



**Tiago Alexandre Pires Pedro**

Licenciatura em Ciências de Engenharia Mecânica

**Certificação de filtros e placas  
cerâmicas em colorimetria**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Mecânica

Orientadora: Doutora Helena Víctorovna Guitiss Navas, Professora  
Auxiliar, FCT-UNL

Coorientador: Doutor Olivier Pellegrino, Responsável dos laboratórios de  
Fotometria, Radiometria e Radiofrequência, Instituto  
Português da Qualidade

Júri:

Presidente: Professor Doutor Rui Fernando dos Santos Pereira Martins

Vogais: Doutora Maria Isabel de Araújo Godinho

Professora Doutora Helena Víctorovna Guitiss Navas



## **Direitos de cópia**

Certificação de Filtros e Placas Cerâmicas em Colorimetria

Copyright, 2019, Tiago Alexandre Pires Pedro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## **Dedicatória e agradecimentos**

Gostaria de expressar o meu agradecimento a todas as pessoas que de alguma forma, colaboraram de forma direta ou indireta na elaboração deste trabalho.

De uma maneira especial aos meus pais e ao meu irmão, por todo o apoio, acompanhamento e incentivo que me deram ao longo de todo o meu percurso académico.

À minha família, que me ajuda sempre que preciso e que me apoiou sempre no decorrer do meu percurso académico.

Ao Doutro Olivier Pellegrino e ao Instituto Português da Qualidade pela oportunidade da realização deste trabalho e por toda a contribuição no desenvolvimento do mesmo.

À Prof. Doutora Helena Navas pela disponibilidade que demonstrou em ajudar-me e por todo o apoio na procura de um bom tema de estudo.

Queria ainda agradecer a todos os meus amigos, que contribuíram para o meu crescimento em vários aspetos e me apoiaram sempre que necessário.



## Resumo

Sendo a cor, um dos fatores determinantes na avaliação da qualidade de vários produtos e muitas vezes um fator de distinção utilizado em várias indústrias, é de extrema importância o seu estudo e desenvolvimento.

O presente trabalho, foi desenvolvido no Departamento de Metrologia (DMET) do Instituto Português de Qualidade (IPQ). Como objetivo inicial, foi proposta a realização de um estudo no âmbito da colorimetria e a implementação da norma ISO/TS 28037:2010 no modelo de calibração utilizado no Laboratório de espectrofotometria.

Como a nível nacional, a garantia de qualidade da cor, é dada através da calibração de padrões de cores no Laboratório Nacional de Metrologia do IPQ, foi desenvolvido um modelo de certificação de filtros e de placas cerâmicas em colorimetria, com base em sistemas de medição da cor.

Para se poder aplicar os sistemas de medição da cor, é necessário conhecer-se o comportamento da luz ao entrar em contacto com o objeto a medir, tendo sido desenvolvido um novo modelo de certificação de filtros em fator de transmissão e placas cerâmicas em fator de reflexão.

Visando a rastreabilidade metrológica dos resultados, foi realizada a calibração do espectrofotómetro, tendo sido desenvolvido um novo modelo de calibração com base no modelo implementado no laboratório.

**Palavras-chave:** Colorimetria, Espectrofotometria, Calibração, Certificação, Transmissão, Reflexão.



## **Abstract**

The color is an important factor to determine the quality of the product and in several occasions is one of the differentiated factors in many industries.

This work was developed in Metrology Department (DMET) of Portuguese Institute for Quality (IPQ). The initial objective was to carry out a study in the field of colorimetry and the implementation of ISO/TS 28037:2010 in calibration model, used in spectrophotometry Laboratory. In Portugal, color quality assurance is provided by calibration of color standards at the National Laboratory of Metrology in IPQ. A new model for certification of calorimetry filters and ceramic plates was developed based on color measurement systems.

To apply the color measurement system it is necessary to know the behavior of light when it comes in contact with the object of the study. It was developed a new model of filter certification in transmission factor and a new model in ceramic plates in reflection factor.

To ensure the metrological traceability of the results, the spectrophotometer calibration and a new calibration model was developed based on the model implemented in the laboratory.

**Keywords:** Colorimetry, Spectrophotometry, Calibration, Certification, Transmission, Reflexion.



## Índice

Dedicatória e agradecimentos .....	I
Resumo.....	III
Abstract .....	V
Índice de Figuras .....	XI
Índice de Tabelas.....	XIII
Abreviaturas, Siglas e Acrónimos .....	XVII
Simbologia .....	XIX
1. Introdução .....	1
1.1. Enquadramento e objetivos do estudo.....	1
1.2. Metodologia .....	1
1.3. Estrutura da dissertação.....	2
2. Introdução à Metrologia.....	5
2.1. Categorias da Metrologia .....	5
2.2. Sistema Português da Qualidade .....	6
2.3. Instituto Português de Qualidade .....	6
2.4. Conceitos importantes segundo a nomenclatura do VIM 2012.....	9
2.5. Incertezas e erros na medição.....	12
2.5.1. Incertezas na medição .....	12
2.5.2. Erros na medição .....	20
3. Espectrofotometria.....	23
3.1. Espectro eletromagnético.....	23
3.2. Comportamento da Luz.....	25
3.3. Espectrofotómetro .....	28
3.3.1. Componentes de um espectrofotómetro .....	29
4. Colorimetria .....	35
4.1. Perceção da cor pelo ser humano .....	36

---

4.2.	Sistemas de medição da cor .....	38
4.3.	Iluminantes .....	41
4.4.	Temperatura de cor correlacionada (CCT).....	42
5.	Introdução ao Estudo de Caso.....	45
5.1.	Equipamentos e condições de trabalho no laboratório .....	45
5.2.	Medição das grandezas fotométricas.....	47
6.	Estudo de Caso.....	49
6.1.	Aplicação e validação do modelo de calibração .....	49
6.1.1.	Registo e tratamento de dados.....	50
6.1.2.	Validação do modelo de calibração.....	67
6.1.3.	Conclusão .....	69
6.2.	Aplicação do modelo de certificação em fator de transmissão .....	69
6.2.1.	Calibração do espectrofotómetro – obtenção das retas de calibração .....	70
6.2.2.	Certificação dos filtros em fator de transmissão .....	71
6.2.3.	Conclusão .....	73
6.3.	Aplicação do modelo de certificação de filtros em colorimetria.....	74
6.3.1.	Calibração do espectrofotómetro – obtenção das retas de calibração .....	75
6.3.2.	Certificação dos filtros em fator de transmissão .....	77
6.3.3.	Certificação dos filtros em colorimetria .....	79
6.3.4.	Validação do modelo.....	85
6.3.5.	Conclusão .....	87
6.4.	Aplicação do modelo de certificação de placas cerâmicas em colorimetria .....	89
6.4.1.	Calibração do espectrofotómetro – obtenção das retas de calibração .....	91
6.4.2.	Certificação dos cerâmicos em fator de reflexão regular .....	95
6.4.3.	Certificação das placas cerâmicas em colorimetria.....	97
6.4.4.	Validação do modelo.....	98
6.4.5.	Conclusão .....	101

---

7. Conclusões e Trabalhos Futuros .....	105
8. Bibliografia .....	107
Anexos.....	111
Anexo A – valores de $x_\lambda, y_\lambda, z_\lambda$ , com um intervalo de 5 nm, para os dois sistemas de medição, CIE 1931 e CIE 1964 [28]. .....	111
Anexo B – Distribuição espectral relativa de Potência para os iluminantes CIE [28] .....	113
Anexo C – Certificados de calibração de filtros padrão de tamanho <i>standard</i> e superior ao <i>standard</i> em fator de transmissão regular [29]–[31]. .....	115
Anexo D – Gráficos dos certificados de calibração dos filtros padrão MEL B1, MEL G2 e MEL Y2 em fator de transmissão regular [32]. .....	117
Anexo E – Certificados de calibração de Placas cerâmicas em Fator de reflexão regular [33]. .....	119



## Índice de Figuras

Figura 2.1 - Organograma atual do IPQ [11].	7
Figura 2.2 - Ilustração de uma distribuição retangular [15].	16
Figura 2.3 - Ilustração de uma distribuição triangular [15].	17
Figura 2.4 - Ilustração de uma distribuição normal ou gaussiana [15].	18
Figura 3.1 - Regiões do espectro eletromagnético [2].	24
Figura 3.2 - Materiais transparentes, translúcidos e opacos, da esquerda para a direita respetivamente [2].	25
Figura 3.3 - Reflexão especular e difusa [19]	26
Figura 3.4 - Processo de transmissão seletiva de luz num filtro.	26
Figura 3.5 - Variação do fator de transmissão em função da absorvância [2]	27
Figura 3.6 - Espectrofotômetro Lambda 950 da Perkin Elmer, utilizado neste trabalho.	28
Figura 3.7 - Decomposição da luz por uma rede de difração [2].	29
Figura 3.8 - Configuração monocromador de rede Czerny-Turner [22].	30
Figura 3.9 - Esquema de um obturador eletromecânico à esquerda, incidência do feixe luminoso à direita [22]	31
Figura 3.10 - Esquema da esfera integrante do Lambda 950 da PerkinElmer [23].	33
Figura 3.11 - Esquema da configuração do Lambda 950 da PerkinElmer para a medição do fator de transmissão.	33
Figura 4.1 - Síntese aditiva de cores	36
Figura 4.2 - Síntese subtrativa de cores.	36
Figura 4.3 - Constituição de um olho do ser humano [27].	37
Figura 4.4 – Estrutura da retina [26]	37
Figura 4.5 - Funções de correspondência das três cores (RGB) para o campo de visão de 2° e para o campo de visão de 10° [24].	38
Figura 4.6 - Diagrama cromático referente ao sistema CIE 1931	41
Figura 4.7 - Distribuição espectral relativa de potência dos iluminantes A, C, D65, F7 [25].	42
Figura 4.8 - Diagrama cromático com a curva “Planckian locus” [25].	43
Figura 5.1 – Termo higrômetro digital 1620 Dewk da Fluke Company.	45
Figura 5.2 - Garrafa de azoto comprimido, espectrofotômetro Cary 5E à esquerda e espectrofotômetro Lambda 950 à direita.	46
Figura 5.3 - Interface gráfica do programa informático UV Winlab da PerkinElmer.	47
Figura 5.4 - Interior da esfera integrante de 150mm.	47

---

Figura 6.1 - Filtros HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93, JG93. ....	50
Figura 6.2 – Filtros AG, AH, AJ, AK, AL, AM.....	70
Figura 6.3 – Filtros MEL B1 à esquerda, MEL G2 no centro, MEL Y2 à direita.....	75
Figura 6.4 - Filtros HS93 Mid Grey à esquerda, HS93 Green no centro, HS93 Cyan à direita..	90
Figura 6.5 – Conjunto de filtros HT93.....	90
Figura 6.6 – Filtro HV93.....	90
Figura 6.7 – Armadilha. ....	91
Figura 6.8 - Amostra de fluoropolímero fabricada pela Labsphere. ....	91

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Unidades de medida símbolos de dimensão das 7 grandezas de base, segundo o Sistema Internacional de Grandezas [13].....	9
Tabela 2.2 – Fator k em função dos graus de liberdade efetivos, para uma distribuição t-student para um grau de confiança de 95 % [16].....	20
Tabela 6.1 - Médias aritméticas e desvios-padrão dos valores medidos para as amostras com 0 % e 100 % de transmissão, no 1º dia de medições.....	51
Tabela 6.2 - Médias aritméticas e desvios-padrão dos valores medidos para os filtros, no 1º dia de medições.....	52
Tabela 6.3 - Médias aritméticas e desvios-padrão dos valores medidos para as amostras com 0 % e 100 % de transmissão, no 2º dia de medições.....	53
Tabela 6.4 - Médias aritméticas e desvios-padrão dos valores medidos para os filtros, no 2º dia de medições.....	53
Tabela 6.5 - Média aritmética dos valores medidos nos 2 dias de medição para cada amostra. .	55
Tabela 6.6 - Valores obtidos para o fator de transmissão dos filtros, para cada comprimento de onda medido.....	55
Tabela 6.7 - Incerteza de reprodutibilidade associada às medições efetuadas para cada amostra. ....	57
Tabela 6.8 - Especificações do espectrofotômetro relativas ao comprimento de onda.....	59
Tabela 6.9 - Especificações do espectrofotômetro relativas à exatidão fotométrica.....	60
Tabela 6.10 - Especificações do espectrofotômetro relativas à não linearidade dos detetores para a região UV e Visível do espectro eletromagnético.....	60
Tabela 6.11 - Especificações do espectrofotômetro relativas à não linearidade dos detetores para a região Nir do espectro eletromagnético.....	60
Tabela 6.12 - Especificações do espectrofotômetro relativas à reprodutibilidade fotométrica.....	61
Tabela 6.13 - Especificações do espectrofotômetro relativas ao ruído fotométrico para a região UV e Visível do espectro eletromagnético.....	61
Tabela 6.14 - Especificações do espectrofotômetro relativas ao ruído fotométrico para a região Nir do espectro eletromagnético.....	62
Tabela 6.15 - Especificações do espectrofotômetro relativas à luz parasita.....	62
Tabela 6.16 - Incertezas obtidas pelo método do tipo B para cada amostra.....	63
Tabela 6.17 - Incertezas resultantes obtidas para cada amostra medida.....	64

---

Tabela 6.18 - Valores obtidos para os fatores de transmissão dos filtros e respectivas incertezas com um fator de expansão $k=2$ .....	65
Tabela 6.19 - Constantes obtidas para a construção das retas de calibração, incertezas associadas e covariância.....	66
Tabela 6.20 - Fator de transmissão corrigido, fator de transmissão certificado e valor do erro relativo em percentagem, para cada filtro em cada comprimento de onda medido. ....	68
Tabela 6.21 - Valores obtidos para o fator de transmissão de cada filtro em função do comprimento de onda e respectivas incertezas com um fator de expansão $k=2$ . ....	70
Tabela 6.22 - Constantes obtidas para a construção das retas de calibração, incertezas associadas e covariância.....	71
Tabela 6.23 - Valores obtidos para os fatores de transmissão dos filtros e respectivas incertezas com um fator de expansão $k=2$ .....	72
Tabela 6.24 - Valores obtidos para os fatores de transmissão corrigidos e respectivas incertezas com um fator de expansão $k=2$ .....	73
Tabela 6.25 - Valores obtidos e valores certificados pelo NPL para o fator de transmissão de cada filtro em função do comprimento de onda e respectivas incertezas com um fator de expansão $k=2$ .....	75
Tabela 6.26 - Constantes obtidas para a construção das retas de calibração, incertezas associadas e covariância.....	77
Tabela 6.27 - Valores obtidos para os fatores de transmissão dos filtros e respectivas incertezas com um fator de expansão $k=2$ .....	78
Tabela 6.28 - Valores obtidos para os fatores de transmissão corrigidos e respectivas incertezas com um fator de expansão $k=2$ .....	79
Tabela 6.29 - Incertezas obtidas para $u\Delta$ , valores tristímulos obtidos para cada iluminante e valores padronizados pela CIE.....	82
Tabela 6.30 - Valores tristímulos obtidos para cada filtro e respectivas incertezas com um fator de expansão $k=2$ . ....	82
Tabela 6.31 - Valores das coordenadas cromáticas obtidos para cada filtro e respectivas incertezas com um fator de expansão $k=2$ .....	84
Tabela 6.32 - Valores obtidos e certificados, dos fatores de transmissão regular para os filtros e valores obtidos para os erros relativos. ....	85
Tabela 6.33 – Valores certificados das coordenadas cromáticas relativas aos filtros, incertezas expandidas associadas e valores obtidos para os erros relativos e normalizados, no sistema de medição CIE 1931.....	87

---

Tabela 6.34 - Valores certificados da amostra com um fator de reflexão próximo de 100 % e incerteza associada, para cada comprimento de onda. ....	94
Tabela 6.35 - Valores dos fatores de reflexão e respectivas incertezas com $k=2$ , obtidos e certificados pelo NPL, para 3 das 9 placas cerâmicas medidas. ....	94
Tabela 6.36 - Constantes obtidas para a construção das retas de calibração, incertezas associadas e covariância.....	95
Tabela 6.37 - Valores obtidos para os fatores de reflexão e respectivas incertezas com $k=2$ .....	96
Tabela 6.38 - Valores obtidos para os fatores de reflexão corrigidos respectivas incertezas com $k=2$ .....	97
Tabela 6.39 - Valores das coordenadas cromáticas obtidos para cada placa cerâmica e respectivas incertezas com $k=2$ .....	98
Tabela 6.40 - Fator de reflexão corrigido, fator de reflexão certificado e o valor do erro relativo em percentagem, para cada uma das 3 placas cerâmicas em cada comprimento de onda medido. ....	99
Tabela 6.41 - Valores certificados pelo NPL dos fatores de reflexão regular, incertezas expandidas associadas e valores obtidos para os erros relativos e normalizados.....	100
Tabela 6.42 - Valores certificados das coordenadas cromáticas relativas às placas cerâmicas e valores obtidos para os erros relativos e normalizados. ....	101



## Abreviaturas, Siglas e Acrónimos

BIPM – Bureau Internacional dos pesos e medidas.

CEI – Concelho Europeu de Investigação.

CEN – Comité Europeu de Normalização.

CIE – Comissão Internacional de Iluminação.

DMET – Departamento de Metrologia.

GUM – Guia para a expressão de incerteza de medição.

IEC – Comissão Eletrotécnica Internacional.

IFCC – Federação Internacional de Química Clínica e Medicina Laboratorial.

IPQ – Instituto Português de Qualidade.

ISO – Organização Internacional de Normalização.

ISQ – Instituto de Soldadura e Qualidade.

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada.

LE – Laboratório de Espectrofotometria.

LFR – Laboratório de Fotometria, Radiometria e Radiofrequências.

MRC – Materiais de referência certificados.

NIR – Radiação Infravermelha próxima.

NPL - *National Physical Laboratory*.

OIML – Organização internacional de Metrologia Legal.

SNGQ – Sistema Nacional de Gestão de Qualidade.

SPQ – Sistema Português de Qualidade.

UV – Radiação Ultravioleta.

VIM – Vocabulário Internacional de Metrologia.

Vis – Radiação visível.

SBW – *Spectral Band Width*.



## Simbologia

$Y$  – mensuranda.

$X_i$  –  $N$  grandeza de entrada, da qual a mensuranda depende.

$y$  – resultado da medição.

$x_i$  – estimativa da  $N$  grandeza de entrada.

$u(x_i)$  – incerteza associada à estimativa da grandeza de entrada  $X_i$ .

$s(\bar{X}_i)$  – desvio-padrão experimental da média da grandeza de entrada  $X_i$ .

$X_{i,k}$  – observação independente  $K$  da grandeza de entrada  $X_i$ .

$\bar{X}_i$  – média aritmética das  $n$  observações da grandeza de entrada  $X_i$ .

$s^2(X_i)$  – variância experimental das  $n$  observações da grandeza de entrada  $X_i$ .

$s^2(\bar{X}_i)$  – variância experimental da média aritmética das  $n$  observações da grandeza de entrada  $X_i$ .

$u_c(y)$  – Incerteza combinada da estimativa da mensuranda  $Y$ .

$U$  – Incerteza expandida combinada da estimativa da mensuranda  $Y$ .

$k$  – Fator de expansão.

$\nu_{ef}$  – número de graus de liberdade efetivos da estimativa de saída  $y$ .

$u_i(y)$  – contribuições para a incerteza-padrão da estimativa de saída  $y$ , resultantes das incertezas-padrão das estimativas de entrada  $x_i$ , assumidas estatística e mutuamente independentes.

$\nu_i$  – número de graus de liberdade efetivos do componente de incerteza-padrão  $u_i(y)$ .

$V_M$  – valor medido.

$V_R$  – valor de referência.

$Z$  – fator de desempenho.

$x_{lab}$  – valor obtido no laboratório.

$x_v$  – valor considerado verdadeiro, certificado pelo MRC.

$S$  – unidade de desvio, podendo ser a incerteza do MRC.

$E_n$  – erro normalizado.

$u_{lab}$  – Incerteza associada a  $x_{lab}$ .

$u_v$  – Incerteza associada a  $x_v$ .

$\phi_r$  – fluxo de luz refletido pela amostra a medir.

$\phi_i$  – fluxo de luz incidente na amostra a medir.

$R$  – Fator de reflexão.

$T$  – fator de Transmissão.

$\phi_t$  – fluxo de luz transmitido pela amostra a medir.

$A$  – Absorvância.

$n$  – ângulo do fluxo incidente.

$\theta$  – índice de refração do material onde a luz circulava.

$n'$  – ângulo do fluxo refratado.

$\theta'$  – índice de refração do material onde a luz incidiu.

$X, Y, Z$  – valores tristímulos.

$\phi_\lambda(\lambda)$  – função da distribuição espectral do estímulo da cor.

$\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$  – funções de correspondência das três cores, vermelho ( $\bar{x}$ ), verde ( $\bar{y}$ ) e azul ( $\bar{z}$ ), mudando consoante o campo de visão.

$\lambda$  – Comprimento de onda.

$\Delta\lambda$  – intervalo de medição do comprimento de onda.

$\phi(\lambda)$  – estímulo de cor relativo.

$R(\lambda)$  – fator de reflexão do objeto.

$T(\lambda)$  – fator de transmissão do objeto.

$S(\lambda)$  – distribuição espectral relativa de potência do iluminante ou da fonte luminosa.

$x, y, z$  – coordenadas cromáticas.

$u'_p, v'_p$  - coordenadas cromáticas da fonte luminosa em teste.

$u'_t, v'_t$  - coordenadas cromáticas do corpo negro a irradiar à temperatura obtida para a fonte luminosa em teste.

$M_{e,\lambda}(\lambda, T)$  – potência emitida a uma temperatura  $T$ , a um comprimento de onda  $\lambda$ , sendo a unidade de medida  $W/m^3$ .

$c$  – velocidade da luz no vácuo.

$h$  – constante de Planck.

$k$  – constante de Boltzmann.

$T'_{0,1}(\lambda), T'_{0,2}(\lambda)$  – fator de transmissão de 0 % medido no início e no fim da sequência, tendo sido utilizada uma amostra opaca e negra.

$T'_{100,1}(\lambda), T'_{100,2}(\lambda)$  - fator de transmissão de 100 % medido no início e no fim da sequência, não tendo sido utilizada nenhuma amostra.

$T'_f(\lambda)$  - fator de transmissão medido, para cada filtro.

$T_{0,1}(\lambda), T_{0,2}(\lambda)$  – média aritmética dos valores medidos para a amostra com 0 % de transmissão, no início e no fim da sequência de medições, respetivamente.

$T_{100,1}(\lambda), T_{100,2}(\lambda)$  – média aritmética dos valores medidos para a amostra com 100 % de transmissão, no início e no fim da sequência de medições, respetivamente.

$s1(\lambda)$  – desvio-padrão obtido para os valores medidos no início da sequência de medições.

