta_{u \max}\right) + \tan \theta_c} = \frac{F/2}{(2(m-1) \tan \theta_{u \max} + \tan \theta_c)}$$

ou, utilizando a definição do ângulo crítico:

$$t \leq \frac{F/2}{\left(2(m-1) \tan\left(p \frac{\pi}{2}\right) + \tan\left(\sin^{-1} \frac{n_{\text{gap}}}{n_{\text{partition}}}\right)\right)}$$

em que p é percentual próximo de 90% a 100%.

Para determinar qual valor de m, número de difusões no interior da partição, deverá ser utilizado na expressão acima, necessita-se considerar a probabilidade de que raio, ao encontrar-se com centro de difusão na fronteira 50B, difunda-se em ângulo maior que o ângulo crítico contra a probabilidade de que o mencionado raio difunda-se em ângulo menor que o ângulo crítico. Novamente, caso se considere o material medido como sendo difusor Lambertian, difusão de forma difusa deverá ser isotrópica e, portanto, todos os ângulos são igualmente prováveis. Sendo este o caso, portanto, a probabilidade,  $P(\theta_{ui} \geq \theta_c)$  de raio difundir-se em ângulo maior que o ângulo crítico para a interface entre partição e cavidade de ar em centro de difusão i é fornecida por:

$$P(\theta_{ui} \geq \theta_c) = \frac{\int_{\theta_c}^{\pi/2} d\theta}{\int_{\theta_c}^{\pi/2} d\theta} = \frac{\left(\frac{\pi}{2} - \theta_c\right)}{\frac{\pi}{2}} = \frac{2}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} - \theta_c\right)$$

De forma similar, a probabilidade  $P(\theta_{ui} \leq \theta_c)$  de raio difundir-se em ângulo menor que o ângulo crítico acima é:

$$P(\theta_{ui} \leq \theta_c) = \frac{\int_0^{\theta_c} d\theta}{\int_0^{\pi/2} d\theta} = \frac{\theta_c}{\frac{\pi}{2}} = \frac{2}{\pi} (\theta_c)$$

Portanto, a probabilidade de raio ser emergente em superfície 50A da partição após m eventos de difusão é apenas a soma das probabilidades combinadas de:

1. probabilidade de difusão do raio em ângulo maior que o ângulo crítico para m-1 eventos de difusão; e

2. probabilidade de difusão do raio em ângulo menor que o ângulo crítico no mº evento de difusão;

5

ou, matematicamente:

$$P_m(\theta_{um} \leq \theta_c) = \sum_{i=1}^m P(\theta_{ui} \leq \theta_c) [P(\theta_{ui} \geq \theta_c)]^{i-1}$$

ou

$$P_m(\theta_{um} \leq \theta_c) = \frac{2}{\pi} \theta_c \sum_{i=1}^m \left[ \frac{2}{\pi} \left( \frac{\pi}{2} - \theta_c \right) \right]^{i-1} = \frac{2}{\pi} \theta_c \sum_{i=1}^m \left[ \frac{2}{\pi} \left( \frac{\pi}{2} - \theta_c \right) \right]^{i-1}$$

Realizando-se a adição, isso é reduzido para:

$$P_m(\theta_{um} \leq \theta_c) = \frac{2}{\pi} \theta_c \frac{\left[ 1 - \left[ \frac{2}{\pi} \left( \frac{\pi}{2} - \theta_c \right) \right]^m \right]}{\left[ 1 - \left[ \frac{2}{\pi} \left( \frac{\pi}{2} - \theta_c \right) \right] \right]}$$

Esta expressão pode ser invertida em seguida para solucionar m, dado percentual desejado da luz,  $P_m(\theta_m \leq \theta_c)$  que emerge novamente após m eventos de difusão e é recolhido pelo detector. Temos:

10

$$m = \frac{\log \left\{ 1 - \frac{P_m(\theta_{um} \leq \theta_c) \left[ 1 - \frac{2}{\pi} \left( \frac{\pi}{2} - \theta_c \right) \right]}{\frac{2}{\pi} \theta_c} \right\}}{\log \left\{ \frac{2}{\pi} \left( \frac{\pi}{2} - \theta_c \right) \right\}}$$

15

A partir dessas expressões, portanto, a espessura máxima "t" da partição pode ser estimada realizando-se algumas considerações. Caso se considere em primeiro lugar, por exemplo, que o espaço é composto de ar,  $n_{\text{espaço}} = 1$ . Além disso, caso se considere material de poliéster para a partição,  $n_{\text{partição}} = 1,65$  e  $\theta_c$  torna-se  $37,3^\circ$ . Por fim, caso se deseje recolher 90% da luz,  $P_m = 0,9$  e m, o número de ricocheteios necessários para atingir isso, torna-se:

$$m = \frac{\log \left\{ 1 - \frac{0.9 \left[ 1 - \frac{52.69}{90} \right]}{\frac{37.31}{90}} \right\}}{\log \left\{ \frac{52.69}{90} \right\}} = 4.3$$

em que se reconhece que os fatores que começam com  $2/\pi$  são na verdade razões de ângulos, em que os ângulos foram convertidos em unidades de graus. Campo comum de observação para espectrofotômetros de reflexão é  $F = 0,5''$ . Considerando-se ainda que, em cada evento de difusão, o ângulo de difusão é 90% de  $p/2$  para distância lateral máxima atravessada por evento de difusão, pode-se substituir este resultado na expressão acima para  $t$  e obter:

$$t \leq \frac{0.5''/2}{(2(4.3 - 1)\tan(0.9 \times 90^\circ) + \tan(37.31^\circ))} = 0.00589''$$

A Figura 14 ilustra ainda outra realização alternativa de célula de fluxo de acordo com a presente invenção. Nesta realização, a cobertura 16 é equipada com apenas um canal de fluxo de entrada de fluido pressurizado 70 e pelo menos um canal de fluxo de saída de fluido pressurizado 72. Cada um dos canais de fluxo de entrada e de saída comunica-se com a cavidade de ar 54.

Bomba 80 é conectada em circuito fluido com os canais de fluxo de entrada e fluxo de saída 70 e 72, respectivamente. A bomba 80 é controlada por controlador de bomba 82. O controlador 82 gera sinal de controle de bomba de acordo com os valores de pressão nas linhas de conexão 110, 112 (Figura 11), conforme monitorado pelos sensores de pressão 114, 116.

Os canais de fluxo de entrada e fluxo de saída 70, 72, respectivamente, são dimensionados para passar fluido pressurizado através da cavidade de ar 54, de tal forma que, durante o uso, o relacionamento espaçado entre a partição e a janela seja mantido.

Dever-se-á também apreciar que, em alternativa à presente

realização, a janela pode ser omitida e a lente do espectrofotômetro pode servir efetivamente de fronteira superior da cavidade 54. Neste caso, expediente apropriado é fornecido para montar o fotômetro ao corpo da célula de fluxo.

A presente invenção pode também ser implementada na forma de aparelho de sonda 150, em comparação com a célula de fluxo descrita anteriormente.

Conforme exibido nas Figuras 15A e 15B, a sonda 150 de acordo com este aspecto da presente invenção compreende membro de abrigo 154 que possui janela 20 transparente para radiação de interrogação montada em primeira de suas extremidades. O abrigo 154 assume preferencialmente a forma de membro tubular geralmente alongado. A seção cruzada do abrigo pode assumir qualquer configuração conveniente. O lado externo do abrigo é rosqueado sobre parte do seu comprimento, como em 159, por meio do quê a sonda 150 pode ser montada no interior das aberturas de montagem 108A e 108B (Figura 12). Outras disposições de montagem apropriadas podem ser utilizadas.

Radiação de interrogação é conduzida em direção à janela e radiação refletida que sai da janela por um ou mais feixes de fibras 156A até 156D (nas figuras, a fibra 156D estende-se através do centro do abrigo 154 enquanto as fibras 156A até 156C são dispostas em conjunto sobre o interior do abrigo; outras disposições apropriadas podem também ser utilizadas). Cada fibra pode ser fixada no interior do abrigo 154 por grampo apropriado 158. Disposições alternativas de condução de radiação de e para a janela, tais como espelhos internos, podem ser fornecidas.

Partição 50 que é transparente para a radiação de interrogação é montada na extremidade do abrigo 154 em relacionamento espaçado para a janela 20. A partição 50 possui primeira superfície e segunda superfície sobre ela. A primeira superfície 50A da partição fica de frente para a janela 20 e com

ela coopera para definir cavidade entre elas 54. O espaçamento entre a partição 50 e a janela 20 é tal que se evita que a radiação refletida por líquido disposto em contato com a segunda superfície 50B da partição acople-se de forma esvaecida à janela, de tal forma que a radiação refletida sofra reflexão interna total na partição 50 e não na janela.

Durante o uso, novamente com referência à Figura 12, a sonda 150 pode ser montada nas aberturas 108A e/ou 108B (ou em qualquer outro local conveniente no trajeto de fluxo) utilizando as roscas externas 159. Como no caso da célula de fluxo, radiação de interrogação de fonte apropriada é conduzida em direção à janela. A radiação incidente é conduzida para espectrofotômetro de modo de reflexão.

#### EXEMPLO

A prevenção da ruptura da luz e as melhorias correspondentes de cromo e sensibilidade de coloração geradas por célula de fluxo de acordo com a presente invenção podem ser compreendidas a partir do Exemplo a seguir.

A amostra 1 foi tintura laranja disponível por meio da E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware, na forma de Tintura 853J misturada com quantidade apropriada de base de mistura branca para gerar informações de espectro total. A amostra 2 foi a mesma tintura laranja que recebeu 0,32% de corante preto dessaturante disponível por meio da E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware, na forma de Tintura 806J.

Medições de reflexão contra comprimento de onda para as duas amostras de líquidos, Amostra 1 e Amostra 2, foram realizadas utilizando cada um dentre três instrumentos, o Instrumento de Referência, Instrumento Comparativo do Estado da Técnica e o Instrumento da Invenção.

O Instrumento de Referência foi sistema de disco giratório geralmente conforme descrito na Patente Alemã nº DE 25 25 701. As Amostras de Líquido 1 e 2 foram aplicadas separadamente utilizando recipiente com

orifícios sobre a superfície de disco giratório e foram realizadas medições da superfície livre da reflexão. As medições de reflexão desse instrumento foram selecionadas como padrão de referência, pois apresentam mais de perto a aparência de coloração da amostra conforme observado pelo olho humano.

- 5 Medições da superfície livre úmida aproximam-se das disponíveis utilizando método de medição de superfície livre seca descrito no capítulo de Antecedentes da Invenção do presente pedido.

O Instrumento de Comparação do estado da técnica foi sistema celular de fluxo fechado geralmente conforme descrito na Patente Norte-  
10 Americana nº 4.511.251 (Falcoff et al). As amostras de líquidos 1 e 2 foram bombeadas através da célula de fluxo. Devido à construção da célula, cada amostra de líquido encontrava-se em contato íntimo com a janela da célula à medida que a amostra passava através dela.

O Instrumento da Invenção foi célula de fluxo fechado que possui  
15 partição de acordo com a presente invenção, substancialmente conforme descrito no presente e ilustrado nas Figuras 2 a 7.

Para cada instrumento, valores de reflexão para cada amostra de líquido foram medidos utilizando espectrofotômetro modelo MA90BR disponível por meio da X-Rite, Incorporated, Grandville, Michigan.

20 Os valores CIELab76 L, a, b para cada conjunto de medições foram calculados utilizando os espectros de reflexão. Cromo ( $C^*_{ab}$ ) foi calculado utilizando formalismo CIELab76: ( $C^*_{ab} = [a^{*2} + b^{*2}]^{1/2}$ ).

Também foram calculadas alterações  $\Delta L$ ,  $\Delta a$  e  $\Delta b$  entre os valores de reflexão medidos para as Amostras 1 e 2 com cada instrumento.

25 Todos os resultados medidos e calculados encontram-se descritos na Tabela a seguir. Plotagem da reflexão contra plotagem de comprimento de onda para a Amostra 1 conforme medido com cada instrumento é ilustrada graficamente na Figura 16.

**TABELA**

nm	Instr. de referência	Instr. de referência	Instr. de comp. do estado da técnica	Instr. de comp. do estado da técnica	Instr. da invenção	Instr. da invenção
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 1	Amostra 2
400	0,0953	0,0953	0,1504	0,1507	0,1239	0,1244
410	0,1059	0,1058	0,1662	0,1665	0,1330	0,1337
420	0,1094	0,1094	0,1719	0,1720	0,1354	0,1358
430	0,1112	0,1112	0,1738	0,1736	0,1363	0,1366
440	0,1123	0,1123	0,1744	0,1742	0,1366	0,1372
450	0,1122	0,1121	0,1749	0,1747	0,1361	0,1366
460	0,1119	0,1120	0,1733	0,1734	0,1351	0,1357
470	0,1121	0,1122	0,1726	0,1726	0,1346	0,1354
480	0,1126	0,1128	0,1734	0,1731	0,1347	0,1354
490	0,1143	0,1143	0,1750	0,1748	0,1355	0,1361
500	0,1169	0,1168	0,1773	0,1772	0,1375	0,1380
510	0,1208	0,1208	0,1816	0,1813	0,1412	0,1419
520	0,1282	0,1283	0,1905	0,1899	0,1478	0,1487
530	0,1406	0,1409	0,2046	0,2040	0,1596	0,1604
540	0,1586	0,1586	0,2232	0,2230	0,1760	0,1766
550	0,1852	0,1852	0,2520	0,2514	0,2004	0,2010
560	0,2301	0,2298	0,2990	0,2976	0,2417	0,2425
570	0,3013	0,3002	0,3693	0,3676	0,3078	0,3085
580	0,3971	0,3937	0,4579	0,4542	0,3991	0,3980
590	0,5135	0,5042	0,5593	0,5529	0,5155	0,5087
600	0,6307	0,6143	0,6543	0,6434	0,6377	0,6221

nm	Instr. de referência	Instr. de referência	Instr. de comp. do estado da técnica	Instr. de comp. do estado da técnica	Instr. da invenção	Instr. da invenção
610	0,7301	0,7057	0,7335	0,7146	0,7410	0,7141
620	0,7977	0,7644	0,7853	0,7580	0,8049	0,7697
630	0,8390	0,7929	0,8093	0,7786	0,8364	0,7976
640	0,8645	0,8075	0,8178	0,7856	0,8510	0,8106
650	0,8797	0,8172	0,8227	0,7894	0,8584	0,8169
660	0,8908	0,8254	0,8260	0,7915	0,8626	0,8204
670	0,8989	0,8341	0,8287	0,7927	0,8649	0,8222
680	0,9065	0,8425	0,8308	0,7931	0,8667	0,8235
690	0,9160	0,8499	0,8319	0,7927	0,8695	0,8256
700	0,9273	0,8574	0,8325	0,7918	0,8731	0,8283
L	62,12	61,57	66,23	65,86	63,16	62,75
a	43,79	42,13	35,86	34,81	41,78	40,25
b	38,18	37,24	30,09	29,47	33,61	32,76
Chr	58,10	56,23	46,81	45,61	53,62	51,90
$\Delta L$		-0,55		-0,37		-0,41
$\Delta a$		-1,66		-1,05		-1,52
$\Delta b$		-0,95		-0,62		-0,85

#### DISCUSSÃO:

Na região azul do espectro de medição (400 a 500 nm), o Instrumento Comparativo do Estado da Técnica exibe valores de reflexão elevados em comparação com o Instrumento de Referência e o Instrumento da

Invenção. Por outro lado, na região vermelha do espectro de medição (600 a 700 nm), os valores produzidos pelo Instrumento Comparativo do Estado da Técnica estavam abaixo do Instrumento de Referência e do Instrumento da Invenção. Acredita-se que a linha base de reflexão aumentada na região azul e o pico de reflexão reduzido na região vermelha sejam atribuíveis à ruptura e perda de energia luminosa da janela, conforme discutido nos Antecedentes da Invenção.

O valor de cromo para o Instrumento de Referência foi de 58,10, enquanto o valor de cromo para o Instrumento Comparativo do Estado da Técnica foi de 46,81 e o valor de cromo para o Instrumento da Invenção foi de 53,62. Com referência à Tabela, a diferença entre o cromo medido com o Instrumento do Estado da Técnica e o instrumento de referência é de 11,29. A diferença entre o cromo medido com o Instrumento da Invenção e o Instrumento de Referência é de 4,48. A melhoria pode ser medida tomando-se a diferença das duas diferenças, que é de 6,81. Portanto, a melhoria relativa é de apenas 6,81/11,29, ou cerca de 60%. Desta forma, o Instrumento da Invenção forneceu melhoria significativa sobre o Instrumento Comparativo do Estado da Técnica.

Comparação das alterações  $\Delta a$  e  $\Delta b$  revela que o Instrumento da Invenção também fornece sensibilidade à coloração significativamente melhor em comparação com o Instrumento Comparativo do Estado da Técnica.

O Instrumento de Referência registrou as alterações  $\Delta a$  e  $\Delta b$  entre a Amostra 1 e a Amostra 2 de -1,66 e -0,95, respectivamente. O Instrumento do Estado da Técnica registrou  $\Delta a$  de -1,05 e  $\Delta b$  de -0,62, enquanto o Instrumento da Invenção registrou  $\Delta a$  de -1,52 e  $\Delta b$  de -0,85. Para determinar a sensibilidade dos Instrumentos do Estado da Técnica e da Invenção, somente é necessário calcular o percentual da alteração total registrada pelo Instrumento de Referência pelo Instrumento do Estado da Técnica e pelo

Instrumento da Invenção. Isso pode ser realizado por meio da formação das razões para  $\Delta a$  e  $\Delta b$  para cada instrumento com relação ao Instrumento de Referência. Assim:

	$\Delta a$	Instrumento do Estado da Técnica	$1,05/1,66 = 63\%$
5		Instrumento da Invenção	$1,52/1,66 = 91\%$
	$\Delta b$	Instrumento do Estado da Técnica	$0,62/0,95 = 66\%$
		Instrumento da Invenção	$0,85/0,95 = 89\%$

Para  $\Delta a$  e  $\Delta b$ , o Instrumento da Invenção registrou cerca de 90% da sensibilidade à mudança de coloração da medição de superfície livre, enquanto o Instrumento Comparativo do Estado da Técnica exibiu menos de 63% e 66% de sensibilidade, respectivamente.