$s2(\lambda)$  – desvio-padrão obtido para os valores medidos no fim da sequência de medições.

$sm(\lambda)$  – desvio-padrão do dia de medições, sendo a média de  $s1(\lambda)$  e  $s2(\lambda)$ .

$T_f^*(\lambda)$  – média aritmética dos valores medidos para cada filtro.

$s(\lambda)$  – desvio-padrão obtido para os valores medidos para cada filtro.

$n$  – número de medições em cada dia de medição.

$S_{Mi}$  – desvio-padrão dos valores médios obtidos nos diferentes dias de medição.

$S_{ri}$  – média dos desvios-padrão obtidos nos diferentes dias de medição.

$T_{a,1}^*$  – média aritmética das medições feitas no 1º dia de medições, para cada amostra.

$T_{a,2}^*$  – média aritmética das medições feitas no 2º dia de medições, para cada amostra.

$s(T_{a,1}^*)$  – desvio-padrão dos valores obtidos no 1º dia de medições, para cada amostra.

$s(T_{a,2}^*)$  – desvio-padrão dos valores obtidos no 2º dia de medições, para cada amostra.

$u(T)$  – incerteza em função do fator de transmissão.

$u(A)$  – incerteza em função da absorvância.

$u_\lambda$  – incerteza associada ao comprimento de onda.

$u_{\text{ex. fot.}}$  – incerteza associada à exatidão fotométrica.

$u_{\text{n. lin.}}$  – incerteza associada à não linearidade dos detetores.

$u_{\text{rep.fot.}}$  – incerteza associada à reprodutibilidade fotométrica.

$u_{\text{ruído fot.}}$  – incerteza associada ao ruído fotométrico.

$u_{\text{niv.fot.}}$  – incerteza associada ao nivelamento fotométrico.

$u_{\text{res.}}$  – incerteza associada à resolução.

$u_{\text{exat.}}$  – incerteza associada à exatidão.

$u_{\text{rep.}}$  – incerteza associada à reprodutibilidade.

$u_A(T_a)$  – incertezas calculadas pelo método do tipo A, para uma amostra medida em fator de transmissão.

$u_B(T_a)$  – incertezas calculadas pelo método do tipo B, para uma amostra medida em fator de transmissão.

$u_{T_f(\lambda)}$  – incerteza associada ao fator de transmissão, obtido para cada filtro.

$T_0(\lambda)$  – média aritmética dos 2 dias de medição, das amostras correspondentes a 0 % T.

$T_{100}(\lambda)$  – média aritmética dos 2 dias de medição, das amostras correspondentes a 100 % T.

$u_{T_f^*}$  - incertezas associadas aos valores de  $T_f^*$ , para cada comprimento de onda.

$u_{T_{100}}$  – incertezas associadas aos valores de  $T_{100}$ , para cada comprimento de onda.

$u_{T_0}$  – incertezas associadas aos valores de  $T_0$  para cada comprimento de onda.

$T_C$  – fator de transmissão corrigido, corresponde ao valor que se obtém com a aplicação da reta de calibração;

$u_{T_C}$  – incerteza associada a  $T_C$ ;

$a$  – ordenada na origem da reta de calibração;

$b$  – declive da reta de calibração;

$T_f$  – fator de transmissão obtido depois do tratamento de dados, valor que é corrigido com a implementação da reta de calibração.

$b(\lambda)$  – declive da reta de calibração, em função do comprimento de onda;

$a(\lambda)$  – ordenada na origem da reta de calibração, em função do comprimento de onda.

$u_b(\lambda)$  – incerteza associada ao declive da reta de calibração, em função do comprimento de onda;

$u_a(\lambda)$  – incerteza associada à ordenada na origem da reta de calibração, em função do comprimento de onda.

$cov_{a,b}(\lambda)$  – dependência linear entre o declive e a ordenada na origem da reta de calibração.

$T_{NPL}$  – fator de transmissão certificado pelo NPL.

$u_{NPL}$  – incerteza associada a  $T_{NPL}$ .

$S(\lambda)$  – distribuição espectral relativa de potência do iluminante utilizado na certificação.

$u_\Delta$  – incerteza associada à utilização de um passo de comprimento de onda de 10 nm no somatório e não de 5 nm como é sugerido pela CIE.

$T_{Hoff}$  – fator de transmissão certificado pela *Hoffman Engineering Corporation*.

$u_{T_{Hoff}}$  – incerteza associada a  $T_{Hoff}$ .

$R'_{0_1}, R'_{0_2}$  – fator de reflexão de 0 % medido no início e no fim da sequência.

$R'_{ref_1}, R'_{ref_2}$  – fator de reflexão próximo de 100 % medido no início e no fim da sequência.

$R'_c$  – fator de reflexão medido, para cada placa cerâmica.

$R_0(\lambda)$  – média aritmética dos 2 dias de medição, das medições da amostra correspondente a 0 %T.

$R_{ref}(\lambda)$  – média aritmética dos 2 dias de medição, das medições da amostra certificada com um fator de reflexão próximo de 100 %.

$R_c^*(\lambda)$  – média aritmética dos 2 dias de medição, das medições das placas cerâmicas que se pretenderam medir.

$\rho'(\lambda)$  – valor certificado da amostra com um fator de reflexão próximo de 100 %.

$u_{R_c^*}$  – incertezas associadas aos valores de  $R_c^*$ .

$u_{R_{ref}}$  – incertezas associadas aos valores de  $R_{ref}$ .

$u_{R_0}$  – incertezas associadas aos valores de  $R_0$ .

$R_C$  – fator de reflexão obtido depois do tratamento de dados, valor que é corrigido com a implementação da reta de calibração.

$R_C$  – fator de reflexão corrigido, corresponde ao valor que se obtém com a aplicação da reta de calibração.

$u_{R_C}$  – incerteza associada a  $R_C$ .

$R_{NPL}$  – fator de reflexão certificado pelo NPL.

$u_{R_C}$  – incerteza associada a  $R_C$ .

$u_{R_{NPL}}$  – incerteza associada a  $R_{NPL}$ .



## 1. Introdução

### 1.1. Enquadramento e objetivos do estudo

O presente trabalho foi desenvolvido no Departamento de Metrologia (DMET) do IPQ, mais concretamente no Laboratório de Espectrofotometria (LE), que faz parte do Laboratório de Fotometria, Radiometria e Radiofrequências (LFR).

O laboratório de Espectrofotometria presta serviços de calibração à indústria e a outros laboratórios de metrologia Nacional, disponibilizando serviços de calibração de espectrofotómetros e de certificação de padrões de fatores de transmissão ou de reflexão.

Inicialmente os objetivos propostos foram:

- Ambientação à metrologia, às práticas de laboratório e ao tratamento de dados na área da espectrofotometria;
- Melhoria do modelo de calibração, com a implementação da norma ISO/TS 28037:2010 na construção das retas de calibração;
- Certificação de amostras existentes no laboratório, bem como de um conjunto de filtros que fazia parte de uma comparação interlaboratorial;
- Realização de um estudo no âmbito da colorimetria, relacionado com a espectrofotometria.

### 1.2. Metodologia

Com base nos objetivos propostos para a realização deste trabalho, foram desenvolvidos novos modelos de calibração, certificação de filtros em fator de transmissão regular, certificação de placas cerâmicas em fator de reflexão regular e certificação em colorimetria.

O processo de medição utilizado, foi o implementado no laboratório de espectrofotometria, sendo os modelos desenvolvidos neste trabalho, modelos de tratamento de dados.

Para a validação do modelo de calibração foram efetuadas calibrações do espectrofotómetro em fator de transmissão e em fator de reflexão. Em fator de transmissão foram utilizados dois conjuntos de filtros, um de amostras de tamanho *standard* (33 mm × 10 mm) e outro de amostras de tamanho maior que o *standard* (50 mm × 50 mm), em fator de reflexão foi utilizado um conjunto de placas cerâmicas.

Como o LFR possui rastreabilidade com o Laboratório Primário de Espectrofotometria do Instituto Nacional de Metrologia do Reino Unido, o *National Physical Laboratory* (NPL), todas as amostras utilizadas na calibração do espectrofotômetro foram certificadas pelo NPL.

Obtidas as retas de calibração, com a aplicação do modelo desenvolvido no âmbito deste trabalho, procedeu-se à certificação de dois conjuntos de filtros em fator de transmissão e de um conjunto de placas cerâmicas em fator de reflexão, onde os valores obtidos na medição foram corrigidos com a aplicação do modelo de certificação desenvolvido, tendo sido aplicadas as retas de calibração e calculadas as incertezas associadas.

Para a certificação em colorimetria, são necessários os fatores de transmissão ou de reflexão, na região do visível do espectro eletromagnético. Assim sendo, procedeu-se à certificação na região do visível, de um dos conjuntos de filtros em fator de transmissão e do conjunto de placas cerâmicas em fator de reflexão. Obtidos esses valores, o conjunto de filtros e de placas cerâmicas foi certificado em colorimetria, através do modelo desenvolvido.

O modelo de certificação em colorimetria teve como base os sistemas de medição de cor CIE 1931 e CIE1964, onde a cor é medida através da obtenção das coordenadas cromáticas.

### **1.3. Estrutura da dissertação**

A presente dissertação encontra-se dividida em sete capítulos principais, divididos em subcapítulos e quando necessário seccionados. De seguida, encontra-se uma pequena explicação de cada um dos principais capítulos.

No capítulo 1, denominado “Introdução”, são referidos os motivos da realização da dissertação, os objetivos iniciais propostos e a metodologia de trabalho utilizada.

No capítulo 2, denominado “Introdução à Metrologia”, é feita uma pequena introdução à metrologia, onde são descritas as várias categorias em que se divide e abordadas várias definições segundo o Vocabulário Internacional de Metrologia, VIM2012. Neste capítulo também é feita referência ao Sistema Português de Qualidade e é descrito o processo de avaliação e determinação das incertezas segundo o Guia para a expressão de incerteza de medição, GUM, bem como o processo de avaliação de uma metodologia.

No capítulo 3, denominado “Espectrofotometria”, é feita uma pequena introdução a este método de medição, onde são dados a conhecer os seus fundamentos, são descritas algumas das suas aplicações e são referidos os instrumentos utilizados. Dentro dos fundamentos da espectrofotometria encontra-se uma parte da teoria da luz ou radiação eletromagnética.

No capítulo 4, denominado “Colorimetria”, são explicados os fundamentos da teoria da cor, os dois sistemas de medição de cor mais utilizados, as fontes de iluminação padronizadas e a percepção da cor pelo ser humano.

No capítulo 5, denominado “Introdução ao Estudo de Caso”, são descritos os equipamentos utilizados e as condições de trabalho do laboratório, bem como todo o processo utilizado no laboratório para a medição de grandezas fotométricas.

No capítulo 6, denominado “Estudo de Caso”, são aplicados todos os modelos desenvolvidos no âmbito deste trabalho, sendo demonstrado todo o procedimento envolvido e procedendo-se à respectiva validação.

No capítulo 7, denominado “Conclusões e Trabalhos Futuros”, são apresentadas as principais conclusões do estudo realizado e propostas para trabalhos futuros.



## 2. Introdução à Metrologia

A metrologia é a ciência da medição e as suas aplicações, compreendendo todos os aspetos teóricos e práticos de todas as medições realizadas nos mais diversos setores, independentemente da sua incerteza ou domínio de aplicação [1].

Enquanto ciência da medição, a metrologia fornece o material fiável ao sistema de medições, sendo essencial nos setores da economia, da saúde, da segurança e do ambiente, constituindo uma infraestrutura tecnológica essencial nas sociedades modernas. Dentro da área da engenharia mecânica, encontra-se muito presente nos diversos processos de produção, desde a aferição de grandezas físicas, com o uso de instrumentos de medição, até à realização de ensaios destrutivos e não-destrutivos, de modo a garantir a qualidade dos produtos e serviços [2], [3].

### 2.1. Categorias da Metrologia

A metrologia encontra-se dividida em 3 categorias: metrologia científica (ou fundamental), metrologia aplicada (ou industrial) e metrologia legal. Assim sendo, a metrologia pode ser descrita como metrologia científica, complementada pela metrologia aplicada e legal, requerendo bases científicas e rastreabilidade metrológica [4], [5].

**Metrologia científica** – Trata da realização dos padrões das unidades de medida e das constantes físicas fundamentais, recorrendo à ciência, desenvolvendo, mantendo e conservando os padrões de referência. De modo a garantir a fiabilidade dos valores obtidos, baseia-se na comparação interlaboratorial entre os vários laboratórios primários [5].

**Metrologia Aplicada** – Tem como objetivo o apoio das atividades de controlo de processos e produtos, assegurando a sua qualidade metrológica e a gestão dos meios de medição utilizados. Baseia-se numa cadeia de padrões primários e rastreáveis, existentes em laboratórios e empresas certificadas [5], [6].

**Metrologia Legal** – Prática e processo que consiste em aplicar à metrologia uma estrutura legislativa e regulamentar e zelar pelo seu cumprimento. A metrologia legal inclui o estabelecimento de requisitos legais, o controlo e a avaliação da conformidade dos produtos e das atividades regulamentados, a vigilância dos produtos e das atividades regulamentados e a definição da infraestrutura necessária para garantir a rastreabilidade das medições e dos instrumentos de medição regulamentados [7].

## 2.2. Sistema Português da Qualidade

O Sistema Nacional de Gestão de Qualidade (SNGQ) foi instituído em 1983, tendo sido substituído pelo Sistema Português de Qualidade (SPQ) em 1993 [8].

O Sistema Português da Qualidade (SPQ) é o conjunto integrado de entidades e organizações interrelacionadas e interatuantes que, seguindo princípios, regras e procedimentos aceites internacionalmente, congrega esforços para a dinamização da qualidade em Portugal e assegura a coordenação dos três subsistemas – da normalização, da qualificação e da metrologia – com vista ao desenvolvimento sustentado do País e ao aumento da qualidade de vida da sociedade em geral.

No subsistema de Normalização é onde se enquadram as atividades relacionadas com a elaboração de documentos de carácter normativo.

No subsistema de qualificação é onde se enquadram as atividades de reconhecimento de competências e de avaliação de conformidade, procedendo-se à acreditação e certificação.

No subsistema de metrologia é onde se “garante o rigor e a exatidão das medições realizadas, assegurando a sua comparabilidade e rastreabilidade”, sendo também, onde se dá a “realização, manutenção e desenvolvimento dos padrões das unidades de medida.” [9].

## 2.3. Instituto Português de Qualidade

O IPQ foi criado em 1986 através do Decreto-Lei nº 183/86, de 12 de julho, encontrando-se sediado na Caparica, no Concelho de Almada [8].

Ao longo dos anos e depois da passagem por vários enquadramentos legais, o IPQ viu acrescidas as suas atribuições e responsabilidades ao nível da promoção institucional da qualidade em Portugal. Assim sendo, assumindo-se como um agente privilegiado de mudança no país, ao nível da economia interna e da competitividade internacional, compete-lhe criar e disponibilizar a infraestrutura indispensável para potenciar a prática de melhores processos e métodos de gestão pela qualidade, gerir e coordenar o Sistema Português da Qualidade (SPQ), ser o Organismo Nacional de Normalização e a Instituição Nacional de Metrologia.

Tem como Visão:

“Afirmar o SPQ como suporte ao desenvolvimento da Qualidade em todos os setores de atividade, em Portugal, contribuindo para o incremento da produtividade e da competitividade nacionais, para a melhoria da Qualidade de Vida dos/as cidadãos/ãs e para uma cultura da Qualidade.” [10].

Tem como Missão:

“Desenvolver políticas, disponibilizar infraestruturas e metodologias, facilitadoras da afirmação da especificidade e da competitividade do tecido socioeconómico nacional, num contexto de globalização, através dos subsistemas da Normalização, da Metrologia e da Qualificação e da participação integrada da sociedade no desenvolvimento harmonioso do SPQ.” [10].

Na figura 2.1 encontra-se esquematizada a organização interna do IPQ.

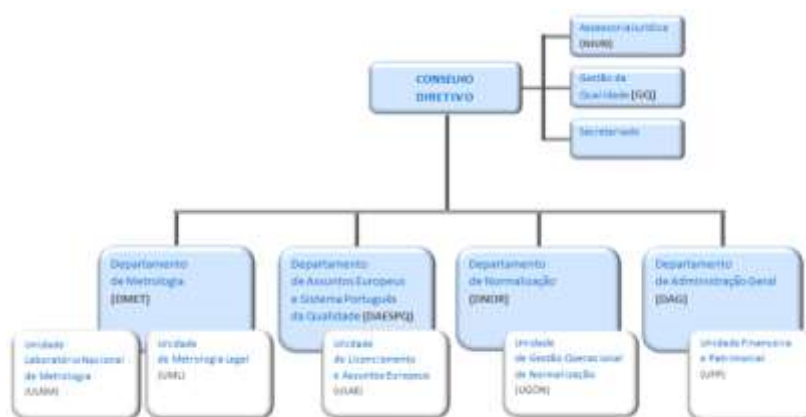


Figura 2.1 - Organograma atual do IPQ [11].

Enquanto Instituição Nacional de Metrologia, o IPQ tem de garantir o rigor e a exatidão das medições realizadas, assegurando a sua comparabilidade e rastreabilidade, a nível nacional e internacional, bem como a realização, manutenção e desenvolvimento dos padrões das unidades de medida [11].

O IPQ enquanto Laboratório Nacional de Metrologia compreende o Laboratório de Aceleração e Vibrações, o Laboratório de Comprimento, o Laboratório de Eletricidade, o Laboratório de Massa e Grandezas Derivadas, o Laboratório de Propriedade de Líquidos, O laboratório de Quantidade de Matéria, o Laboratório de Temperatura, o Laboratório de Tempo e Frequência, o Laboratório de Volume e o Laboratório de Fotometria, Radiometria e Radiofrequências (LFR).

A nível internacional, o IPQ é ainda responsável pela representação de Portugal em várias organizações internacionais relacionadas com a metrologia, tais como [11]:

- CEN (Comité Europeu de Normalização)
- IEC (Comissão Eletrotécnica Internacional)
- BIPM (Bureau Internacional dos pesos e medidas)
- OIML (Organização internacional de Metrologia Legal)
- ISO (Organização Internacional de Normalização)

**Laboratório de Fotometria, Radiometria e Radiofrequências (LFR)**

O LFR encontra-se dividido em 4 laboratórios principais: laboratório de fotometria, laboratório de espectrofotometria, laboratório de refratometria e o laboratório de cinemometria [12].

Relativamente ao domínio da Fotometria e Radiometria, o laboratório tem como responsabilidade o desenvolvimento dos padrões metrológicos nacionais de Fotometria, incumbindo-lhe a manutenção do padrão nacional da candela, calibrações, participação e coordenação de comparações interlaboratoriais, bem como o apoio necessário à metrologia legal

No domínio da Refratometria, o laboratório possui a responsabilidade do desenvolvimento de padrões nacionais do índice de refração, incumbindo-lhe calibrações de refratômetros para fase líquida, certificações de soluções padrão de refratômetros e ensaios de controlo metrológico dos refratômetros.

No domínio das Radiofrequências, o laboratório efetua os ensaios de controlo metrológico dos cinemómetros utilizados para a fiscalização dos limites de velocidade rodoviária, bem como a calibração dos cinemómetros utilizados como instrumentos de medição de velocidade de veículos rodoviários, maioritariamente recetores GPS [12].

**Laboratório de Espectrofotometria**

O laboratório de Espectrofotometria presta serviços de calibração à indústria e a outros laboratórios de metrologia Nacional, disponibilizando serviços de calibração de espectrofotómetros e de certificação de padrões de fatores de transmissão ou de reflexão [12].

A nível de equipamentos de medição possui 2 espectrofotómetros, o modelo Lambda 950 da marca PerkinElmer, que permite a medição de fatores de transmissão e de reflexão regular e um secundário, o modelo Cary 5E da marca Varian, que só permite obter fatores de transmissão regular. Ambos os espectrofotómetros fazem uma análise na zona UV/Visível e NIR do espectro eletromagnético.

O método utilizado pelo laboratório consiste na obtenção dos valores dos fatores de transmissão/ reflexão regular de amostras, através da aplicação de uma reta de calibração nos valores medidos pelo espectrofotómetro. Essa reta de calibração é obtida através da comparação dos valores de fatores de transmissão/ reflexão regular medidos pelo espectrofotómetro em calibração, com valores de certificados de amostras de referência.

## 2.4. Conceitos importantes segundo a nomenclatura do VIM 2012

### Grandeza, grandeza de base, Natureza de uma grandeza, dimensão de uma grandeza e unidade de medida:

A Grandeza é a propriedade de um fenómeno, de um corpo ou de uma substância, que pode ser expressa quantitativamente sob a forma de um número e de uma referência [13].

Grandeza de base é a grandeza de um subconjunto escolhido, por convenção, de um dado sistema de grandezas, no qual nenhuma grandeza do subconjunto possa ser expressa em função das outras.

A Grandeza derivada é uma grandeza, num sistema de grandezas, definida em função das grandezas de base desse sistema.

A Natureza de uma grandeza é o aspeto comum a grandezas mutuamente comparáveis.

A Dimensão de uma grandeza é a expressão da dependência de uma grandeza em relação às grandezas de base dum sistema de grandezas, na forma de um produto de potências de fatores correspondentes às grandezas de base, omitindo-se qualquer fator numérico [13].

A Unidade de medida é a grandeza escalar real, definida e adotada por convenção. com a qual qualquer outra grandeza da mesma natureza pode ser comparada para expressar, na forma dum número, a razão entre as duas grandezas.

Na tabela 2.1 encontram-se as unidades de medida e os símbolos de dimensão das sete grandezas de base, segundo o Sistema Internacional de Grandezas (ISQ).

Tabela 2.1 - Unidades de medida símbolos de dimensão das 7 grandezas de base, segundo o Sistema Internacional de Grandezas [13].

Grandeza de base	Símbolo de dimensão	Símbolo da unidade de medida (SI)
Comprimento	L	m (metro)
Massa	M	kg (quilograma)
Tempo	T	s (segundo)
Corrente elétrica	I	A (Ampere)
Temperatura termodinâmica	Θ	K (kelvin)
Quantidade de matéria	N	mol (mole)
Intensidade luminosa	J	cd (candela)

A dimensão de uma grandeza Q é representada por  $\text{dim}(Q) = L^\alpha \cdot M^\beta \cdot T^\gamma \cdot I^\delta \cdot \Theta^\epsilon \cdot N^\xi \cdot J^\eta$ , como exemplo, a dimensão da grandeza força, F, é representada pela equação 2.1.

$$\text{Dim}(F) = L \cdot M \cdot T^{-2} \quad (2.1)$$

onde, o comprimento, a massa e o tempo são as grandezas de base e o N (Newton) é a unidade de medida.