A partir do acima, pode-se apreciar que a célula de fluxo de acordo com a presente invenção fornece vantagens significativas sobre os sistemas do estado da técnica.

A presente invenção evita o problema de medição apresentado quando janela da célula encontra-se em contato íntimo com o líquido sendo testado. Utilizando partição que seja suficientemente fina para reduzir a ruptura da luz e conseqüente perda de cromo para confinar a amostra de líquido pressurizado, a presente invenção facilita a medição da coloração por meio de espectroscopia de reflexão de líquidos úmidos em sistema fechado que produz resultados aceitavelmente consistentes e prevê com confiabilidade que as leituras úmidas também coincidirão com o padrão no seco.

A presença dos espaçadores ou do fluido pressurizado atrás da partição fornece resistência suficiente para evitar arqueamento que pode ocorrer quando a amostra encontra-se sob pressão. Desta forma, a presente invenção soluciona o problema aparentemente contraditório de resistência (espessura) contra perda de cromo que acompanha o uso de sistema com janelas.

Fornecendo os revestimentos de material fluoropolimérico, a célula pode ser limpa rapidamente (em até 1 ou 2 (um a dois) minutos), de forma que o tempo de ciclo da medição seja extremamente pequeno em comparação com alterações de processo.

5                    Como a realização de célula de fluxo ou a realização de sonda de acordo com a presente invenção pode ser interposta no trajeto de fluxo de líquido pressurizado, o fornecimento de amostra em teste pode ser realizado rápida e facilmente. Isso permite que medições de coloração possam ser realizadas rapidamente.

10                   Além disso, como a sonda ou célula de fluxo pode operar dentro dos limites de sistema fechado, a célula e sonda pode ser colocada sobre piso de fábrica em ambiente que pode conter atmosfera explosiva.

Os técnicos no assunto, detendo o benefício dos ensinamentos da presente invenção conforme indicado acima, podem efetuar numerosas  
15                    modificações. Essas modificações devem ser consideradas dentro da contemplação da presente invenção conforme definido pelas reivindicações anexas.

### REIVINDICAÇÕES

1. SONDA PARA MEDIÇÃO DE PROPRIEDADE DE LÍQUIDO, em teste utilizando radiação de interrogação em comprimento de onda previamente determinado, em que a sonda compreende:

5           membro de abrigo que possui janela transparente para radiação de interrogação montada em sua primeira extremidade;

          partição transparente para radiação de interrogação montada em relacionamento espaçado para a janela;

          em que a partição possui primeira superfície e segunda superfície  
10   sobre ela, a primeira superfície da partição fica de frente para a janela;

          em que a partição é disposta de forma que a primeira superfície da partição e a janela cooperam para definir cavidade entre elas;

          em que o espaçamento entre a partição e a janela é tal que evita que a radiação refletida por líquido disposto em contato com a segunda  
15   superfície da partição acople-se de forma esvaecida à janela, de tal forma que a radiação refletida sofra reflexão interna total na partição e não na janela.

2. SONDA, de acordo com a reivindicação 1, em que o espaçamento é de não menos de 3 (três) vezes o comprimento de onda previamente determinado da radiação de interrogação.

20           3. SONDA, de acordo com a reivindicação 1, em que a sonda compreende adicionalmente uma série de elementos espaçadores dispostos na cavidade e que se estendem entre a segunda superfície da partição e a janela e os elementos espaçadores são dimensionados para manter o espaçamento entre a partição e a janela.

25           4. SONDA, de acordo com a reivindicação 3, em que os elementos espaçadores são fixados à janela.

          5. SONDA, de acordo com a reivindicação 3, em que a janela possui uma série de traços similares a postes formados sobre a sua superfície,

em que cada traço similar a poste estende-se da janela em direção à partição, por meio do quê definem elemento espaçador, em que cada traço similar a poste possui eixo através dele;

5 em que a dimensão média de cada traço similar a poste medido em plano perpendicular ao seu eixo é de cerca de 1 (um) mil;

em que cada traço similar a poste é separado de traço similar a poste adjacente em distância média de não menos de 10 (dez) vezes a dimensão média.

6. SONDA, de acordo com a reivindicação 5, em que os  
10 traços similares a postes formam conjunto regular sobre a superfície da janela.

7. SONDA, de acordo com a reivindicação 3, em que a janela possui uma série de traços nodulares formados sobre a sua superfície, em que cada traço nodular estende-se da janela em direção à partição, de forma a definir elemento espaçador;

15 em que cada traço nodular possui dimensão média de cerca de 1 (um) mil;

em que cada traço nodular é separado de traço nodular adjacente em distância média de não menos de 10 (dez) vezes a dimensão média.

8. SONDA, de acordo com a reivindicação 3, em que os  
20 traços nodulares formam conjunto aleatório sobre a superfície da janela.

9. SONDA, de acordo com a reivindicação 3, em que a partição é membro substancialmente plano que possui espessura máxima, em que a espessura máxima é tal que a propagação de radiação devido à reflexão interna total no interior da partição é minimizada;

25 por meio do quê substancialmente toda a radiação refletida pelo fluido sendo medido sai da partição dentro de distância lateral previamente determinada ao longo do plano da partição.

10. SONDA, de acordo com a reivindicação 9, em que a

partição possui espessura mínima na faixa de 0,127 a 0,254 mm.

11. SONDA, de acordo com a reivindicação 1, em que a partição possui espessura máxima na faixa de 0,127 a 0,254 mm.

5 12. SONDA, de acordo com a reivindicação 9, em que a primeira superfície da partição possui traços encrespados irregulares sobre ela, em que os traços encrespados irregulares sobre a partição estendem-se em direção à janela, de forma a definir os elementos espaçadores.

13. SONDA, de acordo com a reivindicação 1, em que a partição é membrana de polímero flexível.

10 14. SONDA, de acordo com a reivindicação 4, em que a janela possui superfície sobre ela que possui área previamente determinada e em que os elementos espaçadores cobrem não mais de 3% a 10% (três por cento a dez por cento) da área da superfície da janela.

15 15. SONDA, de acordo com a reivindicação 14, em que os elementos espaçadores cobrem não mais de cerca de 5% (cinco por cento) da área da superfície da janela.