### **Medição**

Processo de obtenção experimental de um ou mais valores que podem ser, razoavelmente, atribuídos a uma grandeza. Não se aplica a propriedades qualitativas, implica a comparação de grandezas ou a contagem de entidades e pressupõe uma descrição da grandeza que seja compatível com o uso pretendido de um resultado de medição, segundo um procedimento de medição e com um sistema de medição calibrado que opera de acordo com o procedimento de medição especificado, incluindo as condições de medição [13].

### **Calibração**

Operação que estabelece, sob condições especificadas, num primeiro passo, uma relação entre os valores e as incertezas de medição, fornecidos por padrões e as indicações correspondentes com as incertezas associadas; num segundo passo, utiliza esta informação para estabelecer uma relação visando a obtenção de um resultado de medição a partir de uma indicação. Pode ser expressa por meio de uma declaração, uma função de calibração, um diagrama de calibração, uma curva de calibração ou uma tabela de calibração. Em alguns casos, pode consistir numa correção aditiva ou multiplicativa da indicação com uma incerteza de medição associada.

Alguns equipamentos, antes da sua utilização, efetuam um ajuste do sistema, sendo usualmente denominado de “auto-calibração”, não devendo ser confundido com a operação calibração [13].

### **Condição de repetibilidade de medição:**

Condição de medição que se prende com a fidelidade ou precisão de medição conforme um conjunto de condições de repetibilidade, incluindo o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo

local, assim como medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares durante um curto período de tempo [13].

#### **Condição de reprodutibilidade de medição:**

Condição de medição que se prende com a fidelidade ou precisão de medição conforme um conjunto de condições de reprodutibilidade, incluindo diferentes locais, diferentes operadores, diferentes sistemas de medições e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares [13].

#### **Rastreabilidade metrológica**

Propriedade de um resultado de medição pela qual tal resultado pode ser relacionado a uma referência através de uma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição [13].

#### **Padrão de medição**

Realização da definição de uma dada grandeza, com um valor determinado e uma incerteza de medição associada, utilizada como referência. Serve frequentemente de referência na obtenção de valores medidos e incertezas de medição associadas para outras grandezas da mesma natureza, estabelecendo assim uma rastreabilidade metrológica através da calibração de outros padrões de medição, instrumentos de medição ou sistemas de medição.

Os padrões de medição podem ser reconhecidos por uma entidade nacional para servir dentro dum estado ou economia, ou por signatários dum acordo internacional, tendo como propósito a sua utilização mundial.

#### **Exatidão de medição**

Grau de concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro duma mensuranda, não lhe sendo atribuído um valor numérico. Uma medição diz-se mais exata quando fornece um erro de medição menor [13].

#### **Precisão ou fidelidade de medição**

Grau de concordância entre indicações ou valores medidos, obtidos por medições repetidas, no mesmo objeto ou em objetos similares, sob condições especificadas. É geralmente expressa

numericamente através de características tais como a dispersão, o desvio-padrão, a variância ou o coeficiente de variação, sob condições de medições especificadas [13].

## 2.5. Incertezas e erros na medição

O resultado da medição de uma grandeza física deve ser sempre indicado juntamente com alguma indicação quantitativa da qualidade do resultado, de forma a que seja possível avaliar a sua confiabilidade. Sem essa indicação, os resultados não podem ser comparados, dado que a qualidade da medição pode ser estimada através da incerteza associada [14], [15].

O conceito de incerteza como atributo quantificável é relativamente novo na história da medição, embora erro e análise de erro tenham sido uma parte da prática da ciência da medição ou metrologia. Quando todos os componentes de erro conhecidos ou presumidos são avaliados e todas as correções adequadas são aplicadas, ainda continua a permanecer uma incerteza sobre quão correto é o resultado da medição declarado.

A mensuranda é uma grandeza física bem definida que se pretende medir, e a incerteza de medição é o parâmetro que caracteriza os valores que lhe são atribuídos.

O conceito de “erro de medição” pode ser utilizado quando existe um único valor de referência, ocorrendo se uma calibração for realizada por meio dum padrão com um valor medido, cuja incerteza de medição é desprezável, ou se um valor convencional for fornecido. Caso se suponha que a mensuranda é representada por um único valor verdadeiro ou por um conjunto de valores verdadeiros de amplitude desprezável, o erro de medição é desconhecido [13].

De modo a que as medições realizadas em diferentes países pudessem ser facilmente comparadas, foi publicado por sete organizações internacionais de ciência (BIPM, CEI, IFCC, ISQ, IUPAC e OIML), o Guia para a Expressão da Incerteza na Medição (GUM), contemplando um método que possibilita expressar e avaliar a incerteza dum resultado de medição.

No subcapítulo 2.4.1, é descrito o método para a obtenção da incerteza na medição, com base nas versões do GUM publicadas em 2008 e 2012.

### 2.5.1. Incertezas na medição

Normalmente, não existe a possibilidade de executar a medição da mensuranda de forma direta, havendo a necessidade de ser determinada a partir de um certo número de grandezas. Assim sendo, exprime-se em termos matemáticos a dependência da mensuranda  $Y$  em relação às grandezas de entrada  $X_i (i = 1, 2, \dots, N)$  de acordo com a seguinte relação funcional [14], [15]:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_i) \quad (2.2)$$

onde,

$Y$  – representa a mensuranda;

$X_1, X_2, \dots, X_N$  – representa  $N$  grandezas de entrada, das quais a mensuranda depende.

Como as grandezas de entrada podem também ser mensurandas, quando dependem de outras grandezas, a função  $f(X_1, X_2, \dots, X_N)$  poderá tornar-se demasiado complexa, dificultando a sua escrita analítica, podendo ser obtida apenas experimentalmente ou tratar-se de um algoritmo que terá de ser resolvido numericamente.

Os valores e incertezas das grandezas de entrada podem ser determinados aquando da medição em curso, ou podem provir de fontes externas, tais como padrões de medição calibrados, materiais de referência certificados ou dados de referência.

Uma estimativa da mensuranda  $Y$ , designada por  $y$ , é obtida através da equação 2.3, usando as estimativas das grandezas de entrada  $x_i$ . Assim, a estimativa de saída  $y$ , que é o resultado da medição é dada por:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (2.3)$$

onde,

$y$  – resultado da medição;

$x_1, x_2, \dots, x_N$  – estimativas das grandezas de entrada.

### **Avaliação da Incerteza de Medição**

A incerteza de medição associada às estimativas das grandezas de entrada é avaliada de acordo com o método de avaliação do “Tipo A” ou do “Tipo B” [13]:

- **Método de avaliação da incerteza-padrão do tipo A:** Avaliação da incerteza através da análise estatística de séries de observações. A incerteza-padrão é o desvio-padrão experimental da média.
- **Método de avaliação da incerteza-padrão do tipo B:** Avaliação da incerteza através de outros meios que não os da análise estatística de séries de observação. A estimativa da incerteza-padrão baseia-se noutra conhecimento científico, como certificados de calibração, matérias de referência certificados ou especificações técnicas dos fabricantes.

### Método de avaliação da incerteza-padrão do Tipo A

A melhor estimativa disponível de um valor esperado para uma variável aleatória<sup>1</sup> e para a qual se obtiveram  $n$  observações independentes sob as mesmas condições de medição, é a média aritmética ou média das  $n$  observações.

Assim sendo, para uma grandeza de entrada  $X_i$  estimada através de  $n$  observações repetidas, independentes e nas mesmas condições de medição  $X_{i,k}$ , a incerteza padrão  $u(x_i)$  da sua estimativa  $x_i = \bar{X}_i$ , é obtida através do desvio-padrão experimental da média,  $s(\bar{X}_i)$  [15]:

$$u(x_i) = s(\bar{X}_i) \quad (2.4)$$

onde,

$u(x_i)$  – incerteza associada à estimativa da grandeza de entrada  $X_i$ ;

$s(\bar{X}_i)$  – desvio-padrão experimental da média da grandeza de entrada  $X_i$ .

A média aritmética das  $n$  observações  $X_{i,k}$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ) é obtida através da equação 2.5.

$$\bar{X}_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n X_{i,k} \quad (2.5)$$

onde,

$X_{i,k}$  – observação independente  $K$  da grandeza de entrada  $X_i$ ;

$\bar{X}_i$  – média aritmética das  $n$  observações da grandeza de entrada  $X_i$ .

As observações individuais  $X_{i,k}$  diferem em valor devido às variações aleatórias nas grandezas de influência, ou efeitos aleatórios. A variância experimental das  $n$  observações, que estima a variância  $\sigma^2$  da distribuição de probabilidade de  $X_i$ , é dada por:

$$s^2(X_i) = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (X_{i,k} - \bar{X}_i)^2 \quad (2.6)$$

onde,

$s^2(X_i)$  – variância experimental das  $n$  observações da grandeza de entrada  $X_i$ .

---

<sup>1</sup> Variável aleatória – “Variável que pode assumir qualquer um dos valores de um conjunto especificado de valores com a qual está associada uma distribuição de probabilidade” [15]

Esta estimativa da variância e a sua raiz quadrada positiva  $s(X_i)$ , denominada desvio-padrão experimental, caracterizam a variabilidade dos valores  $X_{i,k}$  observados, ou a sua dispersão em torno da sua média  $\bar{X}_i$ .

A estimativa da variância da média é dada por:

$$s^2(\bar{X}_i) = \frac{s^2(X_i)}{n} \quad (2.7)$$

onde,

$s^2(\bar{X}_i)$  – variância experimental da média aritmética das  $n$  observações da grandeza de entrada  $X_i$ .

A variância experimental da média  $s^2(\bar{X}_i)$  e o desvio-padrão experimental da média  $s(\bar{X}_i)$ , igual à raiz quadrada positiva de  $s^2(\bar{X}_i)$ , quantificam quão bem  $\bar{X}_i$  estima o valor de  $X_i$ .

### **Método de avaliação da incerteza-padrão do Tipo B**

Para uma estimativa  $x_i$  de uma grandeza de entrada  $X_i$  que não tenha sido obtida através de observações repetidas, a sua variância estimada  $u^2(x_i)$  ou incerteza-padrão  $u(x_i)$  é avaliada por julgamento científico baseado em todas as informações disponíveis sobre a possível variabilidade de  $X_i$ . Essas informações podem incluir:

- Dados de medições prévias;
- Conhecimento geral do comportamento e das propriedades de materiais e instrumentos relevantes;
- Especificações do fabricante;
- Dados fornecidos em certificados;
- Incertezas atribuídas a dados de referência extraídos de manuais.

Deverá ser atribuída uma distribuição de probabilidade para a grandeza de entrada  $X_i$ , de maneira a descrever o seu comportamento, tendo em conta a informação disponível. Neste trabalho foram consideradas as seguintes distribuições: distribuição normal ou gaussiana, distribuição triangular e distribuição retangular.

#### Distribuição Retangular

Quando só é possível estimar os limites de variabilidade de  $x_i$  (ou seja, saber que a probabilidade do valor de  $X_i$  estar dentro do intervalo  $[a^-; a^+]$  é igual a um, e que a probabilidade

de estar fora desse intervalo é, essencialmente, zero) e não existe conhecimento sobre os valores possíveis de  $X_i$  dentro desse intervalo, apenas se pode supor que é igualmente provável que  $X_i$  seja qualquer valor no intervalo. Assim sendo, deve ser utilizada uma distribuição uniforme ou retangular de valor possíveis, como é demonstrado na figura 2.2.

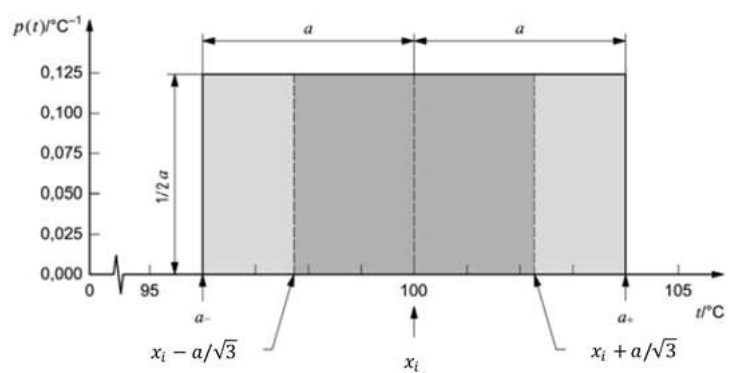


Figura 2.2 - Ilustração de uma distribuição retangular [15].

Neste caso,  $x_i$  sendo a estimativa da grandeza de entrada  $X_i$ , é o ponto médio do intervalo  $[a^-; a^+]$  (equação 2.8) e a respetiva variância  $u^2(x_i)$  é dada pela equação 2.9.

$$x_i = \frac{1}{2} \cdot (a^+ - a^-) \quad (2.8)$$

$$u^2(x_i) = \frac{1}{12} \cdot (a^+ - a^-)^2 \quad (2.9)$$

Quando a diferença entre os limites superior e inferior ( $a^+ - a^-$ ) é igual a  $2 \cdot a$ , sendo os limites valores simétricos, obtém-se:

$$u^2(x_i) = \frac{1}{3} \cdot a^2 \quad (2.10)$$

As raízes quadradas positivas de cada uma das equações 2.9 e 2.10, fornecem as incertezas-padrão  $u(x_i)$ .

### Distribuição Triangular e Normal ou Gaussiana

Quando, inicialmente, é do nosso conhecimento que os valores centrais da grandeza apresentam maior probabilidade de ocorrência quando comparados com os valores limites, no intervalo  $[a^-; a^+]$ , deverá ser utilizada uma distribuição triangular (figura 2.3) ou uma distribuição normal (figura 2.4).

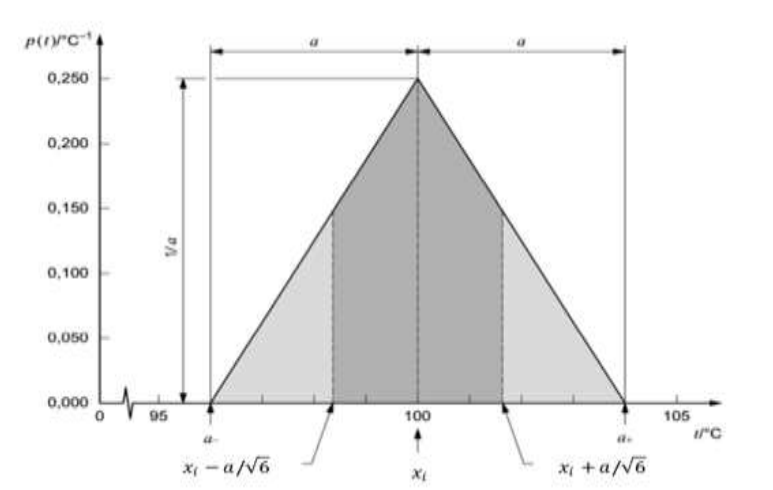


Figura 2.3 - Ilustração de uma distribuição triangular [15].

Para uma distribuição triangular a incerteza-padrão  $u(x_i)$  é obtida a partir da seguinte equação:

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (2.11)$$

Se a estimativa de  $X_i$  for retirada de uma especificação de um fabricante, de um certificado ou de outra fonte e se a sua incerteza citada for declarada como sendo um determinado múltiplo de um desvio-padrão,  $\sigma$ , a incerteza-padrão  $u(x_i)$  é obtida a partir da divisão do valor dessa incerteza  $h$  pelo fator de expansão  $k$ , como se verifica na seguinte equação:

$$u(x_i) = \frac{h}{k} \quad (2.12)$$

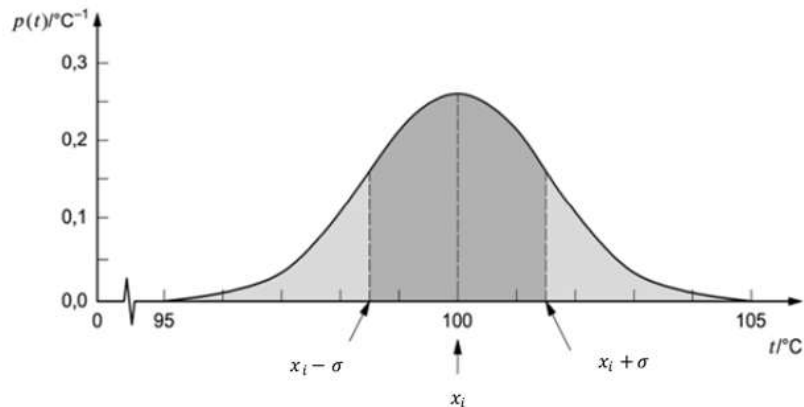


Figura 2.4 - Ilustração de uma distribuição normal ou gaussiana [15].

### Incerteza-Padrão da estimativa de grandeza de saída

A incerteza-padrão de  $y$  (sendo  $y$  a estimativa da mensuranda  $Y$ ) obtém-se pela combinação das incertezas-padrão das estimativas de entrada  $x_i$ , sendo denominada estimativa-padrão combinada  $u_c(y)$ . Esta incerteza é obtida de acordo com a dependência das grandezas de entrada, podendo estas ser não correlacionadas (interdependentes) ou correlacionadas (dependentes).

Neste trabalho só serão utilizadas grandezas de entrada não correlacionadas, de modo a que, só serão referidas as expressões para esse caso.

Quando as grandezas de entrada são independentes, onde as séries de medições são realizadas com diferentes sistemas de medição, a incerteza-padrão combinada  $u_c(y)$  é obtida através da raiz quadrada positiva da variância combinada  $u_c^2(y)$ , que é dada por:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i) \quad (2.13)$$

onde,

$f$  – função citada na equação 2.2;

$u_c(y)$  – Incerteza combinada da estimativa da mensuranda  $Y$ .

As derivadas  $\partial f / \partial x_i$  são frequentemente denominadas coeficientes de sensibilidade, descrevendo a variação da estimativa de saída  $y$ , devido a cada uma das estimativas de entrada  $x_i$ . Pode assim rescrever-se  $u_c^2(y)$  como sendo uma soma de termos em que cada um deles

representa a variância estimada associada à estimativa de saída  $y$ , gerada pela variância associada a cada estimativa de entrada  $x_i$  (equação 2.14):

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N [c_i \cdot u(x_i)]^2 \quad (2.14)$$

onde,

$$c_i \equiv \frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{\partial f}{\partial X_i}.$$

### **Incerteza expandida de medição**

Embora  $u_c(y)$  possa ser universalmente utilizada para expressar a incerteza de um resultado de medição, em algumas aplicações é necessário fornecer uma medida de incerteza que defina um intervalo em torno do resultado da medição com o que se espera abranger uma gama de valores que poderiam ser razoavelmente atribuídos à mensuranda. Esta medida adicional de incerteza denomina-se incerteza expandida  $U$  e obtém-se multiplicando a incerteza-padrão combinada  $u_c(y)$  por um fator de expansão  $k$  (equação 2.15):

$$U = k \cdot u_c(y) \quad (2.15)$$

onde,

$U$  – Incerteza expandida combinada da estimativa da mensuranda  $Y$ ;

$k$  – Fator de expansão.

O valor do fator de expansão  $k$ , é escolhido com base no nível de confiança requerido para o intervalo  $Y = y \pm U = y \pm k \cdot u_c(y)$ . Uma medida adequada de fiabilidade da incerteza-padrão da estimativa de saída é o número de graus de liberdade efetivos,  $v_{ef}$ , que é determinado a partir da fórmula de Welch-Satterthwaite (equação 2.16) [14]:

$$v_{ef} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \quad (2.16)$$

onde,

$v_{ef}$  – número de graus de liberdade efetivos da estimativa de saída  $y$ ;

$u_i(y)$  – contribuições para a incerteza-padrão da estimativa de saída  $y$ , resultantes das incertezas-padrão das estimativas de entrada  $x_i$ , assumidas estatística e mutuamente independentes;  
 $v_i$  – número de graus de liberdade efetivos do componente de incerteza-padrão  $u_i(y)$ .

Para uma incerteza-padrão obtida através de uma avaliação de tipo A, o número de graus de liberdade efetivos é dado por  $v_i = n - 1$ , sendo  $n$  a dimensão da amostra. Numa avaliação de tipo B, existe maior dificuldade em calcular os graus de liberdade, contudo, é possível definir limites inferior e superior,  $a^-$  e  $a^+$ , sendo escolhidos de maneira a que a probabilidade da grandeza em questão esteja fora desses limites seja extremamente reduzida. Nesse caso, o número de graus de liberdade da incerteza padrão é considerado como  $v_i \rightarrow \infty$ .

Através da tabela 2.2, baseada numa distribuição *t-Student* para um grau de confiança de 95 %, obtém-se o fator de expansão,  $k$ , através do número de graus de liberdade efetivos,  $v_{ef}$  [16].

Tabela 2.2 – Fator  $k$  em função dos graus de liberdade efetivos, para uma distribuição *t-student* para um grau de confiança de 95 % [16].

$v_{ef}$	1	2	3	4	5	6	7	8	10	20	50	$\infty$
$k$	13,97	4,53	3,31	2,87	2,65	2,52	2,43	2,37	2,28	2,13	2,05	2,00

O valor numérico de incerteza deve ser apresentado no máximo com dois algarismos significativos. O resultado da medição deve ser arredondado, na expressão final, de forma a não conter menos algarismos significativos que os da incerteza expressa.

Se  $v_{ef}$  não corresponder a um valor inteiro, trunca-se o valor de  $v_{ef}$  para o inteiro imediatamente inferior.

Definido o valor do fator de expansão,  $k$ , o resultado de uma medição será expresso como  $Y = y \pm U$ .

### 2.5.2. Erros na medição

Uma medição apresenta sempre algumas imperfeições que dão origem a um erro no seu resultado. Tradicionalmente, um erro é visto como possuindo dois componentes, um aleatório e um sistemático.

- Erro aleatório – Componente do erro de medição que, em medições repetidas, varia de maneira imprevisível. O valor de referência para um erro aleatório é a média que resultaria dum número infinito de medições repetidas da mesma mensuranda [13].
- Erro sistemático – Componente do erro de medição que, em medições repetidas, permanece constante ou varia de maneira previsível. Um valor de referência para um erro sistemático é um valor verdadeiro, ou um valor medido dum padrão com incerteza de medição desprezável, ou um valor convencional [13].

O erro de medição caracteriza-se por ser a diferença entre o valor medido duma grandeza e um valor de referência, sendo demonstrado na equação 2.17.

$$E = V_M - V_R \quad (2.17)$$

$V_M$  – valor medido;

$V_R$  – valor de referência.

Existindo sempre erros na medição, é possível conhecer a exatidão dos métodos de ensaio através da avaliação direta da medição.

Normalmente, são utilizados para avaliar a exatidão de uma metodologia os seguintes processos [17]:

- Materiais de referência certificados por instituições credíveis e reconhecidas;
- Ensaio interlaboratoriais;
- Testes comparativos.

Neste trabalho, foram utilizados materiais de referência (MRC) para avaliar o desempenho do laboratório, sendo em seguida, apresentados alguns dos processos para a avaliação dos resultados obtidos da análise de um MRC.