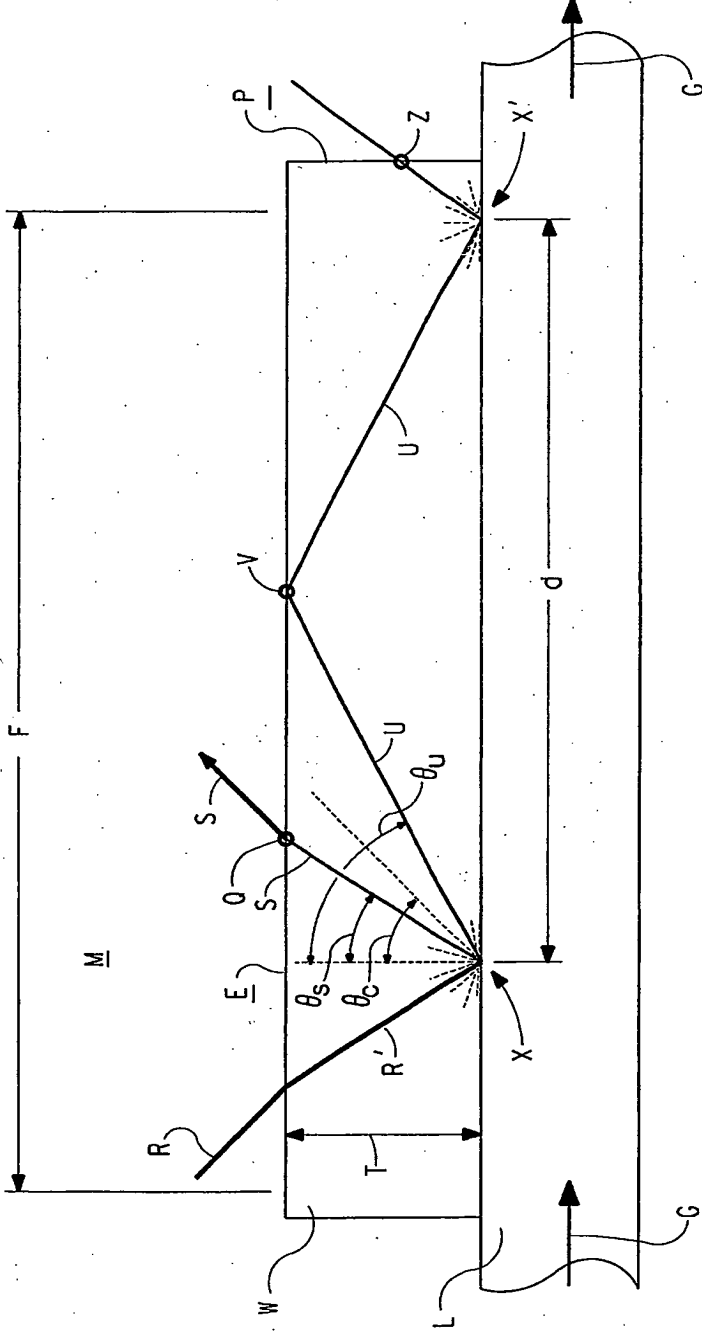


Fig. 1

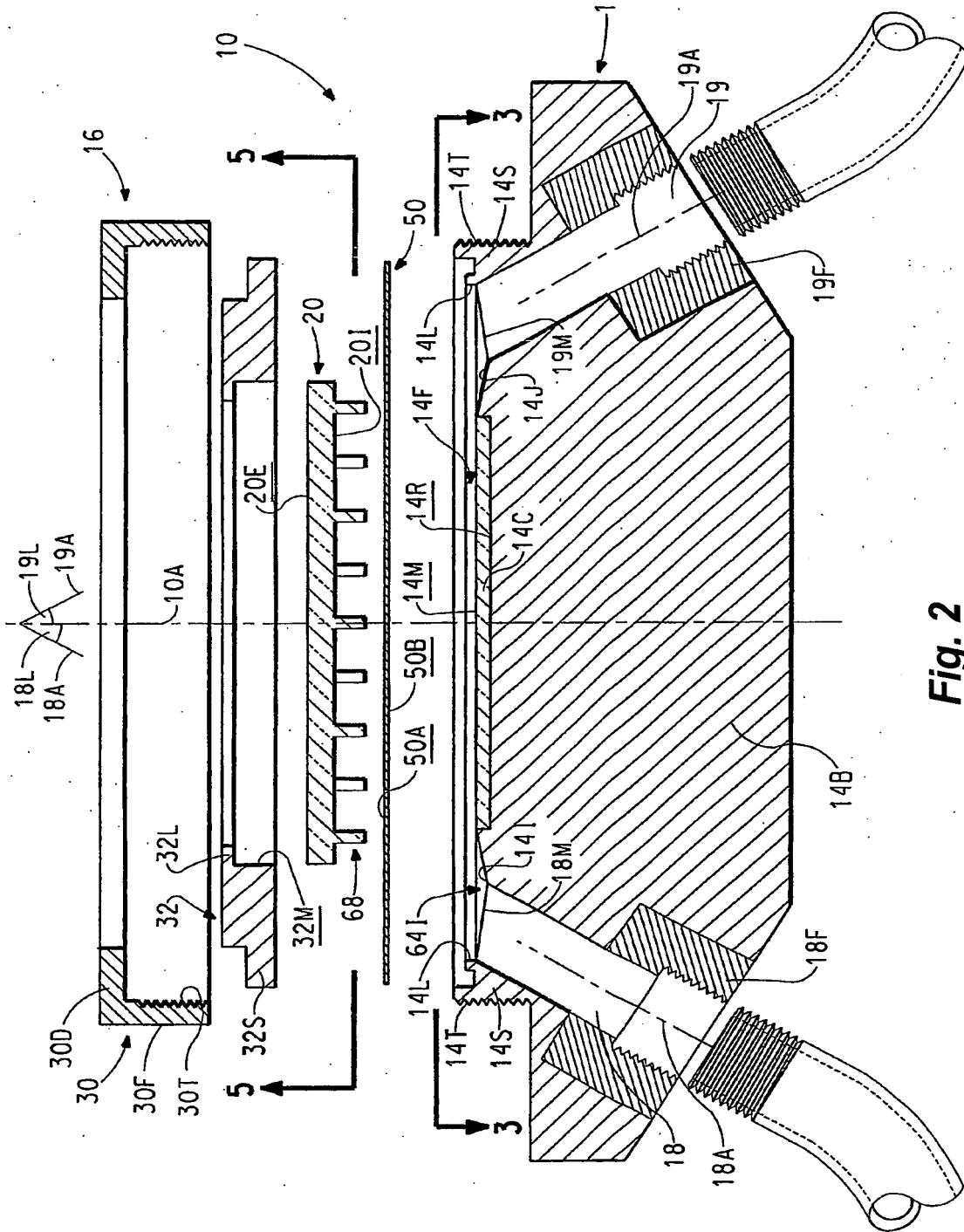


Fig. 2

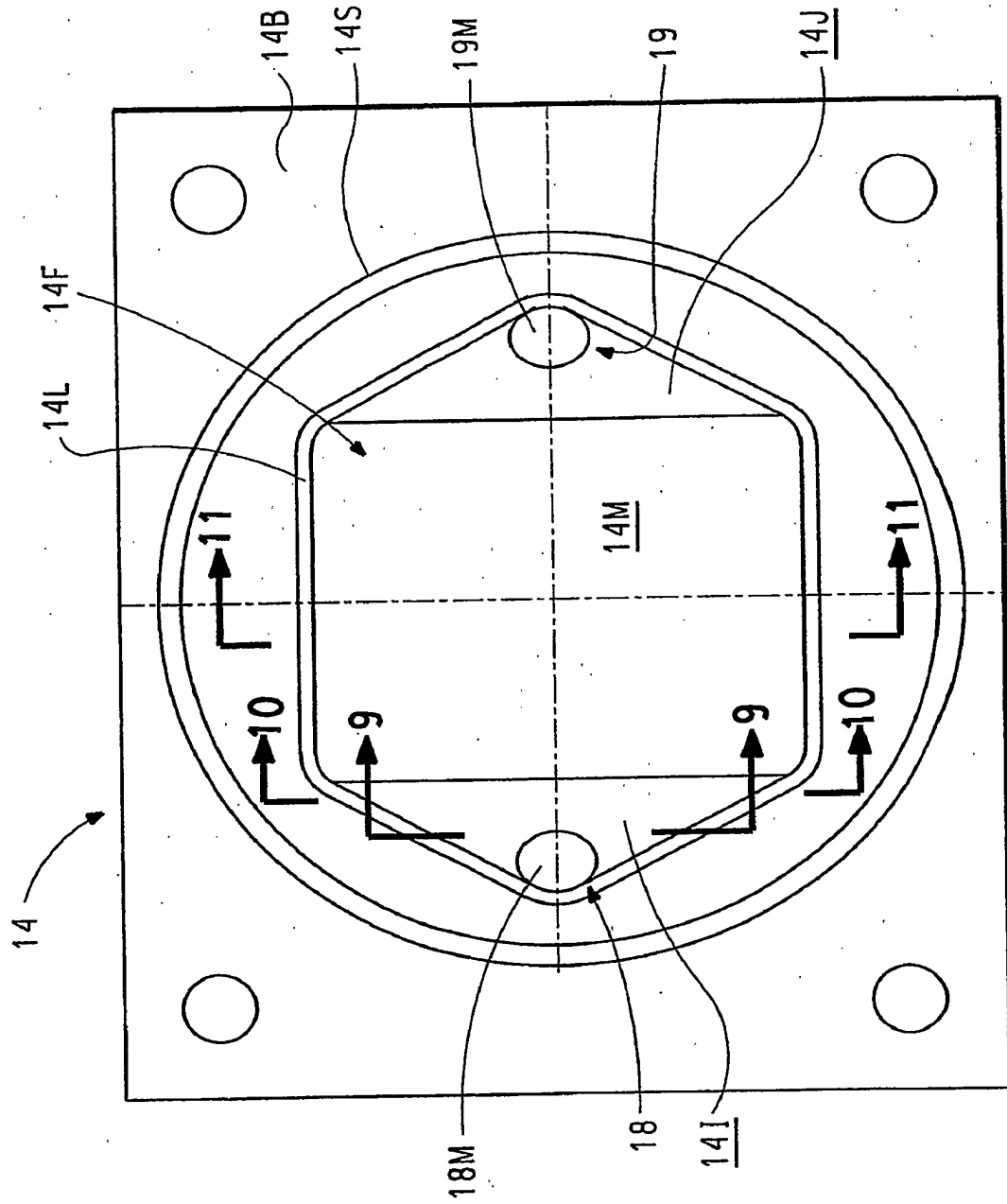