**Erro relativo ( $E_r$ )**, é expresso em percentagem (%) e normalmente considerado satisfatório quando é inferior ou igual a 5 % [17].

O erro relativo é calculado através da equação 2.18.

$$E_r = \frac{(x_{lab} - x_v)}{x_v} \cdot 100 \quad (2.18)$$

onde:

$E_r$  – erro relativo;

$x_{lab}$  – valor obtido no laboratório;

$x_v$  – valor considerado verdadeiro, certificado pelo MRC.

**Fator de desempenho Z (“Z-score”)**, é unidimensional, podendo ser a sua avaliação feita de acordo de acordo com a seguinte escala[17]:

$$\begin{aligned} |Z| \leq 2 & : \textit{Satisfatório} \\ 2 < |Z| \leq 3 & : \textit{Questionável} \\ |Z| > 3 & : \textit{Incorreto} \end{aligned}$$

O fator de desempenho Z é calculado através da equação 2.19.

$$Z = \frac{(x_{lab} - x_v)}{S} \quad (2.19)$$

onde,

Z – fator de desempenho;

$x_{lab}$  – valor obtido no laboratório;

$x_v$  – valor considerado verdadeiro, certificado pelo MRC;

S – unidade de desvio, podendo ser a incerteza do MRC.

**Erro Normalizado ( $E_n$ )**, é unidimensional, estando a incerteza obtida no laboratório bem estimada quando  $|E_n| \leq 1$  [17].

O Erro normalizado é calculado através da equação 2.20.

$$E_n = \frac{(x_{lab} - x_v)}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_v^2}} \quad (2.20)$$

onde,

$E_n$  – erro normalizado;

$x_{lab}$  – valor obtido no laboratório;

$U_{lab}$  – incerteza associada a  $x_{lab}$ ;

$U_v$  – incerteza expandida associada a  $x_v$ .

### 3. Espectrofotometria

A espectrofotometria é um método de medição de grandezas fotométricas, que permite quantificar o fluxo transmitido/refletido/absorvido por uma amostra ou meio, quando sobre ele incide um fluxo,  $\phi_i(\lambda)$ , de uma radiação eletromagnética de comprimento de onda,  $\lambda$ .

A espectrofotometria permite determinar [18]:

**A concentração de substâncias numa solução** – Esta aplicação denominada “análise quantitativa” é das mais utilizadas, sendo determinada a concentração das substâncias de uma solução através da comparação com uma solução padrão;

**As características de um material** – Esta aplicação permite obter as características de um material quanto ao seu comportamento perante a incidência de um fluxo eletromagnético, através da comparação com filtros certificados. Como por exemplo é muito utilizada na obtenção das características das lentes dos óculos de sol, que não devem ser atravessados pela radiação ultravioleta (UV);

**Estruturas moleculares** – Cada material é constituído por moléculas, formadas por um grupo de átomos. Como cada molécula possui características espectrais específicas, é possível determinar-se estruturas moleculares através do seu espectro eletromagnético.

#### 3.1. Espectro eletromagnético

A luz é apenas uma porção de várias ondas eletromagnéticas que circulam ao longo do espaço. O espectro eletromagnético cobre uma grande variedade de ondas eletromagnéticas, desde as ondas de rádio com um comprimento de um metro ou mais, até aos raios X com um comprimento um bilião de vezes menor que o metro [19].

De seguida descrevem-se sucintamente as várias regiões do espectro eletromagnético:

**Ondas de rádio** – São caracterizadas por possuírem o maior comprimento de onda e a menor frequência, sendo geradas naturalmente por raios ou objetos astronómicos e artificialmente por sistemas de navegação e comunicação [2];

**Micro-ondas** – Apresentam um comprimento de onda menor que as ondas de rádio e uma frequência maior, sendo uma das suas utilizações o aquecimento de alimentos;

**Radiação Infravermelha** – Trata-se de uma radiação com um comprimento de onda menor que as Micro-ondas e uma frequência maior, sendo muito utilizada nos aparelhos de visão noturna e nas trocas de informação entre computadores, telemóveis e outros equipamentos eletrónicos;

**Radiação visível** – Porção do espectro eletromagnético cuja radiação, composta por fótons, pode ser capturada pelo olho humano, sendo denominada luz visível. Situa-se entre a radiação infravermelha e a radiação ultravioleta, possuindo comprimentos de onda entre 380 e 770 nm [19];

**Radiação ultravioleta (UV)** – Porção do espectro eletromagnético no qual a radiação se encontra dividida em 3 regiões:

UV-A é a menos nociva e a mais frequentemente encontrada, possuindo menor energia. É denominada luz negra, devido a fazer com que materiais fluorescentes emitam luz visível quando aparentemente está escuro;

UV-B é a radiação mais destrutível dentro da região UV, possuindo energia suficiente para destruir tecidos biológicos, não sendo totalmente absorvida pela atmosfera;

UV-C é normalmente absorvida na atmosfera, formando ozônio quando colide com átomos de oxigênio. Praticamente nunca é observada na natureza.

**Raios-X** – Trata-se de uma radiação com um comprimento de onda menor que a radiação ultravioleta e uma frequência maior, sendo muito utilizada na medicina para a realização das radiografias [2];

**Raios gama** – Trata-se de uma das radiações mais energéticas, constituindo um tipo de radiação ionizante capaz de penetrar na matéria mais profunda, ao ponto de causar danos nos núcleos das células, sendo muito utilizada para esterilizar equipamentos médicos.

Na figura 3.1 encontram-se ilustradas as várias regiões do espectro eletromagnético.

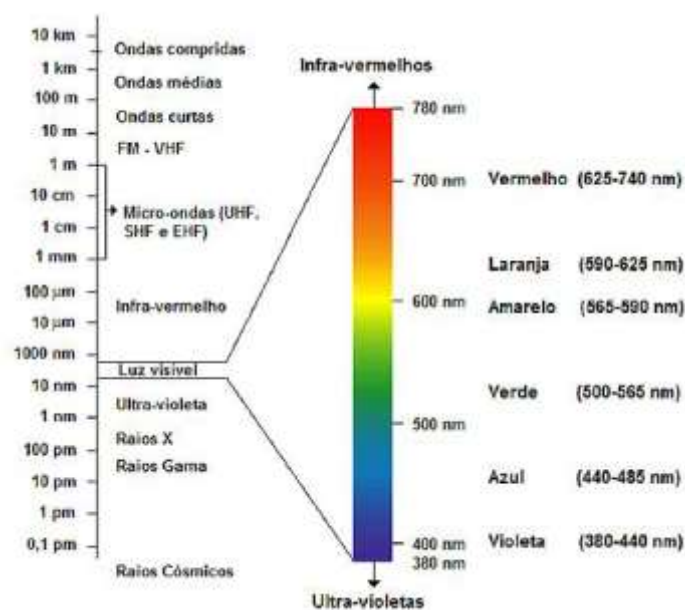


Figura 3.1 - Regiões do espectro eletromagnético [2].

### 3.2. Comportamento da Luz

O comportamento da luz é influenciado pelas características do meio com que interage, existindo, segundo a óptica, três tipos de meios de propagação da luz [20]:

- Meio transparente – Meio onde a transmissão é essencialmente regular e onde normalmente possui uma transmissão regular na zona espectral de interesse;
- Meio translúcido – Meio onde a transmissão da radiação visível é essencialmente difusa, não se conseguindo uma visão nítida;
- Meio opaco – Meio onde não existe transmissão da radiação na zona espectral de interesse.

Tal como existem diferentes meios de transmissão da luz, os materiais/objetos também podem ser classificados como transparentes, translúcidos ou opacos, apresentando as mesmas características dos meios.

Na figura 3.2 estão ilustrados exemplos de materiais transparentes, translúcidos e opacos.



Figura 3.2 - Materiais transparentes, translúcidos e opacos, da esquerda para a direita respetivamente [2].

Quando a luz intercepa um objeto, podem acontecer fenómenos de reflexão, transmissão, absorção ou refração.

**Reflexão** – É um processo onde uma onda luminosa incidente, ao intercepar uma superfície que separa dois meios diferentes, dá origem a outra onda, denominada onda refletida, que se propaga no mesmo meio da onda incidente, afastando-se da superfície [21].

A luz pode sofrer uma reflexão especular ou difusa. A reflexão especular acontece quando a luz é refletida por uma superfície polida ou espelhada, sendo refletida no mesmo ângulo com que incidiu, a reflexão difusa acontece quando a luz é refletida por uma superfície com textura, sendo refletida em diferentes ângulos [19].

Na figura 3.3 encontram-se ilustrados os fenómenos de reflexão especular e difusa.

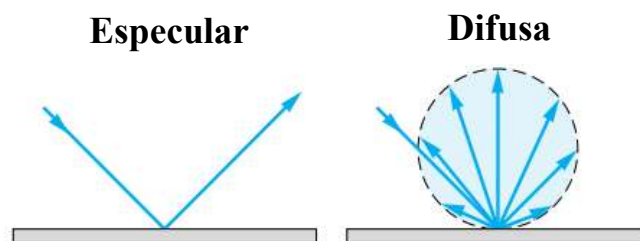


Figura 3.3 - Reflexão especular e difusa [19]

Na espectrofotometria a reflexão é medida através do fator de reflexão, obtido com a aplicação da equação 3.1.

$$R = \frac{\phi_r}{\phi_i} \quad (3.1)$$

onde,

$R$  – fator de Reflexão;

$\phi_r$  – fluxo de luz refletido pela amostra a medir;

$\phi_i$  – fluxo de luz incidente na amostra a medir.

**Transmissão** - É um processo onde a luz atravessa uma superfície ou objeto.

Na figura 3.4 encontra-se ilustrada a transmissão seletiva de luz através de um filtro.

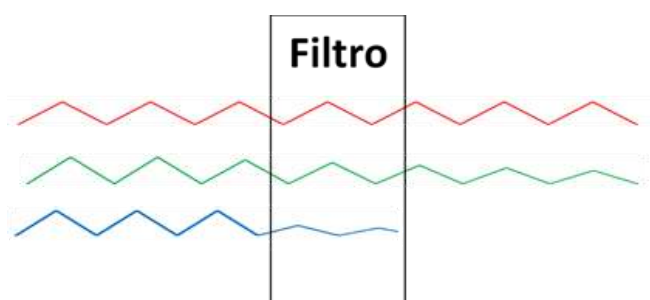


Figura 3.4 - Processo de transmissão seletiva de luz num filtro.

Na espectrofotometria a transmissão é medida através do fator de transmissão, de forma análoga à reflexão, sendo utilizada a equação 3.2.

$$T = \frac{\phi_t}{\phi_i} \quad (3.2)$$

onde,

$T$  – fator de Transmissão;

$\phi_t$  – fluxo de luz transmitido pela amostra a medir;

$\phi_i$  – fluxo de luz incidente na amostra a medir.

**Absorvância/ densidade óptica** – É um processo onde a luz ao interceder um material é absorvida, por exemplo, um material negro absorve toda a luz que o interceda, convertendo-a em energia térmica ou interna.

A absorvância é obtida através da equação 3.3 [21].

$$A = -\log_{10}\left(\frac{\phi_t}{\phi_i}\right) = -\log_{10}(T) = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.3)$$

Onde,

$A$  – Absorvância;

$\phi_t$  – fluxo de luz transmitido pela amostra a medir;

$T$  – fator de transmissão do objeto.

Relacionando os conceitos de transmissão e absorvância e analisando a figura 3.5, verifica-se que quanto maior é o fator de transmissão de um objeto menor é a sua absorvância e quanto maior é a luz incidente absorvida pelo objeto menor é a luz que transmite.

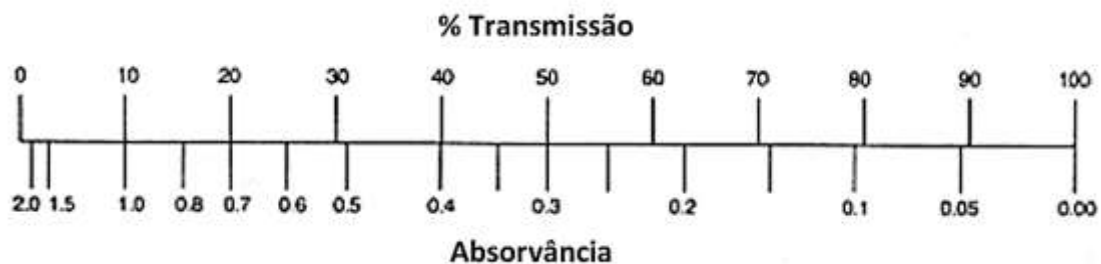


Figura 3.5 - Variação do fator de transmissão em função da absorvância [2]

**Refração** – É um processo que ocorre quando a luz passa entre dois materiais diferentes, mudando a direção do fluxo e a sua velocidade. A refração depende de dois fatores: o ângulo incidente,  $\theta$ , e o índice de refração do material,  $n$ . Através da equação 3.4, consegue-se obter o ângulo do fluxo refratado,  $\theta'$ , através do ângulo do fluxo incidente e do índice de refração dos dois materiais,  $n$  e  $n'$  [19].

$$n \cdot \sin(\theta) = n' \cdot \sin(\theta') \quad (3.4)$$

onde,

$n$  – ângulo do fluxo incidente;

$\theta$  – índice de refração do material onde a luz circulava;

$n'$  – ângulo do fluxo refratado;

$\theta'$  – índice de refração do material onde a luz incidiu.

### 3.3. Espectrofotômetro

O espectrofotômetro é um instrumento de medição que permite medir as várias grandezas espectrofotométricas, especificamente fatores de transmissão e de reflexão.

Os espectrofotômetros dividem-se em dois tipos: os de feixe simples e os de duplo feixe. Nos de feixe simples, o feixe é direcionado para a amostra, indo diretamente para o detetor após a interação com a mesma. Nos de feixe duplo, o feixe é dividido em dois, através de um separador, sendo um encaminhado para a amostra e outro para uma célula de referência [2], [22].

A nível de constituição um espectrofotômetro caracteriza-se por possuir:

- uma fonte de radiação;
- um sistema dispersivo de radiação;
- um compartimento para a colocação da amostra;
- um compartimento onde se encontra(m) o(s) detetor(es);
- um processador de sinal.



Figura 3.6 - Espectrofotômetro Lambda 950 da Perkin Elmer, utilizado neste trabalho.

### 3.3.1. Componentes de um espectrofotômetro

#### Fonte de radiação

A fonte de radiação ideal deste equipamento deve possibilitar que os feixes de radiação gerados, possuam potência e estabilidade suficiente para a medição em toda a gama espectral de operação. Assim sendo, os feixes de radiação deverão gerar o mínimo de ruído possível (oscilação mínima nas amplitudes das ondas eletromagnéticas) [2], [22].

As fontes de radiação normalmente utilizadas são:

- Lâmpada de tungstênio (ou halogênio), para a medição na região visível e infravermelho próximo (NIR) do espectro eletromagnético.
- Lâmpada de deutério (ou hidrogênio), para a medição na região ultravioleta (UV) do espectro eletromagnético.

#### Sistema dispersivo

O sistema dispersivo apresenta na sua constituição um conjunto de espelhos e lentes que direcionam os feixes de radiação, uma rede de difração e um monocromador.

A rede de difração é um componente óptico que possui uma série de linhas, sendo a resolução do espectrofotômetro influenciada pela a quantidade de linhas por milímetro. A interseção da luz branca com a rede de difração é o que confere as características de dispersão à radiação, podendo ser observado nas figuras 3.7 [2], [22].

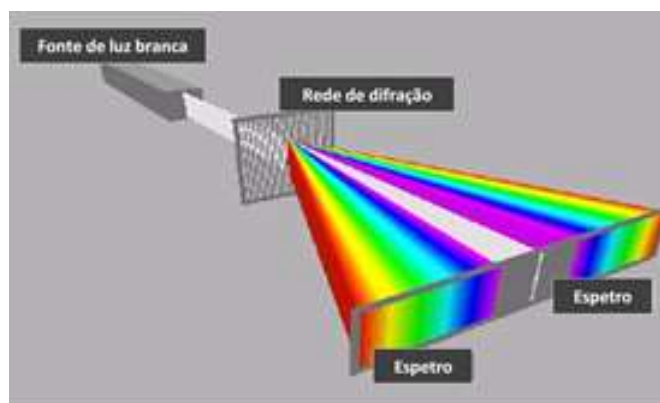


Figura 3.7 - Decomposição da luz por uma rede de difração [2].

O monocromador, tem como função a passagem por todos os comprimentos de onda ao longo de um dado intervalo espectral, tendo a capacidade de variar o comprimento de onda continuamente.

Um monocromador é constituído por [22]:

- uma fenda de entrada que facultava uma imagem óptica regular;
- uma lente colimadora que produz um feixe paralelo de radiação;
- uma rede refletora que decompõe a radiação nos vários comprimentos de onda;
- um elemento de foco que reconstitui a imagem de fenda de entrada e a focaliza sobre uma superfície plana (Plano focal);
- uma fenda de saída no plano focal, que separa a banda espectral pretendida.

Na figura 3.8, encontra-se representada a configuração do monocromador de rede Czerny-Turner, sendo esta uma das mais utilizadas.

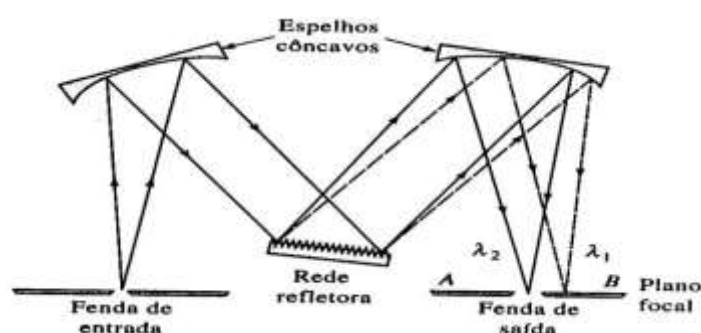


Figura 3.8 - Configuração monocromador de rede Czerny-Turner [22].

O feixe de Luz entra pela fenda de entrada, tomando uma imagem retangular, sendo de seguida colimado, atingido a rede de difração através do espelho côncavo. De seguida o feixe é dividido nos vários comprimentos de onda ao passar pela rede de difração. Posteriormente a radiação, agora dispersa, é focalizada através do segundo espelho côncavo, na superfície AB (no plano focal) em duas imagens retangulares (tendo o feixe inicial sido difratado). A parte do feixe que entra na fenda de saída, é determinada pela rotação do sistema dispersivo [2].

### Compartimento-Amostra

É o local onde se dá a colocação da amostra, existindo a interação do feixe de luz incidente com a mesma. A largura do feixe incidente depende de vários fatores tais como: a configuração

do espectrofotômetro, os acessórios utilizados para a colocação da amostra, a distância percorrida pelo feixe e as características dos componentes que constituem o equipamento.

### Obturador eletromecânico (*Chopper*)

É um dispositivo presente nos espectrofotômetros de duplo-feixe, tendo como função alternar o caminho ótico do feixe de radiação, depois de passar pelo monocromador e ser refletido por vários espelhos. Normalmente o obturador eletromecânico consiste num disco giratório que está dividido em 3 zonas, permitindo direcionar alternadamente o feixe para a amostra e para a célula de referência [22].

- Zona vazia – o feixe atravessa o *chopper*, seguindo para a célula de referência.
- Zona espelhada – o feixe é refletido, sendo direcionado para a amostra.
- Zona opaca negra – O feixe é absorvido, com o intuito de corrigir erros residuais que possam surgir nas medições.

Na figura 3.9 encontram-se representadas as 3 zonas de um *chopper*, bem como a incidência do feixe luminoso em cada zona.

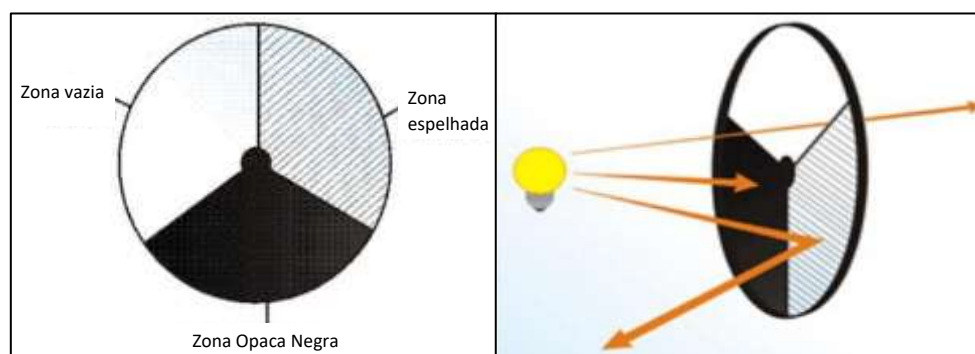


Figura 3.9 - Esquema de um obturador eletromecânico à esquerda, incidência do feixe luminoso à direita [22]

Deverá existir um sincronismo entre a velocidade de rotação do chopper e a capacidade de resposta do detector fotomultiplicador, visto que, tanto o feixe que passa pela célula de referência, como o que passa pela amostra, chegam simultaneamente aos detectores, sendo comparados, de maneira a que o valor de transmissão obtido seja corrigido eletronicamente.[2]

## **Detetores**

Os detetores são responsáveis por converter a energia radiante, que atravessou a amostra, num sinal elétrico. Os detetores mais utilizados são os fotomultiplicadores, que operam essencialmente na zona NIR do espectro, e os semicondutores que operam na zona da radiação visível e UV.

Nos espectrofotómetros utilizados no LE, existem dois tipos de detetores: o de Sulfureto de Chumbo (PbS), sendo um detetor semicondutor que opera na região do infravermelho próximo (Nir), dos 700 nm aos 3300 nm, e um fotomultiplicador, que possui sensibilidade à radiação visível e UV, operando entre os 175 nm e os 900 nm [2].

## **Processador de sinal e dispositivo de saída**

O processador de sinal é um dispositivo eletrónico responsável pela amplificação do sinal elétrico do detetor, podendo alterar o tipo de corrente, entre contínua e alternada, mudar a fase do sinal e filtrá-lo de maneira a remover componentes indesejáveis. Também pode ser utilizada para efetuar operações matemáticas sobre o sinal recebido, como por exemplo diferenciação, integração ou conversão logarítmica.

Após a passagem pelo processador de sinal, os dados são exibidos num dispositivo de saída, sendo utilizado no LE um computador, onde a aquisição de dados é feita através de softwares associados aos espectrofotómetros em utilização [2], [22].

## **Esfera integrante**

A esfera integrante, ou esfera de Ulbricht, é um acessório do espectrofotómetro utilizado para executar medições do fator de reflexão de amostras difusas, podendo também executar medições do fator de transmissão.

No espectrofotómetro utilizado no LE, o Lambda 950, a esfera é de alumínio, possui um diâmetro de 150mm e é revestida internamente com um material 99 % refletor (Sulfato de Bário ( $\text{BaSO}_4$ )), com o intuito de recolher toda a radiação proveniente da amostra.

A esfera integrante possui os seus próprios detetores, substituindo os do espectrofotómetro convencional [23].

Na figura 3.10 encontra-se o esquema do trajeto da radiação no interior da esfera.

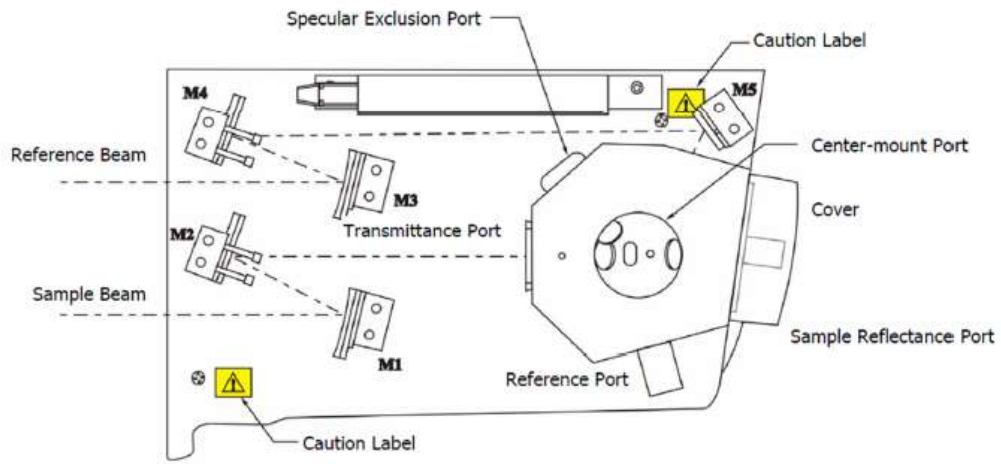


Figura 3.10 - Esquema da esfera integrante do Lambda 950 da PerkinElmer [23].

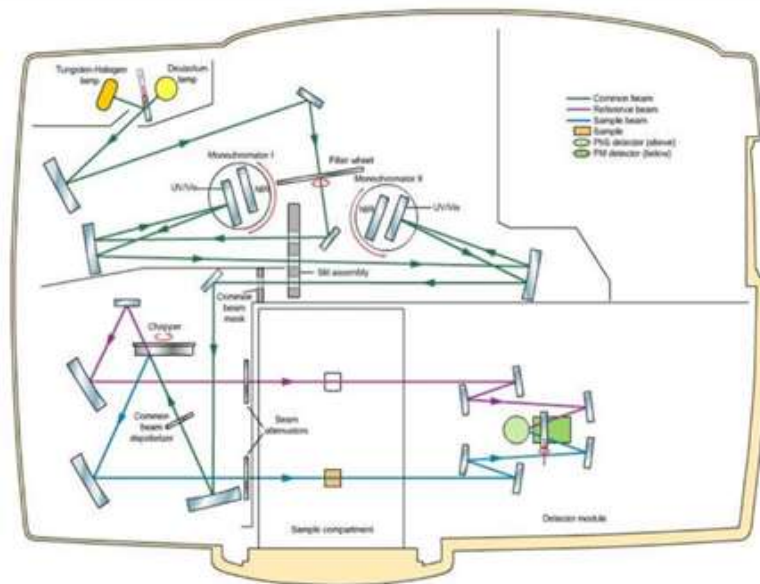


Figura 3.11 - Esquema da configuração do Lambda 950 da PerkinElmer para a medição do fator de transmissão.



## 4. Colorimetria

A cor, sendo um dos atributos mais evidentes de um produto, é essencial na sua avaliação de qualidade. Por exemplo na indústria vinícola, os vários vinhos são distinguidos pela cor, na escolha de uma tinta de catálogo, a cor é um dos fatores determinantes e na indústria automóvel existe a associação de uma cor a uma marca específica, como no caso do vermelho na Ferrari [20].

A nível nacional, a garantia da qualidade da cor, é dada através da calibração de padrões da cor no Laboratório Nacional de Metrologia do IPQ, sendo certificados filtros e placas cerâmicas que posteriormente são utilizadas na indústria.

A cor não é uma característica intrínseca do objeto, é uma perceção que envolve 3 fatores [24]:

- fonte luminosa – A luz deve entrar diretamente na visão do observador a partir da fonte luminosa, podendo antes passar por corantes presentes nos materiais que absorvem ou transmitem uma parte da luz.
- reflexão ou transmissão da luz pelo objeto – Esta luz modificada entra na visão do observador e estimula a sensação, denominada cor do material.
- observador – Cada observador possui uma adaptação da visão à perceção da cor.

A sensação de luz é produzida pela radiação visível, com um comprimento de onda compreendido entre os 380 nm e os 780 nm segundo a CIE [25].

Na região do visível, a radiação com um menor comprimento de onda produz normalmente a sensação de luz azul, a radiação entre os 520 nm e os 550 nm produz a sensação da cor verde e a radiação acima dos 650 nm produz a sensação de cor vermelha. A perceção destes limites depende da adaptação da visão e da luz estimulada em torno do objeto.

Existem dois métodos fundamentais de produzir o estímulo da cor: Síntese aditiva e subtrativa de cor.

Na síntese aditiva de cores, a sensação das diferentes cores é dada pela sobreposição das 3 cores primárias (vermelho, verde e azul), sendo muito utilizada por exemplo nos ecrãs a cores com o sistema RGB (*Red, Green, Blue*). A figura 4.1 representa a adição das cores primárias, onde da sobreposição de duas cores primárias, resulta cada uma das cores secundárias (magenta, azul ciano e amarelo) e da sobreposição das 3 cores primárias resulta o branco [20], [25].

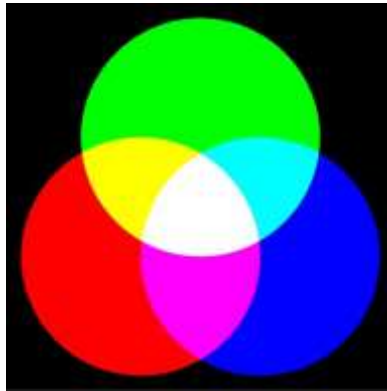


Figura 4.1 - Síntese aditiva de cores

Na síntese subtrativa de cores, a sensação das diferentes cores é dada pela subtração num fundo branco das 3 cores primárias (magenta, azul ciano e amarelo), sendo muito utilizada nos mecanismos de impressão com o sistema CMYK (*Cyan, Mangent, Yellow, Black*). A figura 4.2 representa a subtração das cores primárias, onde da sobreposição de duas cores primárias, resulta cada uma das cores secundárias (vermelho, verde e azul) e da sobreposição das 3 cores primárias resulta o negro.



Figura 4.2 - Síntese subtrativa de cores

#### 4.1. Percepção da cor pelo ser humano

O espectro visível para os humanos varia entre a luz ultravioleta e a luz vermelha, sendo estimado que um humano consiga distinguir até dez milhões de cores [26].

Quando a luz incide num objeto, uma parte é absorvida e outra é refletida ou transmitida. A luz que é refletida ou transmitida entra no olho humano, primeiro na córnea, sendo a parte externa do olho. A córnea direciona a luz para a pupila, que controla a quantidade de luz que atinge o

crystalino, uma espécie de lente. O cristalino foca a luz que vai para a retina, onde se encontram as células nervosas atrás do olho. As informações da retina são transmitidas ao cérebro através do nervo ótico.

A retina processa os estímulos da luz e da cor através de células sensoriais, sendo estes transmitidos para o cérebro, através do nervo ótico, onde são posteriormente processados [27].

Na retina existem dois tipos diferentes de células [26], [27]:

**Cones** – Contém foto pigmentos, que se dividem em três tipos, vermelho, verde e azul. Cada cone é sensível a diferentes comprimentos de onda do espectro visível;

**Bastonetes** – são células responsáveis por reconhecer a luz e a escuridão, sendo ativados quando existe a presença de pouca luz.

No centro da retina existe uma pequena área, denominada fovea, que é onde se encontra a maior quantidade de células sensoriais, permitindo uma visão das cores com a máxima nitidez possível, assim sendo, quando se dá a observação de um objeto os olhos rodam automaticamente para que possa ser lido na fovea [27].

Na figura 4.3 está ilustrada a constituição de um olho do ser humano e na figura 4.4 está ilustrada a estrutura da retina.

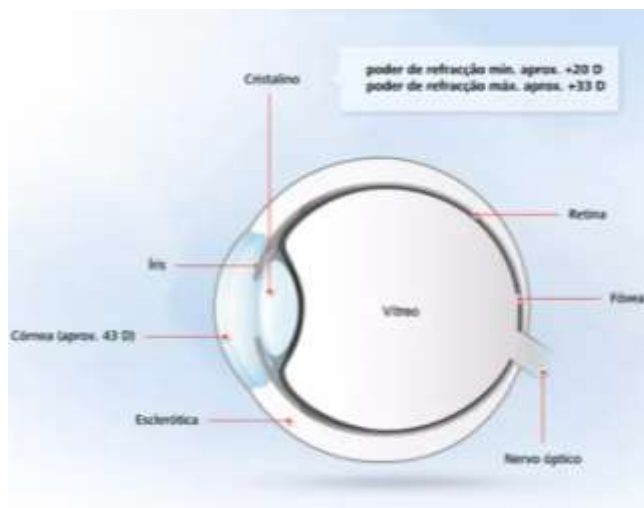


Figura 4.3 - Constituição de um olho do ser humano [27]

Figura 4.4 – Estrutura da retina [26]

## 4.2. Sistemas de medição da cor

Sendo a cor uma percepção, a medição da mesma é feita através dos seus estímulos, devendo estes, ser medidos fisicamente, a fim de garantir as especificações dos produtos.

Existem vários sistemas de medição de cor, neste trabalho irão ser abordados os dois sistemas colorimétricos CIE, baseados no observador colorimétrico padrão, CIE 1931 e CIE 1964.

Estes dois sistemas de medição da cor, classificam as cores através das coordenadas cromáticas, que são obtidas a partir dos valores tristímulos baseados no modelo RGB, onde o estímulo da cor é obtido através da soma dos estímulos das cores: vermelho, verde e azul. [25]

No sistema de medição CIE 1931, foi padronizado como condição de observação, um campo de visão de um arco de  $2^\circ$  na região da fóvea na retina do olho humano. Sendo este sistema de medição recomendado só para pequenos estímulos, foi criado em 1964 um sistema de medição, onde foi padronizado um campo de visão de um arco de  $10^\circ$  na região da fóvea, representando cerca de 90 mm de diâmetro a uma distância de visão correspondente a 0,5 metros.[25]

Devido à distribuição de cones no olho, os valores tristímulos dependem do campo de visão do observador, assim sendo a única diferença entre os dois sistemas de medição prende-se com os estímulos das três cores referidas anteriormente (RGB), que foram obtidos experimentalmente para os dois campos de visão,  $2^\circ$  e  $10^\circ$ .

Na figura 4.5 estão representadas as funções de correspondência das três cores (RGB) para o campo de visão de  $2^\circ$  e para o campo de visão de  $10^\circ$ .

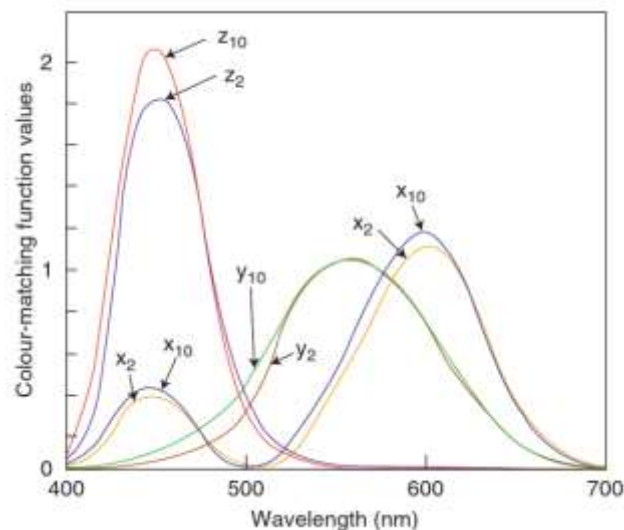


Figura 4.5 - Funções de correspondência das três cores (RGB) para o campo de visão de  $2^\circ$  e para o campo de visão de  $10^\circ$  [24].

Os valores tristímulos são definidos como [25]:

$$X = K \cdot \int_{380nm}^{780nm} \phi_{\lambda}(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \cdot \partial\lambda \quad (4.1)$$

$$Y = K \cdot \int_{380nm}^{780nm} \phi_{\lambda}(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot \partial\lambda \quad (4.2)$$

$$Z = K \cdot \int_{380nm}^{780nm} \phi_{\lambda}(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \cdot \partial\lambda \quad (4.3)$$

onde,

$X, Y, Z$  – valores tristímulos;

$\phi_{\lambda}(\lambda)$  – função da distribuição espectral do estímulo da cor;

$\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$  – funções de correspondência das três cores, vermelho ( $\bar{x}$ ), verde ( $\bar{y}$ ) e azul ( $\bar{z}$ ), mudando consoante o campo de visão;

$\lambda$  – Comprimento de onda.

As integrações podem ser aproximadas a somatórios numéricos com um intervalo de 1nm no comprimento de onda,  $\Delta\lambda$  [28]:

$$X = K \cdot \sum_{380nm}^{780nm} \phi_{\lambda}(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad (4.4)$$

$$Y = K \cdot \sum_{380nm}^{780nm} \phi_{\lambda}(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad (4.5)$$

$$Z = K \cdot \sum_{380nm}^{780nm} \phi_{\lambda}(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad (4.6)$$

onde,

$\Delta\lambda$  – passo do comprimento de onda.

Para a maioria das aplicações práticas, os somatórios podem ser aproximados usando um passo de 5 nm. Assim sendo, no anexo A encontram-se os valores de  $\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$ , com um passo de 5 nm, para os dois sistemas de medição, CIE 1931 E CIE 1964 [28].

Para cores refletidas ou transmitidas por objetos, a função do estímulo da cor,  $\phi_\lambda(\lambda)$ , é substituída pela função do estímulo de cor relativo,  $\phi(\lambda)$ :

$$\phi(\lambda) = R(\lambda) \cdot S(\lambda) \quad (4.7)$$

ou

$$\phi(\lambda) = T(\lambda) \cdot S(\lambda) \quad (4.8)$$

onde,

$\phi(\lambda)$  – estímulo de cor relativo;

$R(\lambda)$  – fator de reflexão do objeto;

$T(\lambda)$  – fator de transmissão do objeto;

$S(\lambda)$  – distribuição espectral relativa de potência do iluminante ou da fonte luminosa, normalmente relativa à potência emitida no comprimento de onda,  $\lambda = 560$  nm.

A constante  $K$  presente nas equações anteriores, é escolhida de modo a que  $Y=100$  para os objetos onde  $R(\lambda)=1$  ou  $T(\lambda)=1$  para todos os comprimentos de onda, ou seja, quando  $\phi(\lambda) = S(\lambda)$ .

Assim sendo, para as equações 4.4, 4.5 e 4.6, a constante  $K$  é obtida através da equação 4.9.

$$K = \frac{100}{\sum_{380}^{780} S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot \Delta\lambda} \quad (4.9)$$

onde,

$\phi_\lambda(\lambda)$  – função da distribuição espectral do estímulo da cor;

$\bar{y}(\lambda)$  – função de correspondência da cor verde ( $\bar{y}$ ), mudando consoante o campo de visão;

$\Delta\lambda$  – passo do comprimento de onda.

Obtidos os valores tristímulos,  $(X, Y, Z)$ , calculam-se as coordenadas cromáticas através das equações 4.10, 4.11 e 4.12.

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (4.10)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (4.11)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (4.12)$$

onde,

$x, y, z$  – coordenadas cromáticas;

$X, Y, Z$  – valores tristímulos.

Como a soma das coordenadas cromáticas é igual a uma unidade, é suficiente obter-se as coordenadas  $x$  e  $y$ .

Na figura 4.6, encontra-se representado o diagrama cromática referente ao sistema CIE 1931.

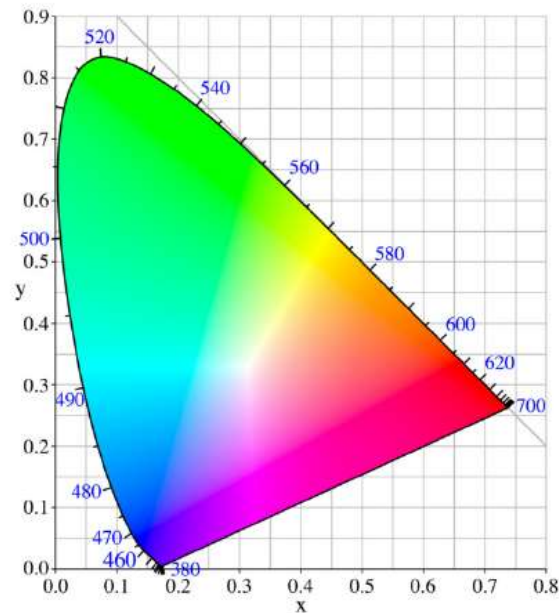


Figura 4.6 - Diagrama cromático referente ao sistema CIE 1931

### 4.3. Iluminantes

Para se conseguir descrever as características colorimétricas de transmissão ou reflexão de um material, é necessário irradiá-lo, sendo necessário a distribuição espectral de potência da fonte luminosa.

Como para o cálculo dos sistemas de medição de cor, só é necessário a distribuição espectral relativa de potência da fonte,  $S(\lambda)$ , a CIE padronizou algumas, ao qual denominou iluminantes, recomendando a sua utilização sempre que possível.

Existem dois iluminantes CIE padrão, A e D65, e vários iluminantes secundários. Neste trabalho irão ser abordados os dois iluminantes padrão e o iluminante C, encontrando-se no anexo B, o valor de  $S(\lambda)$  com um  $\Delta\lambda=5\text{nm}$ , para os iluminantes: A, D65, C, D50, D55 e D75.

Iluminante CIE padrão A – Representa as lâmpadas de tungstênio domésticas, possuindo uma distribuição espectral relativa de potência equivalente a um corpo negro à temperatura de aproximadamente 2856 K. Deve ser usado sempre que em aplicações de colorimetria se utilizem fontes luminosas incandescentes.

Iluminante CIE padrão D65 – Representa a iluminação média presente durante o dia, possuindo uma temperatura aproximadamente de 6500 K, sendo utilizados os iluminantes D50, D55 E D75 nas fases do dia onde D65 não é aplicável.

Iluminante C – Foi o primeiro iluminante criado pela CIE para representar a luz do dia, sendo substituído em 1964 pelo D65, continuando a ser utilizado por várias indústrias.

Na figura 4.7 encontram-se as distribuições espectrais dos iluminantes utilizados neste trabalho.

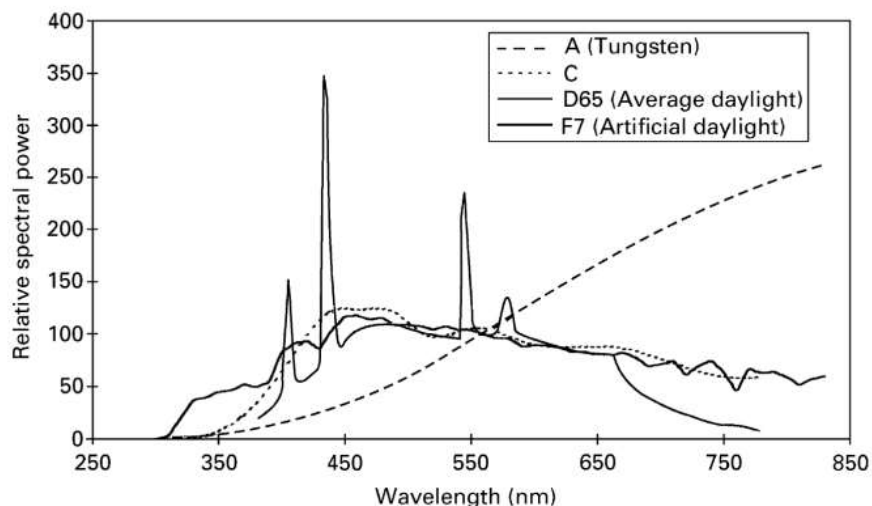


Figura 4.7 - Distribuição espectral relativa de potência dos iluminantes A, C, D65, F7 [25].

#### 4.4. Temperatura de cor correlacionada (CCT)

Uma fonte luminosa parece “branca” quando não existe outra luz para comparar ou se a sua cor é similar à cor de um irradiador perfeito/corpo negro a uma temperatura entre os 2700 K e os 10000 K.[25]

Denomina-se “*Planckian locus*”, às coordenadas cromáticas obtidas para um corpo negro em diferentes temperaturas, sendo representadas por uma curva nos diagramas de colorimetria.

A temperatura de cor correlacionada é um sistema de medição da aparência de uma fonte luminosa com base na luz irradiada por um corpo negro a uma determinada temperatura, através da aproximação das coordenadas cromáticas à curva “*Planckian locus*”.

As coordenadas cromáticas para este sistema de medição são  $w$  e  $v'$ , sendo obtidos através das equações 4.13 e 4.14, respetivamente.

$$w = \frac{4 \cdot X}{X + 15Y + 3Z} = \frac{4x}{-2x + 12y + 3} \quad (4.13)$$

$$v' = \frac{2}{3} \cdot \frac{9Y}{X + 15Y + 3Z} = \frac{2}{3} \cdot \frac{9y}{-2x + 12y + 3} \quad (4.14)$$

onde,

$X, Y, Z$  – valores tristímulos obtidos pelo sistema de medição CIE 1931;

$x, y, z$  – valores das coordenadas cromáticas obtidas pelo sistema de medição CIE 1931.

Aquando a obtenção das coordenadas cromáticas,  $w$  e  $v'$ , usa-se o gráfico ilustrado na figura 4.8, para se obter a temperatura da cor da fonte luminosa.