Fig. 3

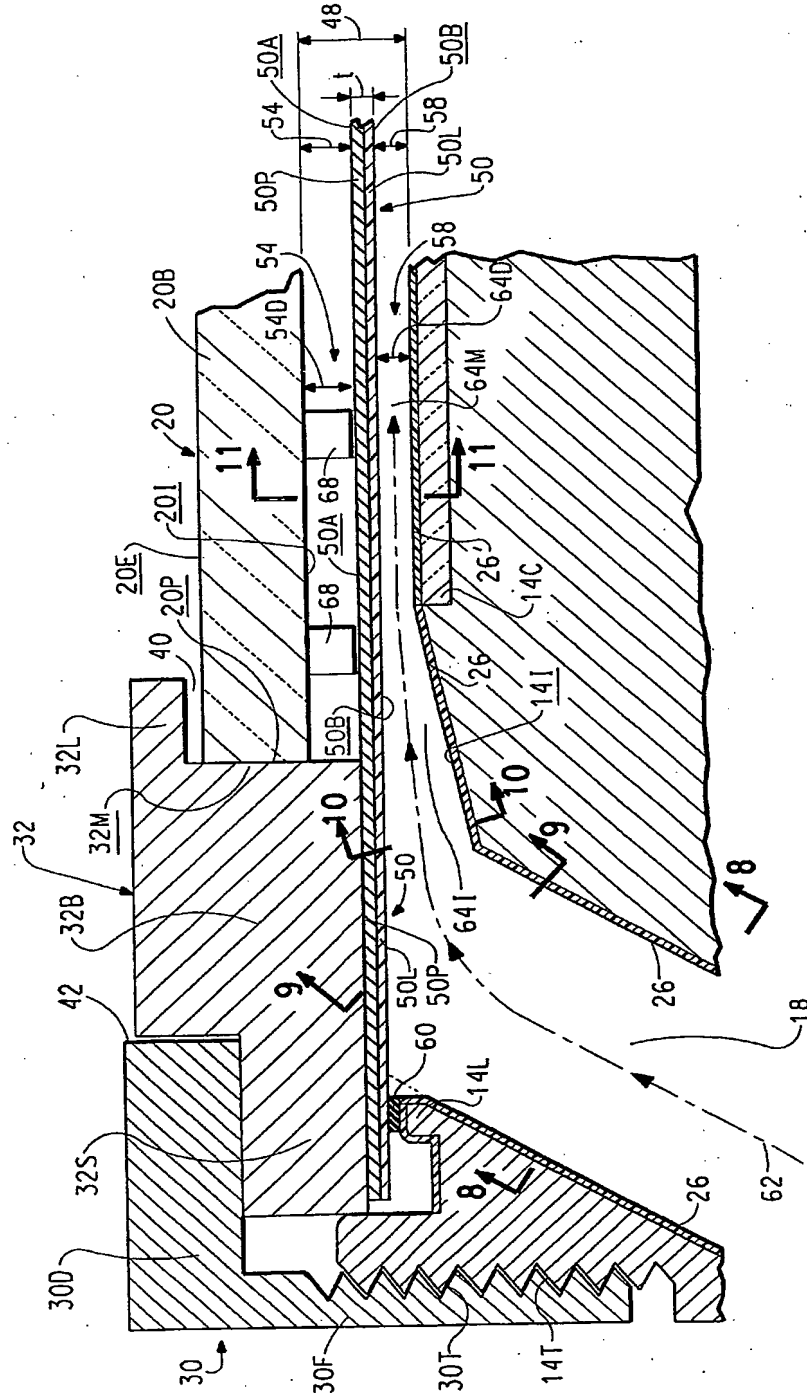
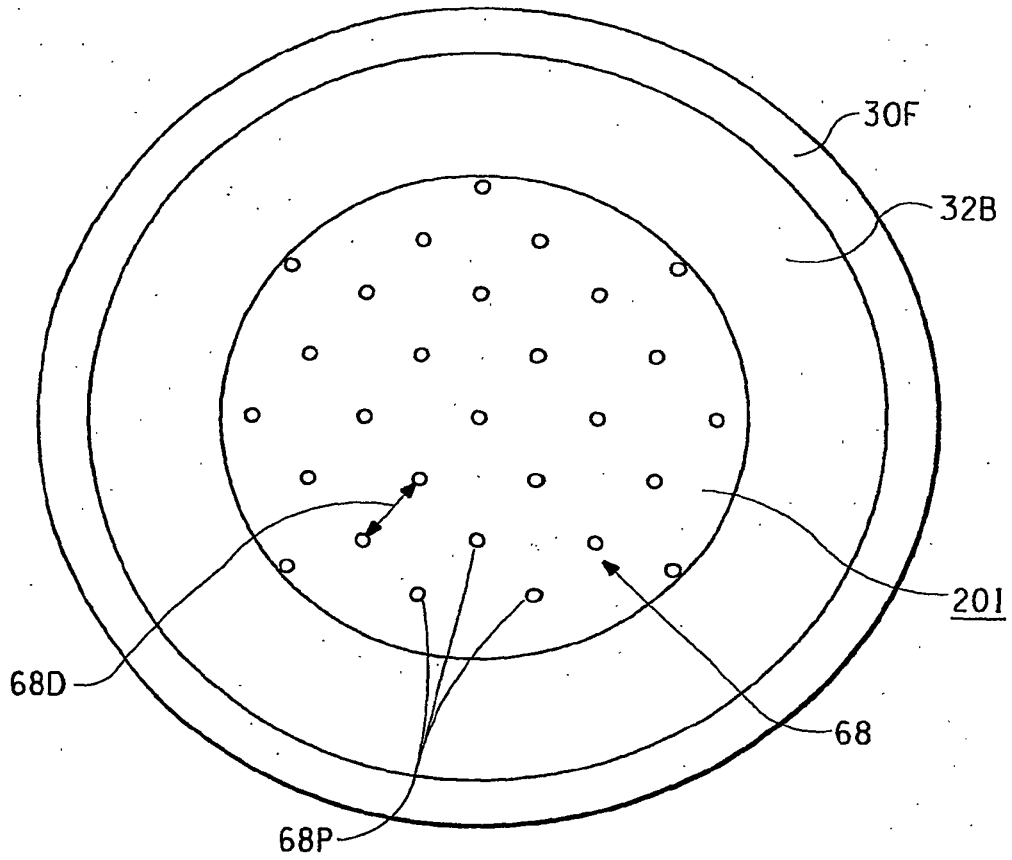
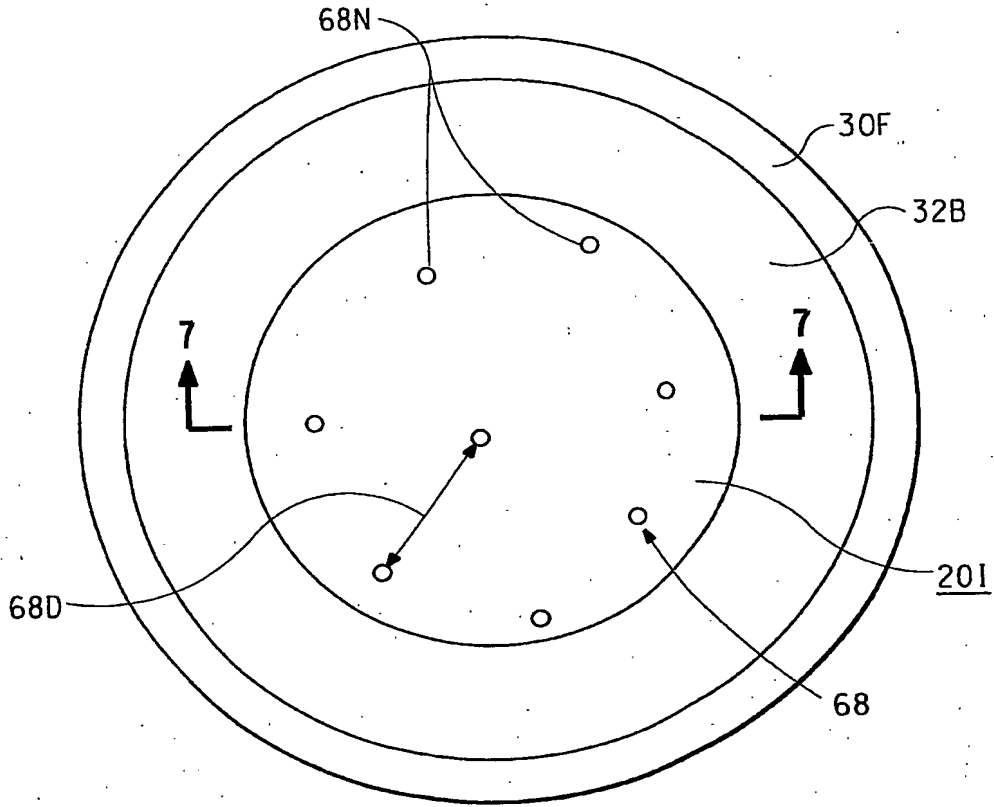