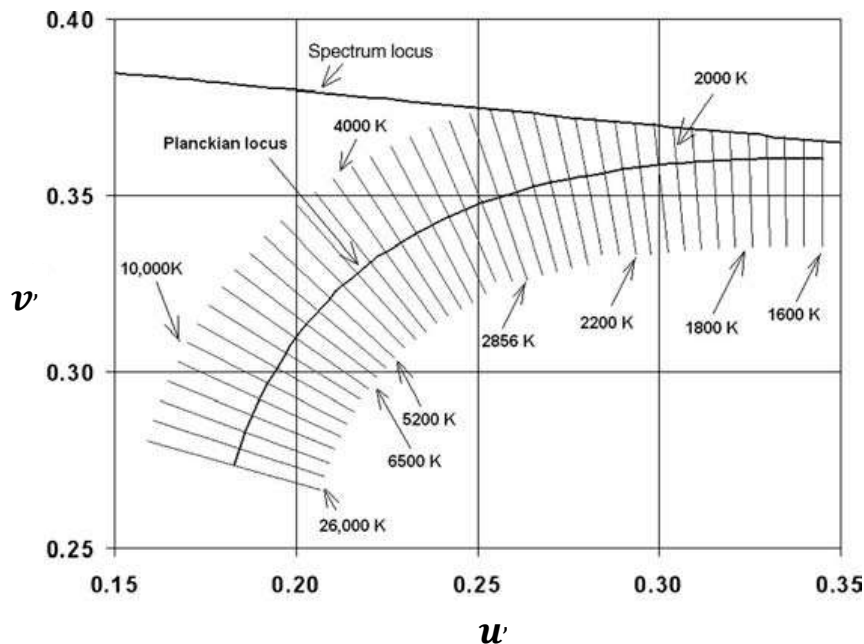


Figura 4.8 - Diagrama cromático com a curva “*Planckian locus*” [25].

O conceito de temperatura de cor correlacionada não deve ser utilizado se  $\Delta C > 5 \times 10^{-2}$  [28]:

$$\Delta C = \sqrt{(u'_t - u'_p)^2 + \frac{4}{9} \cdot (v'_t - v'_p)^2} \quad (4.15)$$

onde,

$u'_p, v'_p$  - coordenadas cromáticas da fonte luminosa em teste;

$u'_t, v'_t$  - coordenadas cromáticas do corpo negro a irradiar à temperatura obtida para a fonte luminosa em teste.

As coordenadas cromáticas do corpo negro são obtidas da mesma maneira que as da fonte luminosa em teste, mas usando a lei de Planck para a obtenção da distribuição espectral de potência, para a temperatura pretendida [25].

A lei de Planck é dada pela equação 4.16.

$$M_{e,\lambda}(\lambda, T) = M_{e,\lambda}(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 \cdot \left[ e^{\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right)} - 1 \right]} \quad (4.16)$$

onde,

$M_{e,\lambda}(\lambda, T)$  – potência emitida a uma temperatura  $T$ , a um comprimento de onda  $\lambda$ , sendo a unidade de medida  $W/m^3$ ;

$C_1 = 2 \cdot \pi \cdot C^2 = 3,74183 \times 10^{-16} W/m^2$ ;  $C^2 = h \cdot \frac{c}{k} = 1,4388 \times 10^{-2} m \cdot K$ ,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $h$  é a constante de Planck e  $k$  é a constante de Boltzmann.

## 5. Introdução ao Estudo de Caso

### 5.1. Equipamentos e condições de trabalho no laboratório

O objetivo deste subcapítulo é apresentar todos os instrumentos utilizados nas medições realizadas no laboratório, bem como todo o controlo sobre as grandezas de influência nas medições.

As grandezas de influência, temperatura e humidade relativa do laboratório, foram controladas de modo a estarem dentro dos intervalos aceitáveis e recomendados pelos fabricantes (temperatura no intervalo [10 °C; 35 °C] e humidade relativa no intervalo [10 %HR; 70 %HR]). Em cada medição executada foram registadas estas grandezas, garantido que os seus valores não se afastavam muito dos valores presentes nos certificados das amostras padrão (normalmente, as temperaturas situam-se entre 20,5 °C e 21,5 °C).

Para o controlo das grandezas de influência foi utilizado um termo higrómetro digital 1620 Dewk da *Fluke Company*, com uma resolução de 0,01 °C para a temperatura, e 1 % para a humidade relativa, estando ilustrado na figura 5.1.



Figura 5.1 – Termo higrómetro digital 1620 Dewk da *Fluke Company*.

O laboratório é climatizado e o espectrofotómetro encontra-se numa bancada isolada de vibrações exteriores, sem exposição direta de luz e do ar condicionado. Sempre que foram realizadas medições o espectrofotómetro foi ligado, no mínimo, uma hora antes da sua utilização, de modo a garantir a estabilidade dos seus componentes óticos e eletrónicos, tendo sido de seguida, efetuados testes de desempenho através do respetivo programa informático.

Os filtros e as placas cerâmicas encontram-se próximos do instrumento de medição para se encontrarem nas mesmas condições ambientais que o espectrofotómetro.

Todos os filtros ou placas cerâmicas utilizados foram manuseados com luvas de algodão isentas de pelo, de modo a evitar a sua contaminação. Antes de cada leitura, foram previamente limpos com azoto comprimido durante cerca de 5 segundos, de modo a remover algumas impurezas que pudessem interferir com os resultados.

Na figura 5.2, encontram-se ilustrados os dois espectrofotómetros existentes no laboratório e a garrafa de azoto comprimido.



Figura 5.2 - Garrafa de azoto comprimido, espectrofotómetro Cary 5E à esquerda e espectrofotómetro Lambda 950 à direita.

As medições das grandezas fotométricas, foram realizadas com o espectrofotómetro de referência, Lambda 950 da PerkinElmer, sendo este um espectrofotómetro de duplo feixe e com dois monocromadores. As medições feitas pelo aparelho de medição são transmitidas para o computador do laboratório, onde se encontra instalado o programa informático UV Winlab da PerkinElmer, sendo também o controlo do espectrofotómetro feito através deste programa.

Para a medição do fator de reflexão foi colocada no Lambda 950 uma esfera integrante de 150 mm.

Na figura 5.3 encontra-se ilustrada a interface gráfica do programa UV Winlab da PerkinElmer e na figura 5. encontra-se uma fotografia do interior da esfera integrante de 150 mm utilizada nas medições.

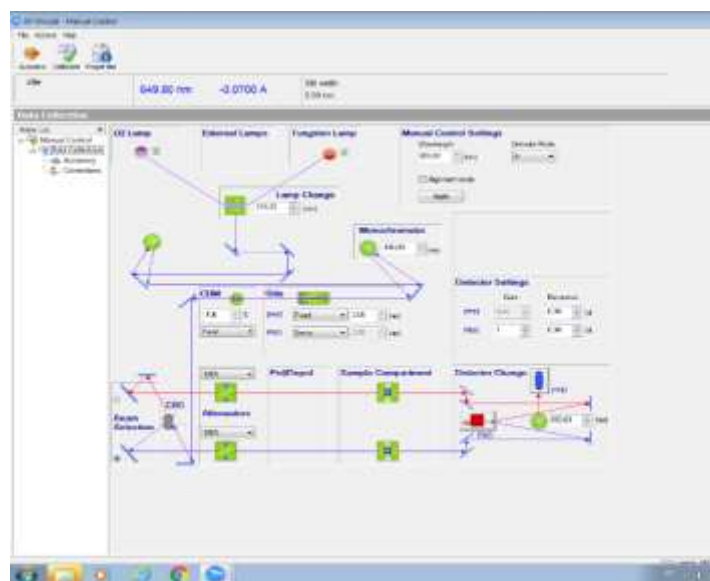


Figura 5.3 - Interface gráfica do programa informático UV Winlab da PerkinElmer.

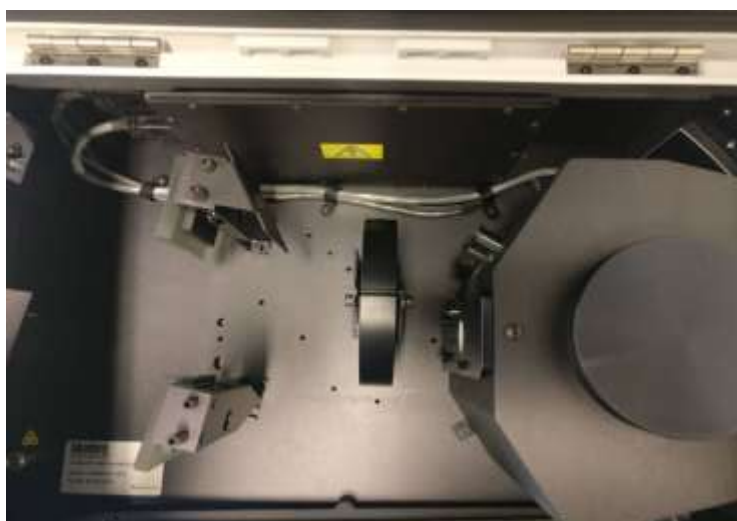


Figura 5.4 - Interior da esfera integrante de 150mm.

## 5.2. Medição das grandezas fotométricas

Este subcapítulo tem como objetivo explicar o método utilizado na medição das grandezas fotométricas.

Na realização deste trabalho não foi alterado o método de medição utilizado no laboratório, tendo sido estudado por trabalhos anteriores e não sendo um dos objetivos.

Para que fosse garantida a estabilidade ambiental dentro do compartimento de amostra do espectrofotômetro, a medição do fator de transmissão/reflexão só foi iniciada entre 1 a 2 minutos após o fecho da porta do compartimento.

Para que fosse possível diminuir os efeitos da luz parasita, do ruído e da não linearidade dos detectores, na medição dos fatores das amostras em análise seguiu-se a seguinte sequência de leituras:

$$T'_0(\lambda), T'_{100}(\lambda), T'_f(\lambda), T'_{100}(\lambda), T'_0(\lambda)$$

ou

$$R'_0(\lambda), R'_{ref}(\lambda), R'_c(\lambda), R'_{ref}(\lambda), R'_0(\lambda)$$

onde,

$T'_0(\lambda)$  – fator de transmissão de 0 %, sendo utilizada uma amostra totalmente opaca;

$T'_{100}(\lambda)$  – fator de transmissão de 100 %, não sendo colocada nenhuma amostra, havendo total passagem da luz;

$T'_f(\lambda)$  – fator de transmissão do filtro que se quer obter;

$R'_0(\lambda)$  – fator de reflexão de 0 %, tendo sido utilizada uma armadilha, onde se dá a perda dos fótons;

$R'_{ref}(\lambda)$  – fator de reflexão próximo de 100 % de uma amostra certificada, sendo utilizada uma amostra totalmente refletora, brilhante ou mate, consoante o que se quer medir;

$R'_c(\lambda)$  - fator de reflexão da placa cerâmica que se quer obter.

Os resultados das medições corresponderam a sequências efetuadas em dois momentos diferentes, distanciados no mínimo de 24 h. Para cada sequência, os valores do fator de transmissão/reflexão foram repetidos 5 vezes para cada comprimento de onda. Desta maneira obteve-se a condição de reprodutibilidade e repetibilidade na medição.

As medições incidiram no centro dos filtros ou cerâmicos com uma área de medição igual ao tamanho do feixe incidente.

## 6. Estudo de Caso

Neste capítulo, apresentam-se todos os procedimentos utilizados para a calibração do espectrofotómetro, certificação de filtros em fator de transmissão regular, certificação de cerâmicas em fator de reflexão regular e classificação de filtros e cerâmicas com base em sistemas colorimétricos.

### 6.1. Aplicação e validação do modelo de calibração

Neste subcapítulo pretende-se validar o modelo de calibração desenvolvido no âmbito deste trabalho. Numa primeira etapa procedeu-se à aplicação do modelo na calibração do espectrofotómetro em fator de transmissão regular, tendo-se procedido à validação numa segunda etapa.

Para a calibração do espectrofotómetro são necessárias amostras de referência certificadas (MRC). Estas amostras são medidas com o espectrofotómetro que se pretende calibrar, sendo os valores obtidos, comparados com os valores certificados, de modo a ser construída uma reta de calibração que irá ser utilizada na correção dos valores medidos.

Para a aplicação e validação do modelo foram escolhidos 9 filtros de tamanho *standard*, aproximadamente 56 mm × 12 mm × 12 mm, certificados pelo NPL no ano de 2015, sendo estes: HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93, JG93. Este conjunto de filtros encontra-se ilustrado na figura 6.1.

As medições foram efetuadas nos seguintes comprimentos de onda: 400 nm, 500 nm, 600 nm, 700 nm, 800 nm, 900 nm, 1000 nm. Estes foram escolhidos com base nos valores certificados pelo NPL e em certificados efetuados no IPQ.

Os parâmetros do espectrofotómetro relativos à largura de fenda (SBW – *Spectral Band Width*) e ao tempo de resposta do detetor (*ave time*), foram utilizados de acordo com o certificado do NPL. Assim sendo foi utilizada uma largura de fenda igual a 1 nm e um tempo de resposta do detetor de 0,8 s.



Figura 6.1 - Filtros HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93, JG93.

### 6.1.1. Registo e tratamento de dados

A recolha de dados fez-se através do programa de aquisição de dados do Lambda 950 e o tratamento de dados através de um documento criado no programa *Microsoft office Excel*.

Tendo sido seguido o método de medição explicado no subcapítulo 5.2, foram efetuadas medições em dois dias diferentes, sendo repetidas 5 vezes em cada dia. A sequência de medições utilizada foi:

$$T'_{100_1}(\lambda), T'_{100_2}(\lambda), T'_f(\lambda), T'_{100_2}(\lambda), T'_{0_2}(\lambda)$$

onde:

$T'_{0_1}(\lambda), T'_{0_2}(\lambda)$  – fator de transmissão de 0 % medido no início e no fim da sequência, tendo sido utilizada uma amostra opaca e negra;

$T'_{100_1}(\lambda), T'_{100_2}(\lambda)$  - fator de transmissão de 100 % medido no início e no fim da sequência, não tendo sido utilizada nenhuma amostra;

$T'_f(\lambda)$  - fator de transmissão medido, para cada filtro.

Depois de efetuadas as medições procedeu-se ao cálculo da média aritmética das 5 medições efetuadas para cada amostra, bem como o respetivo desvio-padrão. Sempre que se procedeu ao cálculo do desvio-padrão foi utilizada a equação 2.6 referente ao desvio-padrão experimental segundo o GUM.

Nas tabelas 6.1 e 6.3 encontram-se as médias aritméticas e os desvios-padrão dos valores medidos para as amostras com 0 % e 100 % de transmissão, correspondentes ao 1º e 2º dia de medições, respetivamente.

Nas tabelas 6.2 e 6.4 encontram-se as médias aritméticas e os desvios-padrão dos valores obtidos para os filtros, correspondentes ao 1º e 2º dia de medições, respectivamente.

Tabela 6.1 - Médias aritméticas e desvios-padrão dos valores medidos para as amostras com 0 % e 100 % de transmissão, no 1º dia de medições.

Amostras		$\lambda$ /nm						
		400	500	600	700	800	900	1000
0 %T	$T_{0,1}(\lambda)$	-0,0042	-0,0047	-0,0052	-0,0045	-0,0013	0,0716	0,1078
	$s1(\lambda)$	0,0038	0,0026	0,0013	0,0023	0,0023	0,0073	0,0079
	$T_{0,2}(\lambda)$	-0,0046	-0,0065	-0,0033	-0,0043	-0,0034	0,0561	0,1009
	$s2(\lambda)$	0,0024	0,0025	0,0018	0,0028	0,0049	0,0110	0,0050
	$T_0(\lambda)$	-0,0044	-0,0056	-0,0043	-0,0044	-0,0024	0,0639	0,1043
	$sm(\lambda)$	0,0022	0,0018	0,0011	0,0018	0,0027	0,0066	0,0047
100 %T	$T_{100,1}(\lambda)$	100,0392	99,9966	100,0555	100,0754	100,1696	99,7953	99,8305
	$s1(\lambda)$	0,0247	0,0210	0,0454	0,0217	0,0121	0,0329	0,0180
	$T_{100,2}(\lambda)$	100,0305	99,9981	100,0498	100,1401	100,2752	99,5110	99,5943
	$s2(\lambda)$	0,0187	0,0281	0,0154	0,0233	0,0161	0,0390	0,0166
	$T_{100}(\lambda)$	100,0349	99,9974	100,0527	100,1077	100,2224	99,6531	99,7124
	$sm(\lambda)$	0,0155	0,0176	0,0240	0,0159	0,0101	0,0255	0,0123

onde,

$T_{0,1}(\lambda), T_{0,2}(\lambda)$  – média aritmética dos valores medidos para a amostra com 0 % de transmissão, no início e no fim da sequência de medições, respectivamente;

$T_{100,1}(\lambda), T_{100,2}(\lambda)$  – média aritmética dos valores medidos para a amostra com 100 % de transmissão, no início e no fim da sequência de medições, respectivamente;

$s1(\lambda)$  – desvio-padrão obtido para os valores medidos no início da sequência de medições;

$s2(\lambda)$  – desvio-padrão obtido para os valores medidos no fim da sequência de medições;

$sm(\lambda)$  – desvio-padrão do dia de medições, sendo a média de  $s1(\lambda)$  e  $s2(\lambda)$ .

Tabela 6.2 - Médias aritméticas e desvios-padrão dos valores medidos para os filtros, no 1º dia de medições.

Filtros		$\lambda$ /nm						
		400	500	600	700	800	900	1000
HY93	$T_{HY93}^*(\lambda)$	91,1658	91,4339	91,6260	91,7348	91,9352	91,9596	92,0636
	$s(\lambda)$	0,0174	0,0231	0,0190	0,0222	0,0299	0,0125	0,0114
HZ93	$T_{HZ93}^*(\lambda)$	71,0756	72,2594	71,4639	73,1088	68,1680	61,5171	56,7872
	$s(\lambda)$	0,0326	0,0048	0,0172	0,0270	0,0148	0,0068	0,0137
JA93	$T_{JA93}^*(\lambda)$	57,6550	59,4736	58,0255	60,2147	52,8168	43,7371	37,7505
	$s(\lambda)$	0,0124	0,0164	0,0195	0,0062	0,0031	0,0062	0,0072
JB93	$T_{JB93}^*(\lambda)$	29,0944	31,4056	30,5803	38,7684	38,8244	33,5420	29,4872
	$s(\lambda)$	0,0142	0,0104	0,0070	0,0088	0,0024	0,0102	0,0077
JC93	$T_{JC93}^*(\lambda)$	9,6658	11,1269	10,5052	16,7215	16,7247	12,4520	9,6762
	$s(\lambda)$	0,0077	0,0024	0,0040	0,0021	0,0080	0,0086	0,0059
JD93	$T_{JD93}^*(\lambda)$	2,1157	3,5522	3,5947	8,1477	12,3837	12,3996	11,7301
	$s(\lambda)$	0,0036	0,0035	0,0023	0,0031	0,0075	0,0086	0,0046
JE93	$T_{JE93}^*(\lambda)$	0,5340	1,0856	1,0993	3,3588	5,9498	5,9461	5,5282
	$s(\lambda)$	0,0024	0,0033	0,0008	0,0008	0,0040	0,0096	0,0096
JF93	$T_{JF93}^*(\lambda)$	0,1570	0,3797	0,3832	1,5364	3,1159	3,1386	2,8873
	$s(\lambda)$	0,0011	0,0034	0,0015	0,0053	0,0022	0,0135	0,0078
JG93	$T_{JG93}^*(\lambda)$	0,0468	0,1347	0,1367	0,7203	1,6659	1,6797	1,5386
	$s(\lambda)$	0,0038	0,0026	0,0015	0,0011	0,0030	0,0102	0,0095

onde,

$T_f^*(\lambda)$  – média aritmética dos valores medidos para cada filtro;

$s(\lambda)$  – desvio-padrão obtido para os valores medidos para cada filtro.

Tabela 6.3 - Médias aritméticas e desvios-padrão dos valores medidos para as amostras com 0 % e 100 % de transmissão, no 2º dia de medições.

Amostras		$\lambda$ /nm						
		400	500	600	700	800	900	1000
0 %T	$T_{0,1}(\lambda)$	-0,0039	-0,0037	-0,0041	-0,0033	-0,0049	0,0811	0,1178
	$s1(\lambda)$	0,0005	0,0008	0,0013	0,0014	0,0023	0,0055	0,0073
	$T_{0,2}(\lambda)$	-0,0030	-0,0029	-0,0058	-0,0071	-0,0024	0,0635	0,0964
	$s2(\lambda)$	0,0036	0,0034	0,0021	0,0019	0,0053	0,0151	0,0070
	$T_0(\lambda)$	-0,0035	-0,0033	-0,0050	-0,0052	-0,0036	0,0723	0,1071
	$sm(\lambda)$	0,0018	0,0017	0,0012	0,0012	0,0029	0,0080	0,0051
100 %T	$T_{100,1}(\lambda)$	99,9894	99,9861	100,0085	100,0158	99,9916	99,8604	99,8830
	$s1(\lambda)$	0,0171	0,0096	0,0098	0,0159	0,0266	0,0191	0,0150
	$T_{100,2}(\lambda)$	100,0287	100,0283	100,1091	100,1309	100,2030	99,4280	99,5342
	$s2(\lambda)$	0,0357	0,0157	0,0187	0,0278	0,0186	0,0260	0,0068
	$T_{100}(\lambda)$	100,0090	100,0072	100,0588	100,0734	100,0973	99,6442	99,7086
	$sm(\lambda)$	0,0198	0,0092	0,0106	0,0160	0,0162	0,0161	0,0082

Tabela 6.4 - Médias aritméticas e desvios-padrão dos valores medidos para os filtros, no 2º dia de medições..

Filtros		$\lambda$ /nm						
		400	500	600	700	800	900	1000
HY93	$T_{HY93}^*(\lambda)$	91,0475	91,3340	91,5517	91,7124	91,7760	91,9689	92,0787
	$s(\lambda)$	0,0221	0,0128	0,0113	0,0312	0,0186	0,0126	0,0140
HZ93	$T_{HZ93}^*(\lambda)$	71,0074	72,2280	71,4269	73,0985	68,0957	61,5527	56,8158
	$s(\lambda)$	0,0223	0,0254	0,0176	0,0183	0,0126	0,0060	0,0071
JA93	$T_{JA93}^*(\lambda)$	57,6077	59,4336	57,9813	60,1722	52,7419	43,7477	37,7672
	$s(\lambda)$	0,0261	0,0185	0,0134	0,0174	0,0069	0,0162	0,0051
JB93	$T_{JB93}^*(\lambda)$	29,0987	31,4018	30,5746	38,7619	38,7842	33,5660	29,5157
	$s(\lambda)$	0,0087	0,0078	0,0058	0,0175	0,0108	0,0103	0,0111
JC93	$T_{JC93}^*(\lambda)$	9,6780	11,1339	10,5086	16,7285	16,7198	12,4643	9,6845
	$s(\lambda)$	0,0083	0,0025	0,0041	0,0071	0,0069	0,0066	0,0091
JD93	$T_{JD93}^*(\lambda)$	2,1088	3,5528	3,5907	8,1388	12,3602	12,4012	11,7416
	$s(\lambda)$	0,0042	0,0050	0,0030	0,0066	0,0019	0,0094	0,0113
JE93	$T_{JE93}^*(\lambda)$	0,5362	1,0826	1,0965	3,3562	5,9398	5,9514	5,5443
	$s(\lambda)$	0,0021	0,0012	0,0023	0,0032	0,0033	0,0090	0,0075

Continuação Tabela 6.4 - Médias aritméticas e desvios-padrão dos valores medidos para os filtros, no 2º dia de medições.