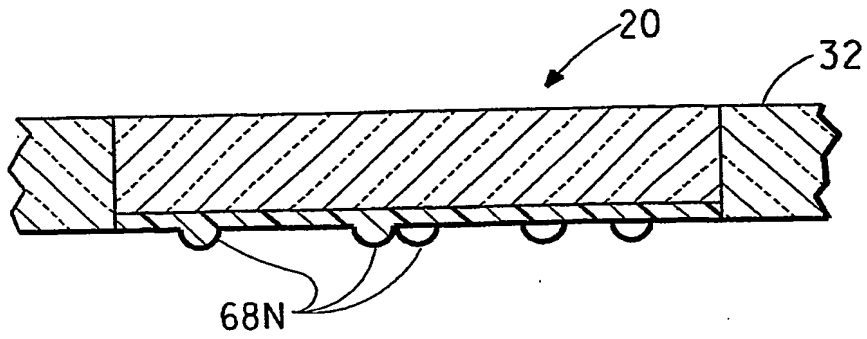
Fig. 4



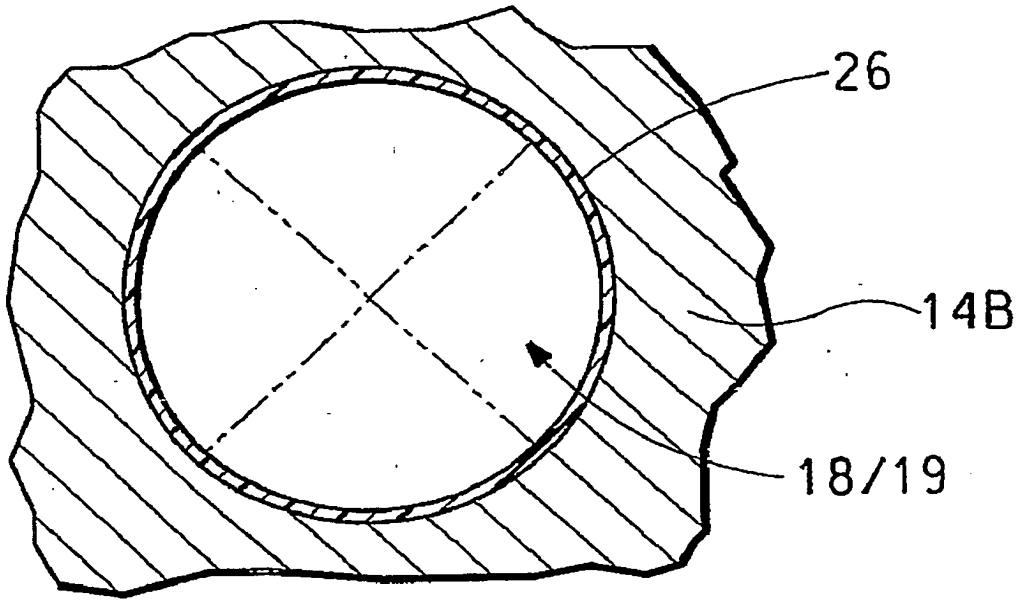
**Fig. 5**



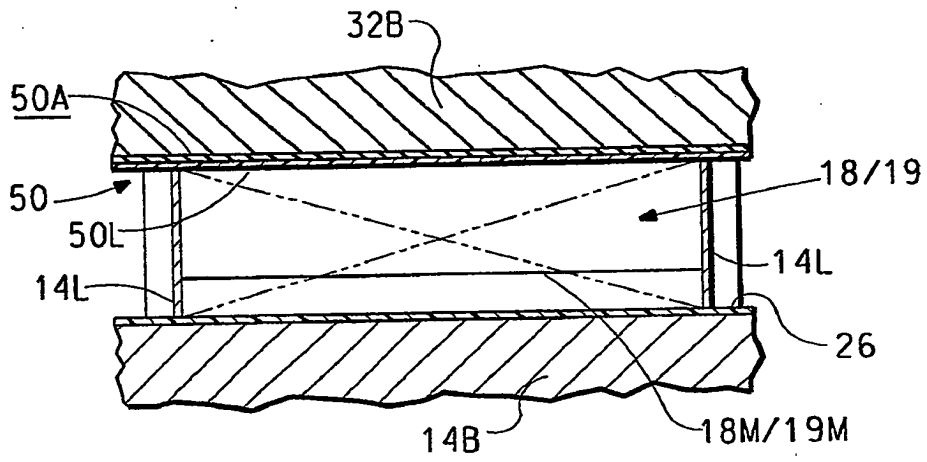
**Fig. 6**



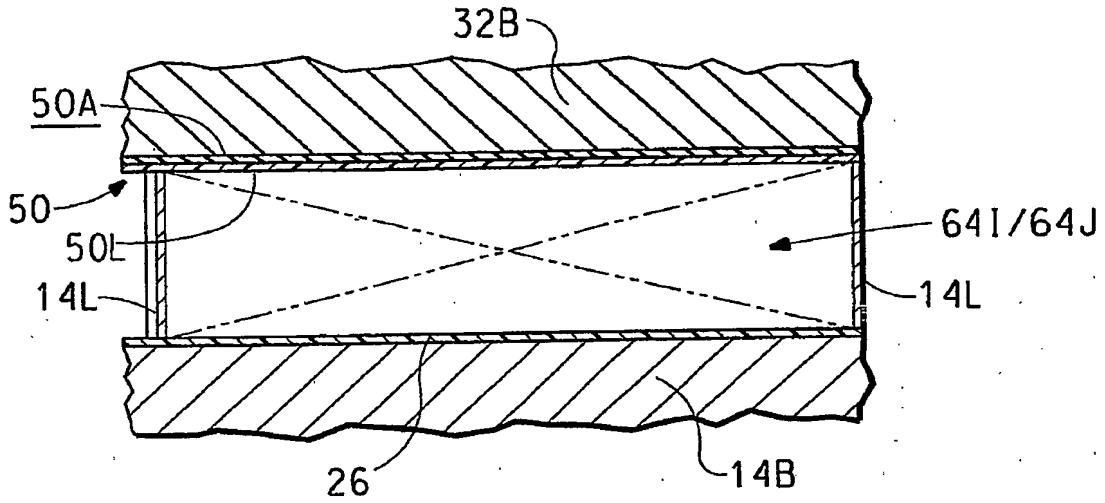
**Fig. 7**



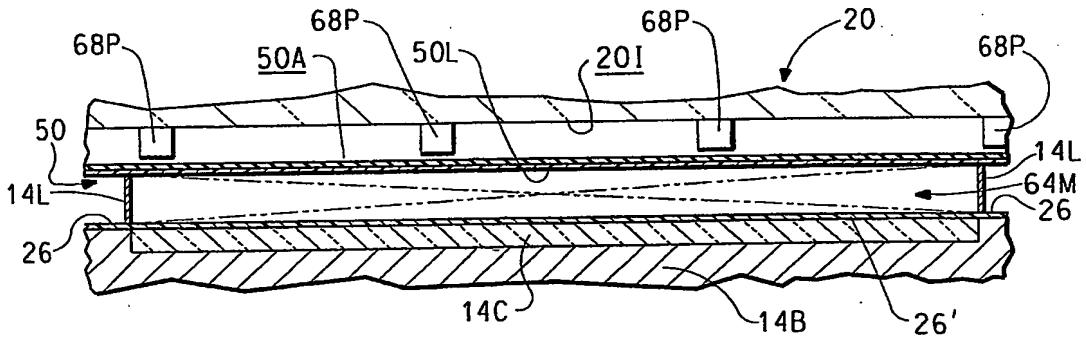
**Fig. 8**



**Fig. 9**

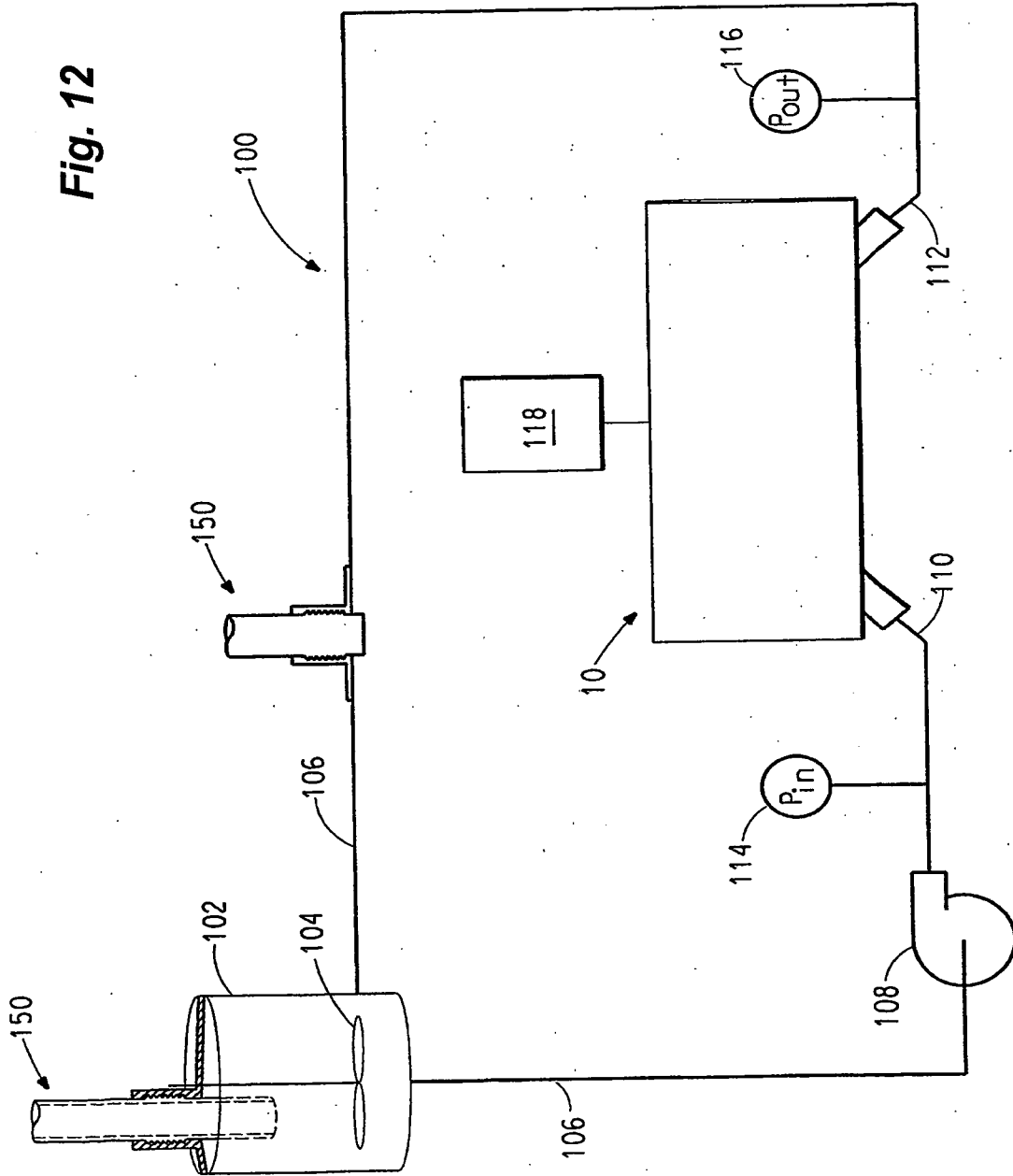


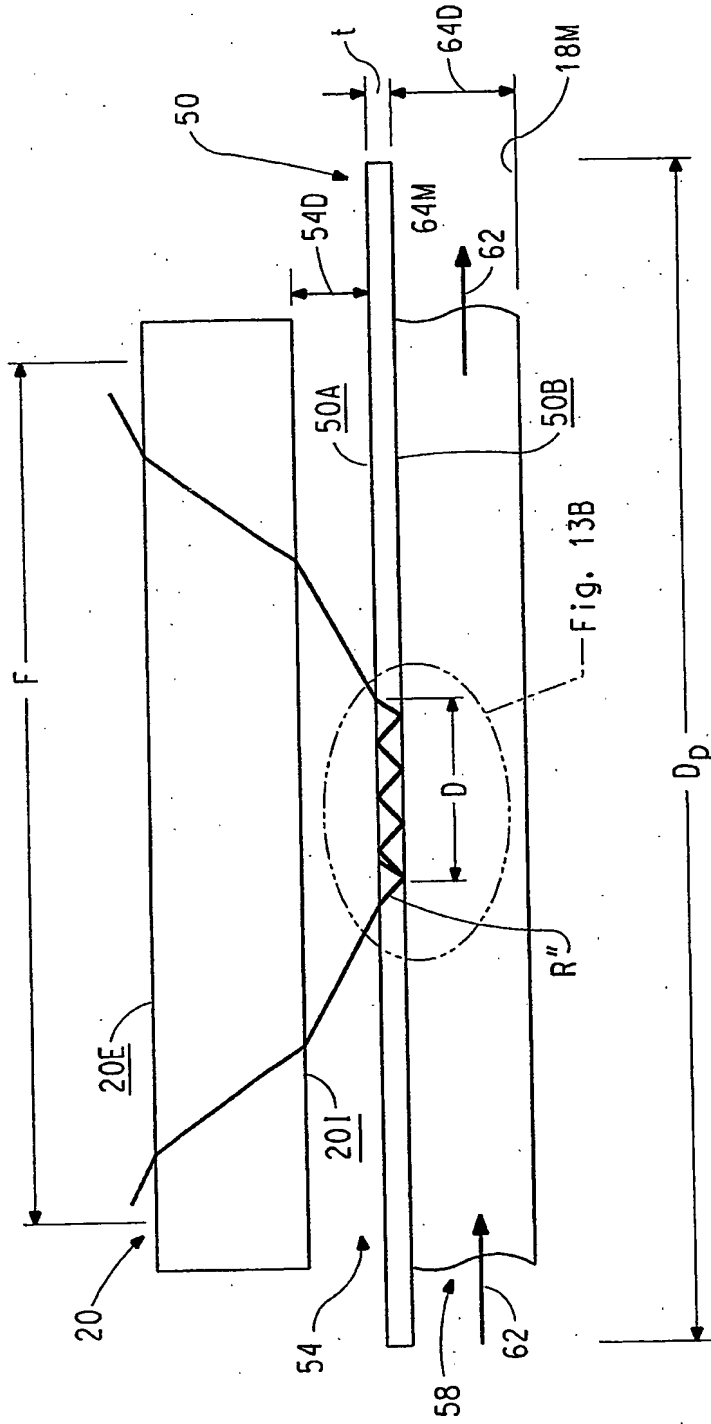
**Fig. 10**



**Fig. 11**

Fig. 12





**Fig. 13A**

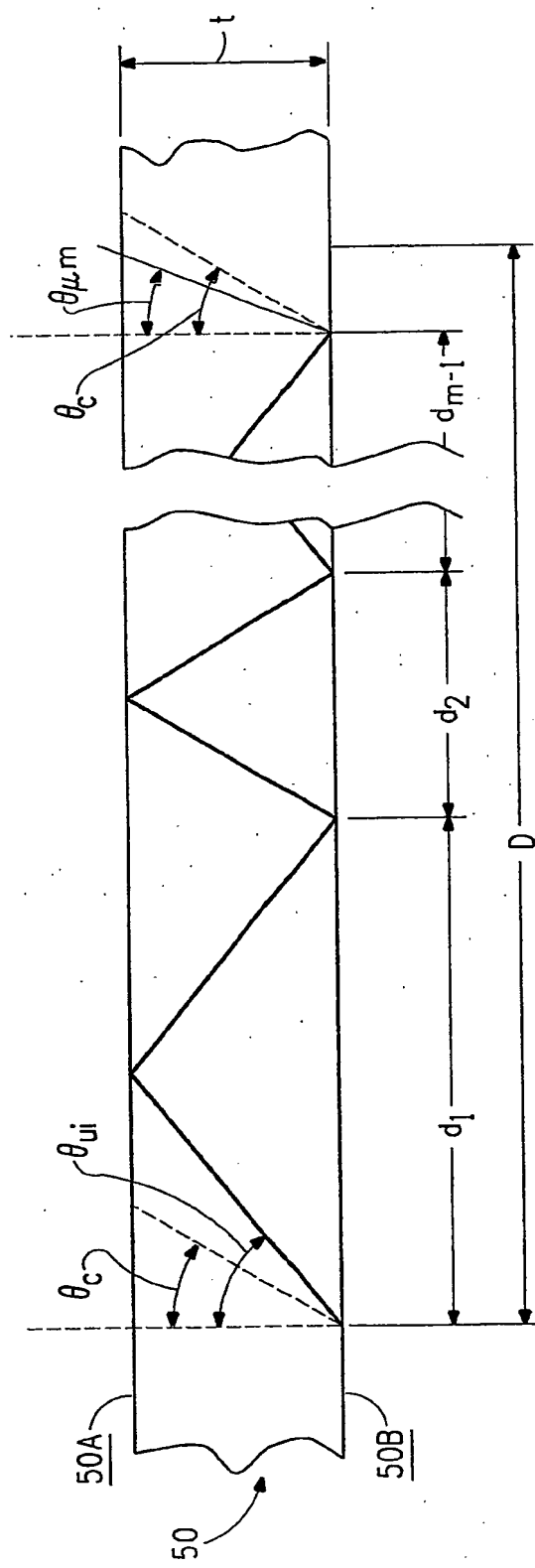