Filtros		$\lambda$ /nm						
		400	500	600	700	800	900	1000
JF93	$T_{JF93}^*(\lambda)$	0,1562	0,3799	0,3863	1,5358	3,1120	3,1356	2,8910
	$s(\lambda)$	0,0075	0,0043	0,0025	0,0023	0,0037	0,0035	0,0063
JG93	$T_{JG93}^*(\lambda)$	0,0495	0,1337	0,1376	0,7178	1,6605	1,6884	1,5477
	$s(\lambda)$	0,0044	0,0027	0,0019	0,0034	0,0037	0,0059	0,0107

Obtidas as médias aritméticas e os desvios-padrão dos valores das medições em cada dia, procedeu-se ao cálculo do fator de transmissão de cada filtro.

#### Cálculo dos valores do fator de transmissão dos filtros $T_f(\lambda)$

Os fatores de transmissão foram calculados para cada comprimento de onda com base na equação 6.1, utilizada no laboratório.

$$T_f(\lambda) = 100 \times \frac{T_f^*(\lambda) - T_0(\lambda)}{T_{100}(\lambda) - T_0(\lambda)} \quad (6.1)$$

onde,

$T_0(\lambda)$ ,  $T_{100}(\lambda)$  – média aritmética dos 2 dias de medição, das amostras correspondentes a 0 % T e 100 % T, respetivamente;

$T_f^*(\lambda)$  – média aritmética dos 2 dias de medição, do filtro que se pretende medir;

$(T_f^*(\lambda) - T_0(\lambda))$  – tem como função diminuir os efeitos da luz parasita e do ruído;

$(T_{100}(\lambda) - T_0(\lambda))^{-1}$  – tem como função diminuir os efeitos da não linearidade dos detetores.

Na tabela 6.5, encontram-se as médias aritméticas dos valores medidos nos 2 dias de medição, de cada amostra.

Na tabela 6.6, encontram-se os valores do fator de transmissão dos filtros, para cada comprimento de onda, obtidos através da equação 6.1.

Tabela 6.5 - Média aritmética dos valores medidos nos 2 dias de medição para cada amostra.

		$\lambda$ /nm						
Amostras		400	500	600	700	800	900	1000
0 %T	$T_0(\lambda)$	-0,0036	-0,0046	-0,0046	-0,0057	0,0004	0,0575	0,1050
100 %T	$T_{100}(\lambda)$	100,0219	100,0023	100,0557	100,0905	100,1599	99,6487	99,7105
HY93	$T_{HY93}^*(\lambda)$	91,1067	91,3840	91,5889	91,7236	91,8556	91,9643	92,0712
HZ93	$T_{HZ93}^*(\lambda)$	71,0415	72,2437	71,4454	73,1037	68,1318	61,5349	56,8015
JA93	$T_{JA93}^*(\lambda)$	57,6314	59,4536	58,0034	60,1935	52,7794	43,7424	37,7588
JB93	$T_{JB93}^*(\lambda)$	29,0965	31,4037	30,5774	38,7652	38,8043	33,5540	29,5014
JC93	$T_{JC93}^*(\lambda)$	9,6719	11,1304	10,5069	16,7250	16,7223	12,4582	9,6804
JD93	$T_{JD93}^*(\lambda)$	2,1123	3,5525	3,5927	8,1432	12,3719	12,4004	11,7358
JE93	$T_{JE93}^*(\lambda)$	0,5351	1,0841	1,0979	3,3575	5,9448	5,9487	5,5363
JF93	$T_{JF93}^*(\lambda)$	0,1566	0,3798	0,3847	1,5361	3,1140	3,1371	2,8892
JG93	$T_{JG93}^*(\lambda)$	0,0481	0,1342	0,1372	0,7191	1,6632	1,6840	1,5431

Tabela 6.6 - Valores obtidos para o fator de transmissão dos filtros, para cada comprimento de onda medido.

		$\lambda$ /nm						
Amostras		400	500	600	700	800	900	1000
HY93	$T_{HY93}(\lambda)$	91,0870	91,3823	91,5382	91,6411	91,7090	92,2841	92,3304
HZ93	$T_{HZ93}(\lambda)$	71,0269	72,2433	71,4069	73,0391	68,0230	61,7297	56,9210
JA93	$T_{JA93}(\lambda)$	57,6202	59,4541	57,9730	60,1412	52,6949	43,8642	37,8030
JB93	$T_{JB93}(\lambda)$	29,0927	31,4062	30,5636	38,7336	38,7421	33,6340	29,5129
JC93	$T_{JC93}(\lambda)$	9,6730	11,1342	10,5051	16,7146	16,6953	12,4515	9,6133
JD93	$T_{JD93}(\lambda)$	2,1153	3,5569	3,5951	8,1411	12,3518	12,3935	11,6769
JE93	$T_{JE93}(\lambda)$	0,5385	1,0886	1,1018	3,3599	5,9349	5,9154	5,4528
JF93	$T_{JF93}(\lambda)$	0,1601	0,3844	0,3891	1,5403	3,1086	3,0922	2,7952
JG93	$T_{JG93}(\lambda)$	0,0517	0,1388	0,1416	0,7240	1,6602	1,6332	1,4439

Obtidos os valores do fator de transmissão de cada filtro, procedeu-se ao cálculo das incertezas associadas.

Para cada amostra medida foi calculada a incerteza do tipo A e a incerteza do tipo B, sendo estas obtidas com base na média aritmética das medições dos dois dias e nos respectivos desvios-padrão.

### Cálculo das incertezas pelo método do tipo A

Como as medições foram efetuadas em dois momentos distintos, em condições idênticas, é necessário calcular-se as incertezas padrão de repetibilidade e reprodutibilidade associadas,  $S_r$  e  $S_R$ , respetivamente. Para a obtenção de  $S_R$  usou-se a equação 6.2.

$$S_{Ri} = \sqrt{\frac{n-1}{n} \times S_{ri}^2 + S_{Mi}^2} \quad (6.2)$$

onde,

$n$  – número de medições em cada dia de medição;

$S_{Mi}$  – desvio-padrão dos valores médios obtidos nos diferentes dias de medição;

$S_{ri}$  – média dos desvios-padrão obtidos nos diferentes dias de medição.

Neste caso  $S_{ri}$  foi obtida através da equação 6.3.

$$S_{ri} = \sqrt{\frac{s(T_{a,1}^*)^2 + s(T_{a,2}^*)^2}{2}} \quad (6.3)$$

onde,

$T_{a,1}^*$  – média aritmética das medições feitas no 1º dia de medições, para cada amostra;

$T_{a,2}^*$  – média aritmética das medições feitas no 2º dia de medições, para cada amostra;

$s(T_{a,1}^*)$  – desvio-padrão dos valores obtidos no 1º dia de medições, para cada amostra;

$s(T_{a,2}^*)$  – desvio-padrão dos valores obtidos no 2º dia de medições, para cada amostra.

A incerteza de reprodutibilidade é a incerteza obtida pelo método do tipo A, sendo  $u_a = S_{Ri}$ .

Na tabela 6.7 encontram-se os valores de  $S_R$ , obtidos para cada amostra medida.

Tabela 6.7 - Incerteza de reprodutibilidade associada às medições efetuadas para cada amostra.

Amostras		$\lambda$ /nm						
		400	500	600	700	800	900	1000
0 %T	$S_R(\lambda)$	0,0020	0,0023	0,0012	0,0016	0,0028	0,0092	0,0050
100 %T	$S_R(\lambda)$	0,0248	0,0150	0,0181	0,0287	0,0893	0,0212	0,0103
HY93	$S_R(\lambda)$	0,0855	0,0726	0,0543	0,0290	0,1148	0,0130	0,0156
HZ93	$S_R(\lambda)$	0,0543	0,0276	0,0304	0,0219	0,0526	0,0258	0,0224
JA93	$S_R(\lambda)$	0,0381	0,0323	0,0346	0,0323	0,0532	0,0133	0,0130
JB93	$S_R(\lambda)$	0,0110	0,0086	0,0070	0,0132	0,0293	0,0193	0,0218
JC93	$S_R(\lambda)$	0,0112	0,0054	0,0043	0,0068	0,0075	0,0111	0,0090
JD93	$S_R(\lambda)$	0,0060	0,0039	0,0037	0,0078	0,0173	0,0082	0,0112
JE93	$S_R(\lambda)$	0,0025	0,0031	0,0025	0,0028	0,0078	0,0091	0,0138
JF93	$S_R(\lambda)$	0,0048	0,0034	0,0028	0,0037	0,0039	0,0091	0,0069
JG93	$S_R(\lambda)$	0,0042	0,0025	0,0017	0,0029	0,0048	0,0097	0,0111

### Cálculo das incertezas pelo método do tipo B

As incertezas obtidas pelo método do tipo B são caracterizadas por serem baseadas nas características técnicas do aparelho utilizado. Neste caso, tendo sido utilizado um espectrofotômetro as incertezas estão associadas ao comprimento de onda medido e aos componentes fotométricos.

Como no manual do espectrofotômetro é referido que as medições efetuadas são sempre melhores que as especificações técnicas apresentadas, considerou-se os valores presentes nas especificações como sendo a largura do intervalo de variabilidade, sendo obtidas as incertezas através da distribuição retangular e aquando da indicação de um desvio-padrão através da distribuição Gaussiana. Assim sendo foi utilizado o método do GUM presente no subcapítulo 2.5.

Sempre que as especificações foram fornecidas em função da absorvância, obteve-se a incerteza em função da absorvância,  $u(A)$ , sendo utilizada a equação 6.4, para se obter em função do fator de transmissão,  $u(T)$ .

$$u(T) = T \times \ln(10) \times u(A) \quad (6.4)$$

onde,

$T$  – fator de transmissão;

$u(T)$  – incerteza em função do fator de transmissão;

$u(A)$  – incerteza em função da absorvância.

A maior parte das especificações associadas aos componentes fotométricos foram obtidas através de medições em certos valores de absorvância ou fator de transmissão, assim sendo, para cada componente de incerteza foi obtida uma função definida por ramos, sem valor físico, que aproxima o valor da incerteza em função do fator de transmissão da amostra,  $u(T)$ . Para se chegar às funções que serão apresentadas, foram construídas outras, com a ajuda do programa Microsoft Office Excel, que se mostraram incoerentes em certos valores do fator de transmissão, tendo sido rejeitadas.

Sendo assim, as funções criadas, são constituídas por funções lineares entre os pontos fornecidos nas incertezas, e por valores constantes para os valores de T entre os pontos fornecidos e 0 %T ou 100 %T.

A incerteza resultante do cálculo pelo método do tipo B foi obtida através da equação 6.5.

$$u_B = \sqrt{u_\lambda^2 + u_{\text{ex. fot.}}^2 + u_{\text{n. lin.}}^2 + u_{\text{rep. fot.}}^2 + u_{\text{ruído fot.}}^2 + u_{\text{niv.fot.}}^2} \quad (6.5)$$

onde,

$u_\lambda$  – incerteza associada ao comprimento de onda;

$u_{\text{ex. fot.}}$  – incerteza associada à exatidão fotométrica;

$u_{\text{n. lin.}}$  – incerteza associada à não linearidade dos detetores;

$u_{\text{rep. fot.}}$  – incerteza associada à reprodutibilidade fotométrica;

$u_{\text{ruído fot.}}$  – incerteza associada ao ruído fotométrico;

$u_{\text{niv.fot.}}$  – incerteza associada ao nivelamento fotométrico.

Incerteza relacionada com o comprimento de onda ( $u_\lambda$ ) – Esta incerteza foi deduzida a partir das especificações relativas à resolução, exatidão e reprodutibilidade do duplo-monocromador do espectrofotômetro.

Na tabela 6.8 encontram-se as especificações do espectrofotômetro relativamente ao comprimento de onda.

Tabela 6.8 - Especificações do espectrofotômetro relativas ao comprimento de onda.

Região espectral: UV/Vis			
	Variabilidade /nm	Distribuição	$u(\lambda)$ /nm
Resolução /nm	0,05	Retangular	0,014
Exatidão /nm	0,16	Retangular	0,046
Reprodutibilidade /nm	0,020	Retangular	0,006
Incerteza resultante ( $u(\lambda)$ / nm)		$u(\lambda) = \sqrt{0,025^2 + 0,080^2 + 0,010^2} = 0,05$ nm	
Região espectral: NIR			
	Variabilidade /nm	Distribuição	$u(\lambda)$ /nm
Resolução /nm	0,200	Retangular	0,058
Exatidão /nm	0,600	Retangular	0,173
Reprodutibilidade /nm	0,080	Retangular	0,023
Incerteza resultante ( $u(\lambda)$ / nm)		$u(\lambda) = \sqrt{0.100^2 + 0.300^2 + 0.040^2} = 0,18$ nm	

Com a equação 6.6 procedeu-se ao cálculo da incerteza relativa ao comprimento de onda  $u(\lambda)$ .

$$u(\lambda) = \sqrt{u_{\text{res.}}^2(\lambda) + u_{\text{exat.}}^2(\lambda) + u_{\text{rep.}}^2(\lambda)} \quad (6.6)$$

Calculada  $u(\lambda)$ , obteve-se a incerteza em relação ao fator de transmissão devido a  $u(\lambda)$ , através da equação 6.7.

$$u_{\lambda}(T) = \frac{T_2 - T_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot u(\lambda) \quad (6.7)$$

Incerteza relacionada com os componentes fotométricas - Esta incerteza foi deduzida através das especificações relativas à exatidão e reprodutibilidade fotométrica, ao ruído e Nivelamento fotométrico, à não linearidade dos detetores e à luz parasita no espectrofotômetro.

Incerteza relacionada com a Exatidão fotométrica ( $u_{\text{ex.fot.}}$ ) - Foi determinada através da equação 6.9, que foi obtida com base nas especificações técnicas do espectrofotômetro, nos pontos medidos em absorvância, A, presentes na tabela 6.8.

Tabela 6.9 - Especificações do espectrofotômetro relativas à exatidão fotométrica.

Região espectral: UV/Vis/Nir					
Absorvância /A	Variabilidade /A	Distribuição	$u(A) /A$	$T /\%$	$u(T) /\%$
2	0,05	Retangular	0,014	1,00	0,0040
1	0,16	Retangular	0,046	10,00	0,0399
0,5	0,020	Retangular	0,006	31,62	0,0841

$$u(T) = \begin{cases} 0,0040 & , T \leq 1,00 \\ 0,0040 \times T & , 1,00 < T \leq 10,00 \\ 0,0020 \times T + 0,01944 & , 10,00 < T \leq 31,62 \\ 0,0841 & , 31,62 < T \leq 100,00 \end{cases} \quad (6.8)$$

Incerteza relacionada com a não linearidade dos detetores ( $u_{n. lin.}$ ) – Foi determinada através das equações 6.9 e 6.10 que foram obtidas com base nas especificações técnicas do espectrofotômetro, nos pontos medidos em absorvância, A, presentes nas tabelas 6.10 e 6.11.

Tabela 6.10 - Especificações do espectrofotômetro relativas à não linearidade dos detetores para a região UV e Visível do espectro eletromagnético.

Região espectral: UV/Vis					
Absorvância /A	Variabilidade /A	Distribuição	$u(A) /A$	$T /\%$	$u(T) /\%$
3	0,012	Retangular	0,0035	0,10	0,0008
2	0,004	Retangular	0,0012	1,00	0,0027
1	0,002	Retangular	0,0006	10,00	0,0133

$$u(T) = \begin{cases} 0,0008 & , T \leq 0,10 \\ 0,0021 \times T + 0,0006 & , 0,10 < T \leq 1,00 \\ 0,0012 \times T + 0,0015 & , 1,00 < T \leq 10,00 \\ 0,0133 & , 10,00 < T \leq 100,00 \end{cases} \quad (6.9)$$

Tabela 6.11 - Especificações do espectrofotômetro relativas à não linearidade dos detetores para a região Nir do espectro eletromagnético.

Região espectral: Nir					
Absorvância /A	Variabilidade /A	Distribuição	$u(A) /A$	$T /\%$	$u(T) /\%$
2	0,014	Retangular	0,0040	1,00	0,0093
1	0,004	Retangular	0,0012	10,00	0,0266

$$u(T) = \begin{cases} 0,0093 & , T \leq 1,00 \\ 0,0019 \times T + 0,0074 & , 1,00 < T \leq 10,00 \\ 0,0266 & , 10,00 < T \leq 100,00 \end{cases} \quad (6.10)$$

Incerteza relacionada com a reprodutibilidade fotométrica ( $u_{\text{rep.fot.}}$ ) – Foi determinada através da equação 6.11 que foi obtida com base nas especificações técnicas do espectrofotômetro, nos pontos medidos em absorvância, A, presentes na tabela 6.12.

Tabela 6.12 - Especificações do espectrofotômetro relativas à reprodutibilidade fotométrica.

Região espectral: UV/Vis/Nir					
Absorvância /A	Variabilidade /A	Distribuição	$u(A) /A$	T /%	$u(T) /\%$
1	0,00016	Gaussiana	0,00016	10,00	0,0037
0,5	0,00008	Gaussiana	0,00008	31,62	0,0058
0,3	0,00008	Gaussiana	0,00008	50,12	0,0092

$$u(T) = \begin{cases} 0,0037 & , T \leq 10,00 \\ 0,0001 \times T + 0,0027 & , 10,00 < T \leq 31,62 \\ 0,0002 \times T & , 31,62 < T \leq 50,12 \\ 0,0092 & , 50,12 < T \leq 100,00 \end{cases} \quad (6.11)$$

Incerteza relacionada com o ruído fotométrico ( $u_{\text{ruído fot.}}$ ) – Foi determinada através das equações 6.12 e 6.13 que foram obtidas com base nas especificações técnicas do espectrofotômetro, nos pontos medidos em absorvância, A, presentes nas tabelas 6.13 e 6.14.

Tabela 6.13 - Especificações do espectrofotômetro relativas ao ruído fotométrico para a região UV e Visível do espectro eletromagnético.

Região espectral: UV/Vis					
Absorvância /A	Variabilidade /A	Distribuição	$u(A) /A$	T /%	$u(T) /\%$
4	0,001	Retangular	0,00029	0,01	0,0000
2	0,0002	Retangular	0,00006	1,00	0,0001
0	0,00005	Retangular	0,00001	100,00	0,0033

$$u(T) = \begin{cases} 0,0000 & , T \leq 0,01 \\ 0,0001 \times T & , 0,01 < T \leq 1,00 \\ 0,00003 \times T + 0,0001 & , 1,00 < T \leq 100,00 \end{cases} \quad (6.12)$$

Tabela 6.14 - Especificações do espectrofotômetro relativas ao ruído fotométrico para a região Nir do espectro eletromagnético.

Região espectral: Nir					
Absorvância /A	Variabilidade /A	Distribuição	u(A) /A	T /%	u(T) /%
3	0,003	Retangular	0,00087	0,10	0,0002
2	0,0001	Retangular	0,00003	1,00	0,0001
0	0,00004	Retangular	0,00001	100,00	0,0027

$$u(T) = \begin{cases} 0,0002 & , T \leq 0,10 \\ -0,0001 \times T + 0,0002 & , 0,10 < T \leq 1,00 \\ 0,00003 \times T + 0,00004 & , 1,00 < T \leq 100,00 \end{cases} \quad (6.13)$$

Incerteza relacionada com o nivelamento fotométrico ( $u_{niv.fot.}$ ) – Foi determinada através da equação 6.4, com  $u(A) = 0,0005 A$ , constante em toda a gama de absorvância.

Incerteza relacionada com a luz parasita ( $u_{luz\ par.}$ ) – Foi determinada através da equação 6.14 que foi obtida com base nas especificações técnicas do espectrofotômetro, presentes na tabela 6.15.

Tabela 6.15 - Especificações do espectrofotômetro relativas à luz parasita.

$\lambda$ /nm	Variabilidade /nm	Distribuição	u(T) /%
220	0,00007	Retangular	0,00002
340	0,00007	Retangular	0,00002
370	0,00007	Retangular	0,00002
1420	0,0004	Retangular	0,00012
2365	0,0005	Retangular	0,00014

$$u(T) = \begin{cases} 0,00002 & , \lambda \leq 370 \\ 6,3 \times 10^{-8} \times T + 6,4 \times 10^{-6} & , 370 < \lambda < 2365 \\ 0,00014 & , \lambda \geq 2365 \end{cases} \quad (6.14)$$

Na tabela 6.16 encontram-se os valores das incertezas obtidos pelo método do tipo B para cada amostra medida.

Tabela 6.16 - Incertezas obtidas pelo método do tipo B para cada amostra.

Amostras		$\lambda$ /nm						
		400	500	600	700	800	900	1000
0%T	$u_B(\lambda)$	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0,0108	0,0108
100%T	$u_B(\lambda)$	0,1366	0,1366	0,1366	0,1367	0,1367	0,1382	0,1383
HY93	$u_B(\lambda)$	0,1293	0,1296	0,1297	0,1298	0,1299	0,1320	0,1321
HZ93	$u_B(\lambda)$	0,1142	0,1151	0,1145	0,1157	0,1122	0,1109	0,1077
JA93	$u_B(\lambda)$	0,1053	0,1065	0,1056	0,1069	0,1025	0,1014	0,0978
JB93	$u_B(\lambda)$	0,0860	0,0912	0,0893	0,0949	0,0949	0,0958	0,0902
JC93	$u_B(\lambda)$	0,0421	0,0460	0,0446	0,0583	0,0582	0,0546	0,0481
JD93	$u_B(\lambda)$	0,0103	0,0162	0,0163	0,0357	0,0487	0,0539	0,0526
JE93	$u_B(\lambda)$	0,0057	0,0064	0,0065	0,0154	0,0263	0,0311	0,0293
JF93	$u_B(\lambda)$	0,0055	0,0056	0,0056	0,0081	0,0144	0,0190	0,0180
JG93	$u_B(\lambda)$	0,0055	0,0055	0,0055	0,0059	0,0085	0,0132	0,0127

### Cálculo das incertezas resultantes da medição das amostras

Depois de obtidas as incertezas pelo método do tipo A e B, calculou-se a incerteza resultante da medição das amostras, através da equação 6.15.

$$u(T_a) = \sqrt{u_A^2(T_a) + u_B^2(T_a)} \quad (6.15)$$

onde,

$u_A(T_a)$  e  $u_B(T_a)$  – incertezas calculadas pelo método do tipo A e B, respectivamente, para uma amostra medida em fator de transmissão.

Na tabela 6.17 encontram-se os valores das incertezas resultantes obtidos para cada amostra medida.

Tabela 6.17 - Incertezas resultantes obtidas para cada amostra medida.