Fig. 13B

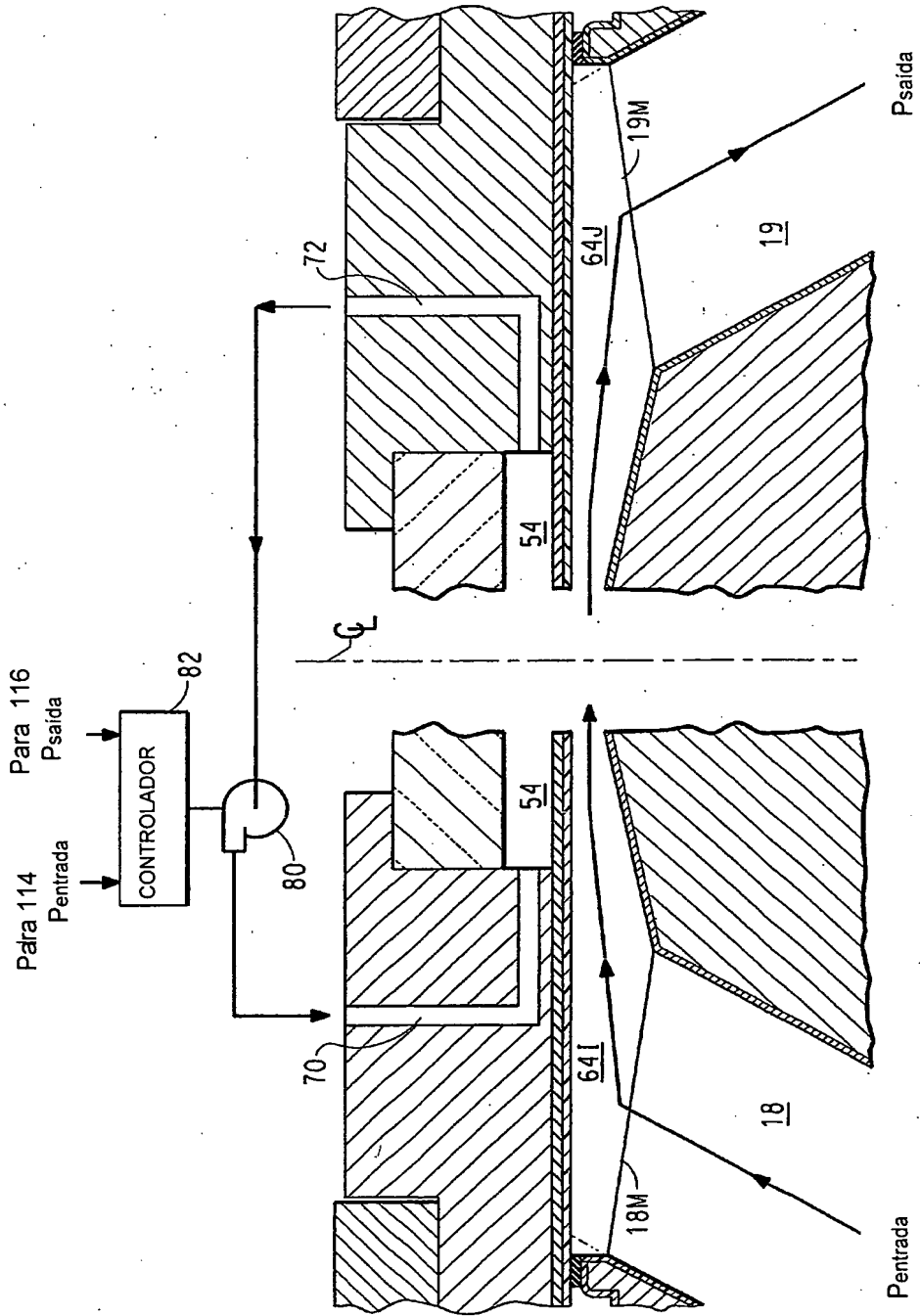


Fig. 14

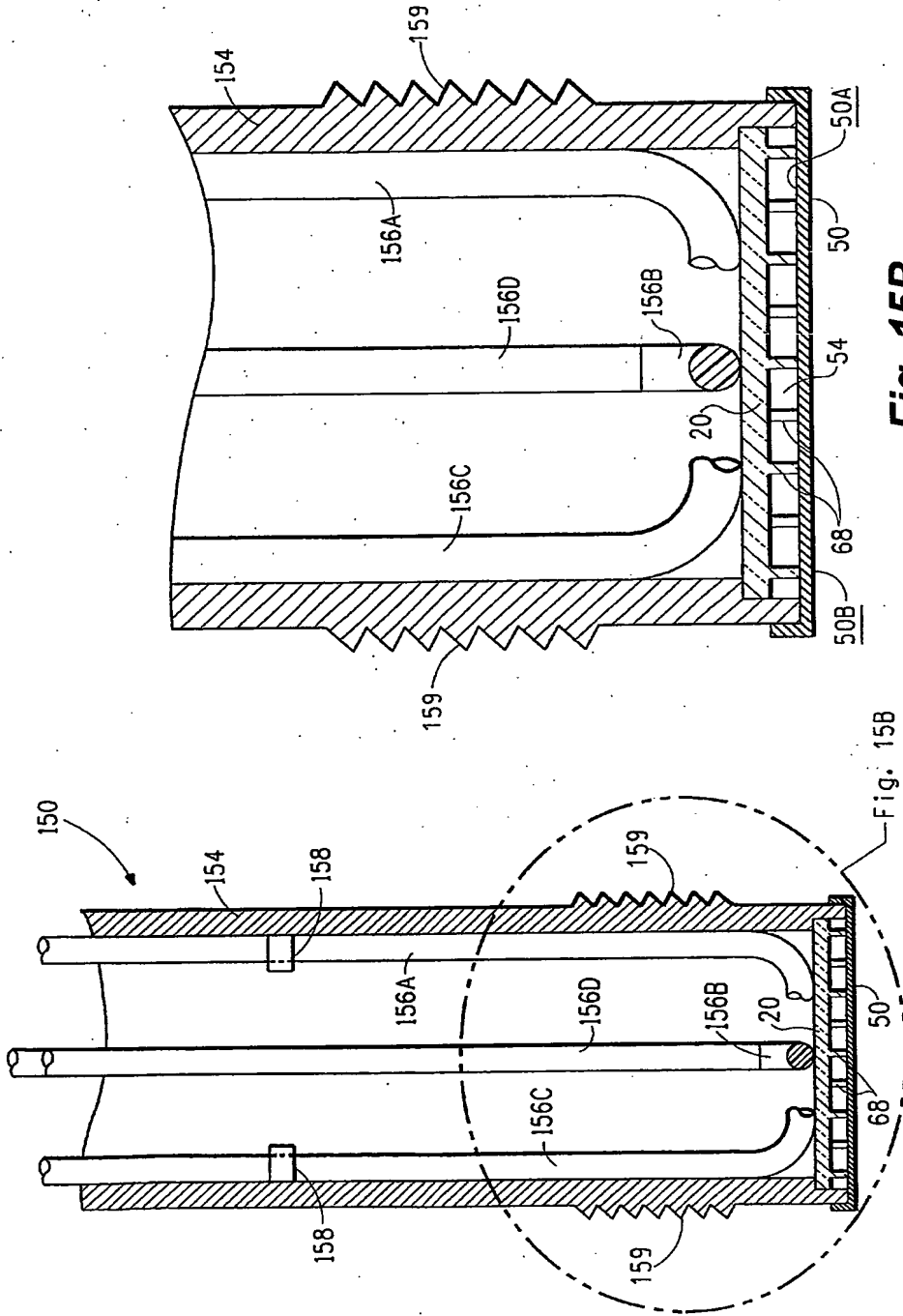


Fig. 15B

Fig. 15A

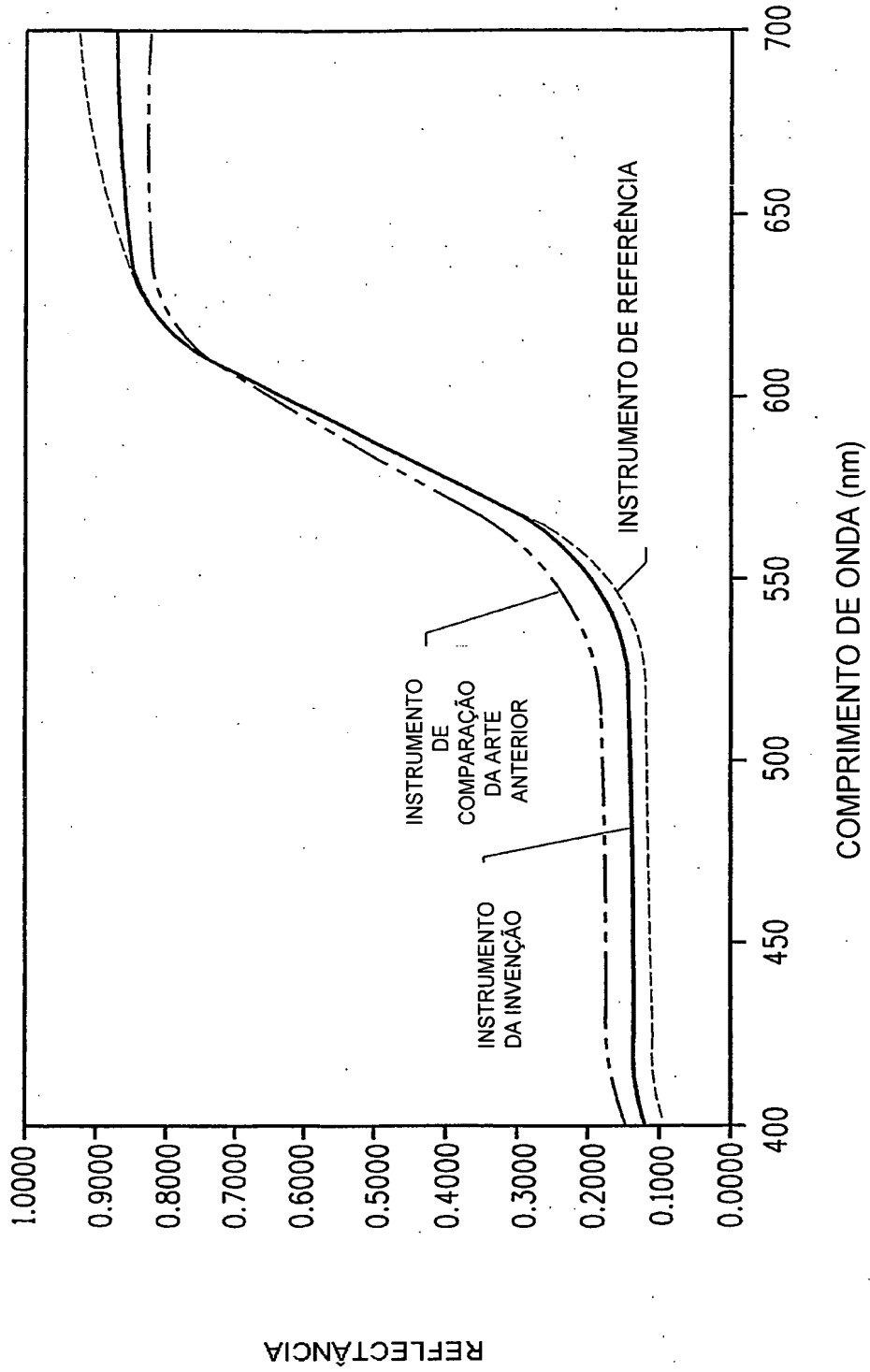


Fig. 15A

**RESUMO****“SONDA PARA MEDIÇÃO DE PROPRIEDADE DE LÍQUIDO”**

Sonda para medir propriedade de líquido em teste utilizando radiação de interrogação em comprimento de onda previamente determinado  
5 inclui membro de abrigo que possui janela transparente a radiação de interrogação montada em sua primeira extremidade. Partição transparente a radiação de interrogação é montada em relação espaçada para a janela. A partição e a janela cooperam para definir cavidade de ar entre elas. O espaçamento entre a partição e a janela é tal que se evita o acoplamento  
10 esvaecido de radiação refletida por líquido disposto em contato com a segunda superfície da partição à janela, de forma que a radiação refletida sofra reflexão interna total na partição e não na janela.