Amostras		$\lambda$ /nm						
		400	500	600	700	800	900	1000
0%T	$u_0(\lambda)$	0,0059	0,0060	0,0056	0,0057	0,0062	0,0142	0,0119
100%T	$u_{100}(\lambda)$	0,1388	0,1374	0,1378	0,1396	0,1633	0,1398	0,1386
HY93	$u_{HY93}^*(\lambda)$	0,1550	0,1485	0,1406	0,1330	0,1734	0,1327	0,1330
HZ93	$u_{HZ93}^*(\lambda)$	0,1265	0,1183	0,1185	0,1177	0,1239	0,1138	0,1100
JA93	$u_{JA93}^*(\lambda)$	0,1120	0,1113	0,1111	0,1117	0,1154	0,1023	0,0986
JB93	$u_{JB93}^*(\lambda)$	0,0867	0,0916	0,0896	0,0959	0,0993	0,0978	0,0928
JC93	$u_{JC93}^*(\lambda)$	0,0436	0,0463	0,0448	0,0587	0,0587	0,0557	0,0489
JD93	$u_{JD93}^*(\lambda)$	0,0119	0,0166	0,0167	0,0365	0,0517	0,0545	0,0538
JE93	$u_{JE93}^*(\lambda)$	0,0063	0,0071	0,0069	0,0156	0,0274	0,0325	0,0324
JF93	$u_{JF93}^*(\lambda)$	0,0073	0,0066	0,0063	0,0089	0,0149	0,0211	0,0193
JG93	$u_{JG93}^*(\lambda)$	0,0069	0,0060	0,0057	0,0065	0,0098	0,0164	0,0169

### Obtenção da incerteza do fator de transmissão dos filtros

Calculadas as incertezas resultantes da medição, para cada amostra, foram calculadas as incertezas dos fatores de transmissão para cada filtro, tendo sido aplicada a equação 6.16 para cada comprimento de onda medido.

A equação 6.16 foi obtida através da lei de propagação da incerteza, representada pela equação 2.13.

$$u_{T_f(\lambda)} = \sqrt{u_{T_f^*}^2 \cdot \left(\frac{-100}{T_0 - T_{100}}\right)^2 + u_{T_0}^2 \cdot \left(\frac{100 \cdot (T_f^* - T_{100})}{(T_0 - T_{100})^2}\right)^2 + u_{T_{100}}^2 \cdot \left(\frac{-100 \cdot (T_f^* - T_0)}{(T_{100} - T_0)^2}\right)^2} \quad (6.16)$$

onde,

$u_{T_f(\lambda)}$  – incerteza associada ao fator de transmissão obtido para cada filtro;

$u_{T_f^*}$ ,  $u_{T_{100}}$  e  $u_{T_0}$  – incertezas associadas aos valores de  $T_f^*$ ,  $T_{100}$  e  $T_0$  para cada comprimento de onda, respetivamente.

$\left(\frac{-100}{T_0 - T_{100}}\right)$  – coeficiente de sensibilidade associado à grandeza de entrada  $T_f^*$ ;

$\left(\frac{100 \cdot (T_f^* - T_{100})}{(T_0 - T_{100})^2}\right)$  – coeficiente de sensibilidade associado à grandeza de entrada  $T_0$ ;

$$\left(\frac{-100.(T_f^* - T_0)}{(T_{100} - T_0)^2}\right) - \text{coeficiente de sensibilidade associado à grandeza de entrada } T_{100}.$$

A esta incerteza foi aplicado um coeficiente de expansão  $k=2$ , obtendo-se a incerteza expandida de medição, correspondendo aproximadamente, a um intervalo de confiança de 95 % para uma distribuição de probabilidade t-student.

Na tabela 6.18 encontram-se os valores obtidos para os fatores de transmissão e respectivas incertezas com um fator de expansão  $k=2$ .

Tabela 6.18 - Valores obtidos para os fatores de transmissão dos filtros e respectivas incertezas com um fator de expansão  $k=2$ .

Amostras		$\lambda$ /nm						
		400	500	600	700	800	900	1000
HY93	$T_f(\lambda)$	91,09	91,38	91,54	91,64	91,71	92,28	92,33
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,40	0,39	0,38	0,37	0,46	0,37	0,37
HZ93	$T_f(\lambda)$	71,03	72,24	71,41	73,04	68,02	61,73	56,92
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,32	0,31	0,31	0,31	0,33	0,29	0,27
JA93	$T_f(\lambda)$	57,62	59,45	57,97	60,14	52,69	43,86	37,80
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,28	0,28	0,27	0,28	0,29	0,24	0,22
JB93	$T_f(\lambda)$	29,09	31,41	30,56	38,73	38,74	33,63	29,51
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,19	0,20	0,20	0,22	0,24	0,22	0,20
JC93	$T_f(\lambda)$	9,673	11,13	10,51	16,71	16,70	12,45	9,613
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,092	0,10	0,09	0,13	0,13	0,12	0,104
JD93	$T_f(\lambda)$	2,115	3,557	3,595	8,141	12,35	12,39	11,68
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,027	0,037	0,037	0,077	0,11	0,12	0,11
JE93	$T_f(\lambda)$	0,539	1,089	1,102	3,360	5,935	5,915	5,453
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,017	0,019	0,018	0,034	0,059	0,072	0,071
JF93	$T_f(\lambda)$	0,160	0,384	0,389	1,540	3,109	3,092	2,795
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,019	0,018	0,017	0,021	0,034	0,051	0,046
JG93	$T_f(\lambda)$	0,052	0,139	0,142	0,724	1,660	1,633	1,444
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,018	0,017	0,016	0,017	0,024	0,043	0,041

### Construção das curvas de calibração

De maneira a se obterem valores do fator de transmissão ou reflexão corrigidos mais próximos dos certificados, foram criadas duas retas de calibração para cada comprimento de onda, uma para valores de  $T_a$  menores que 10 % e outra para valores maiores ou iguais a 10 %. Para que seja possível a construção das duas retas de calibração para cada comprimento de onda, é necessário existirem pelo menos 3 filtros certificados, com  $T_f \geq 10\%$  e  $T_f < 10\%$  para cada comprimento de onda.

Neste trabalho, para a construção das retas de calibração, foi utilizado o modelo que considera as incertezas associadas a  $x_i$  e  $y_i$ , presente na norma ISO/TS 28037:2010.

A reta de calibração obtida para cada comprimento de onda é dada pela equação 6.17.

$$T_C = a + b \times T_f \quad (6.17)$$

onde,

$T_C$  – fator de transmissão corrigido, corresponde ao valor que se obtém com a aplicação da reta de calibração;

$a$  – ordenada na origem da reta de calibração;

$b$  – declive da reta de calibração;

$T_f$  – fator de transmissão obtido depois do tratamento de dados, valor que é corrigido com a implementação da reta de calibração.

Na tabela 6.19 encontram-se todas as constantes obtidas para a construção da reta de calibração, bem como as suas incertezas e a covariância. O processo para a obtenção das mesmas encontra-se explicado na norma ISO/TS 28037:2010.

Tabela 6.19 - Constantes obtidas para a construção das retas de calibração, incertezas associadas e covariância.

		$\lambda / \text{nm}$						
$T_f(\lambda)$		400	500	600	700	800	900	1000
< 10 %	$b(\lambda)$	1,0100	1,0058	1,0035	1,0018	0,9968	0,9723	0,9716
	$a(\lambda)$	-0,0007	-0,0016	-0,0014	-0,0007	0,0088	0,0013	0,0026
	$u_b(\lambda)$	0,0118	0,0155	0,0151	0,0127	0,0198	0,0303	0,0231
	$u_a(\lambda)$	0,0119	0,0140	0,0134	0,0230	0,0539	0,0879	0,0696
	$cov_{a,b}(\lambda)$	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0002	-0,0009	-0,0023	-0,0013

Continuação tabela 6.19 - Constantes obtidas para a construção das retas de calibração, incertezas associadas e covariância.

		$\lambda / \text{nm}$						
$T_f(\lambda)$		400	500	600	700	800	900	1000
$\geq 10 \%$	$b(\lambda)$	0,9990	1,0017	1,0008	1,0005	1,0014	0,9958	0,9962
	$a(\lambda)$	0,2978	0,0709	0,0332	0,0659	0,0005	-0,2777	-0,3626
	$u_b(\lambda)$	0,0086	0,0048	0,0047	0,0056	0,0058	0,0067	0,0073
	$u_a(\lambda)$	0,4724	0,1671	0,1622	0,2459	0,2427	0,2682	0,2881
	$cov_{a,b}(\lambda)$	-0,0037	-0,0006	-0,0006	-0,0011	-0,0011	-0,0014	-0,0017

onde,

$b(\lambda)$  – declive da reta de calibração, em função do comprimento de onda;

$a(\lambda)$  – ordenada na origem da reta de calibração, em função do comprimento de onda;

$u_b(\lambda)$  – incerteza associada ao declive da reta de calibração, em função do comprimento de onda;

$u_a(\lambda)$  – incerteza associada à ordenada na origem da reta de calibração, em função do comprimento de onda;

$cov_{a,b}(\lambda)$  – dependência linear entre o declive e a ordenada na origem da reta de calibração.

### 6.1.2. Validação do modelo de calibração

Para validar o modelo de calibração, primeiramente procedeu-se à verificação da condição imposta pela norma ISO/TS 28037:2010, onde para se aceitar a reta construída, é necessário que o valor de qui-quadrado observado, não exceda o quantil de 95 % da distribuição do qui-quadrado.

A obtenção do qui-quadrado observado deu-se através do procedimento descrito na norma e o quantil de 95 % foi obtido através da função “INV.CHIQ” do Microsoft Office Excel.

Foram também aplicadas as retas de calibração aos valores do fator de transmissão obtidos no laboratório para os filtros com que se fez a calibração, de maneira a ser possível calcular o valor do erro relativo através da equação 6.18.

$$E_r = \frac{|T_C - T_{NPL}|}{T_{NPL}} \cdot 100 \quad (6.18)$$

onde,

$T_C$  – fator de transmissão corrigido, corresponde ao valor obtido com a aplicação da reta de calibração;

$T_{NPL}$  – fator de transmissão certificado pelo NPL.

Na tabela 6.20 encontra-se o fator de transmissão corrigido, o fator de transmissão certificado e o valor do erro relativo em percentagem, para cada filtro em cada comprimento de onda medido.

Tabela 6.20 - Fator de transmissão corrigido, fator de transmissão certificado e valor do erro relativo em percentagem, para cada filtro em cada comprimento de onda medido.

Filtro		$\lambda$ /nm						
		400	500	600	700	800	900	1000
HY93	$T_C(\lambda)$	91,30	91,61	91,65	91,75	91,84	91,62	91,62
	$T_{NPL}(\lambda)$	91,30	91,48	91,54	91,66	91,79	91,87	91,94
	$E_r(\lambda) / \%$	0,00	0,14	0,12	0,10	0,05	0,28	0,35
HZ93	$T_C(\lambda)$	71,26	72,44	71,50	73,14	68,12	61,19	56,34
	$T_{NPL}(\lambda)$	71,35	72,47	71,54	73,16	68,11	61,17	56,23
	$E_r(\lambda) / \%$	0,13	0,05	0,06	0,02	0,01	0,03	0,20
JA93	$T_C(\lambda)$	57,86	59,63	58,05	60,24	52,77	43,40	37,30
	$T_{NPL}(\lambda)$	57,76	59,59	58,03	60,21	52,75	43,26	37,13
	$E_r(\lambda) / \%$	0,18	0,06	0,04	0,05	0,03	0,33	0,45
JB93	$T_C(\lambda)$	29,36	31,53	30,62	38,82	38,80	33,21	29,04
	$T_{NPL}(\lambda)$	29,38	31,67	30,72	38,94	38,88	33,11	28,96
	$E_r(\lambda) / \%$	0,06	0,44	0,32	0,31	0,22	0,31	0,27
JC93	$T_C(\lambda)$	9,769	11,22	10,55	16,79	16,72	12,12	9,343
	$T_{NPL}(\lambda)$	9,760	11,20	10,53	16,76	16,70	12,18	9,360
	$E_r(\lambda) / \%$	0,09	0,21	0,16	0,17	0,11	0,48	0,18
JD93	$T_C(\lambda)$	2,136	3,576	3,606	8,155	12,37	12,06	11,27
	$T_{NPL}(\lambda)$	2,139	3,580	3,610	8,170	12,38	12,11	11,38
	$E_r(\lambda) / \%$	0,15	0,12	0,11	0,19	0,09	0,38	0,97
JE93	$T_C(\lambda)$	0,543	1,093	1,104	3,365	5,924	5,753	5,301
	$T_{NPL}(\lambda)$	0,543	1,091	1,102	3,360	5,930	5,760	5,300
	$E_r(\lambda) / \%$	0,04	0,21	0,20	0,15	0,09	0,13	0,01
JF93	$T_C(\lambda)$	0,161	0,385	0,389	1,542	3,107	3,008	2,719
	$T_{NPL}(\lambda)$	0,162	0,383	0,388	1,538	3,102	2,999	2,707
	$E_r(\lambda) / \%$	0,36	0,51	0,27	0,28	0,17	0,29	0,43
JG93	$T_C(\lambda)$	0,051	0,138	0,141	0,725	1,664	1,589	1,406
	$T_{NPL}(\lambda)$	0,051	0,140	0,142	0,727	1,665	1,592	1,410
	$E_r(\lambda) / \%$	1,92	1,66	1,08	0,33	0,09	0,18	0,32

### 6.1.3. Conclusão

Concluiu-se que o método de calibração construído no âmbito deste trabalho é válido, pois permite a construção das retas de calibração segundo a norma ISO/TS 28037:2010, não sendo necessário excluir pontos de medição e apresenta valores do erro relativo abaixo de 5 % aquando da implementação das retas de calibração.

## 6.2. Aplicação do modelo de certificação em fator de transmissão

Neste subcapítulo pretende-se demonstrar a aplicação do modelo de certificação de filtros em fator de transmissão construído no âmbito da realização deste trabalho. Numa primeira etapa, procedeu-se à calibração do espectrofotómetro em fator de transmissão regular e numa segunda etapa, procedeu-se à certificação dos filtros em fator de transmissão.

Os filtros escolhidos para aplicar o modelo de certificação, fazem parte da comparação interlaboratorial “Euramet-PR-K6” de 5 filtros de tamanho maior do que o *standard*, aproximadamente 51 mm × 51 mm, sendo estes: A25, B25, C25, D25, E25.

Para a calibração do espectrofotómetro foram escolhidos 6 filtros de tamanho maior do que o *standard*, aproximadamente 50 mm × 50 mm × 2 mm, certificados pelo NPL no ano de 2006, sendo estes: AG, AH, AJ, AK, AL, AM, ilustrados na figura 6.2.

As medições foram efetuadas nos seguintes comprimentos de onda: 380 nm, 400 nm, 500 nm, 600 nm, 700 nm, 800 nm, 900 nm, 1000 nm. Estes foram escolhidos com base nos valores utilizados na comparação interlaboratorial que estava a decorrer.

Os parâmetros do espectrofotómetro relativos à largura de fenda (SBW – *Spectral Band Width*) e ao tempo de resposta do detetor (*ave time*), foram utilizados de acordo com o certificado do NPL. Assim sendo foi utilizada uma largura de fenda igual a 1 nm e um tempo de resposta do detetor de 0,8 s.

Neste subcapítulo não foi possível fazer-se a validação do modelo de certificação devido a ainda não ter sido feita a análise dos resultados da comparação interlaboratorial.



Figura 6.2 – Filtros AG, AH, AJ, AK, AL, AM.

### 6.2.1. Calibração do espectrofotômetro – obtenção das retas de calibração

O registro e o tratamento de dados experimentais, foi feito como apresentando no subcapítulo 6.1. Assim sendo, como foram utilizados diferentes filtros para a calibração do espectrofotômetro, na tabela 6.21 encontram-se os valores obtidos para o fator de transmissão de cada filtro em função do comprimento de onda e as incertezas associadas.

Tabela 6.21 - Valores obtidos para o fator de transmissão de cada filtro em função do comprimento de onda e respectivas incertezas com um fator de expansão  $k=2$ .

Filtros		$\lambda / \text{nm}$							
		380	400	500	600	700	800	900	1000
AG	$T_f(\lambda)$	92,55	92,66	92,95	93,09	93,20	93,50	93,21	93,30
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,38	0,38	0,38	0,38	0,39	0,37	0,42	0,42
AH	$T_f(\lambda)$	65,06	65,16	64,71	64,41	64,49	64,92	65,67	66,06
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,30	0,30
AJ	$T_f(\lambda)$	35,64	35,24	32,67	31,55	30,83	30,71	31,19	31,29
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,21	0,22	0,21	0,21	0,20	0,21	0,21	0,21
AK	$T_f(\lambda)$	10,26	9,994	8,588	8,458	8,385	8,453	8,775	8,920
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,10	0,094	0,088	0,081	0,086	0,080	0,099	0,105
AL	$T_f(\lambda)$	3,833	3,723	3,178	2,957	2,800	2,868	3,033	3,076
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,063	0,067	0,063	0,067	0,060	0,069	0,057	0,056
AM	$T_f(\lambda)$	1,151	1,119	0,980	0,952	0,944	1,026	1,149	1,215
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,018	0,019	0,017	0,018	0,017	0,018	0,036	0,048

Obtidos os valores do fator de transmissão e as respectivas incertezas, procedeu-se à construção das duas retas de calibração para cada comprimento de onda, de forma análoga ao modelo de calibração explicado no subcapítulo 6.1, tendo sido utilizada a norma ISO/TS 28037:2010.

Na tabela 6.22 encontram-se os valores obtidos para as constantes necessárias para a construção das retas de calibração, bem como as incertezas associadas e a sua covariância.

Tabela 6.22 - Constantes obtidas para a construção das retas de calibração, incertezas associadas e covariância.

		$\lambda$ /nm							
$T_f(\lambda)$		380	400	500	600	700	800	900	1000
< 10 %	$b(\lambda)$	0,9799	0,9799	0,9820	0,9843	0,9859	0,9876	0,9768	0,9803
	$a(\lambda)$	0,0009	0,0061	0,0072	0,0044	0,0054	-0,0062	-0,0135	-0,0157
	$u_b(\lambda)$	0,0136	0,0136	0,0144	0,0142	0,0149	0,0148	0,0193	0,0205
	$u_a(\lambda)$	0,0307	0,0305	0,0279	0,0280	0,0279	0,0296	0,0514	0,0622
	$cov_{a,b}(\lambda)$	-0,0003	-0,0003	-0,0003	-0,0003	-0,0003	-0,0003	-0,0007	-0,0010
$\geq 10$ %	$b(\lambda)$	1,0077	1,0073	1,0044	1,0037	1,0029	1,0013	1,0101	1,0091
	$a(\lambda)$	-0,6728	-0,6265	-0,3550	-0,2653	-0,2014	-0,2395	-0,9323	-0,8766
	$u_b(\lambda)$	0,0102	0,0102	0,0095	0,0093	0,0091	0,0090	0,0112	0,0112
	$u_a(\lambda)$	0,5934	0,5921	0,5402	0,5202	0,4995	0,5053	0,6240	0,6269
	$cov_{a,b}(\lambda)$	-0,0056	-0,0056	-0,0047	-0,0044	-0,0041	-0,0041	-0,0063	-0,0063

onde,

$b(\lambda)$  – declive da reta de calibração, em função do comprimento de onda;

$a(\lambda)$  – ordenada na origem da reta de calibração, em função do comprimento de onda;

$u_b(\lambda)$  – incerteza associada ao declive da reta de calibração, em função do comprimento de onda;

$u_a(\lambda)$  – incerteza associada à ordenada na origem da reta de calibração, em função do comprimento de onda;

$cov_{a,b}(\lambda)$  – dependência linear entre o declive e a ordenada na origem da reta de calibração.

### 6.2.2. Certificação dos filtros em fator de transmissão

O registo e o tratamento de dados experimentais para os filtros certificados, foi feito como apresentando no subcapítulo 6.1 até à obtenção dos fatores de transmissão,  $t_f$ , e das respectivas incertezas,  $u_{t_f}$ . Na tabela 6.23 encontram-se os valores obtidos, para o fator de transmissão de cada filtro em função do comprimento de onda e as incertezas associadas.

Tabela 6.23 - Valores obtidos para os fatores de transmissão dos filtros e respectivas incertezas com um fator de expansão  $k=2$ .

Filtros		$\lambda$ /nm							
		380	400	500	600	700	800	900	1000
A25	$T_f(\lambda)$	91,61	91,77	92,00	92,14	92,23	92,26	92,34	92,32
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,41	0,44	0,38	0,40	0,42	0,40	0,39	0,38
B25	$T_f(\lambda)$	41,47	61,40	62,72	61,54	64,26	58,17	51,18	46,41
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,25	0,28	0,28	0,28	0,28	0,27	0,27	0,25
C25	$T_f(\lambda)$	2,120	9,487	9,136	7,659	16,049	14,939	10,418	7,779
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,044	0,088	0,085	0,072	0,125	0,118	0,126	0,102
D25	$T_f(\lambda)$	0,035	0,517	0,838	0,837	2,653	3,223	2,304	1,705
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,017	0,017	0,018	0,019	0,030	0,034	0,040	0,041
E25	$T_f(\lambda)$	0,003	0,033	0,087	0,098	0,492	0,948	0,843	0,707
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,019	0,018	0,017	0,018	0,017	0,019	0,033	0,037

Obtidos os valores do fator de transmissão e as respectivas incertezas, aplicaram-se as retas de calibração, através da equação 6.17 com a aplicação das constantes obtidas na tabela 6.22. As retas de calibração foram aplicadas consoante o fator de transmissão fosse  $< 10\%$  ou  $\geq 10\%$ .

Posteriormente, calculou-se as incertezas associadas aos valores obtidos com a aplicação da reta de calibração usando a equação 6.18. Como as retas de calibração foram construídas utilizando os valores das incertezas expandidas de medição, a incerteza dada pela equação 6.18, já é expandida, com um coeficiente de expansão  $k=2$ , correspondendo aproximadamente, a um intervalo de confiança de 95% para uma distribuição normal.

$$u_{T_C}^2 = u_a^2 + T_f^2 \cdot u_b^2 + 2 \cdot T_f \cdot cov_{a,b} + b^2 \cdot u_{T_f}^2 \quad (6.18)$$

onde,

$u_{T_C}$  – incerteza associada ao fator de transmissão corrigido;

$u_a$  – incerteza associada ao valor obtido para a ordenada na origem da reta de calibração;

$u_b$  – incerteza associada ao valor obtido para o declive da reta de calibração;

$cov_{a,b}$  – dependência linear entre o declive e a ordenada na origem da reta de calibração;

$b$  – declive da reta de calibração;

$T_f$  – fator de transmissão obtido depois do tratamento de dados, valor que é corrigido com a implementação da reta de calibração.

O fator de transmissão corrigido e a incerteza associada, correspondem aos valores certificados, através do modelo de certificação construído.

Na tabela 6.24 encontram-se os valores obtidos para os fatores de transmissão corrigidos, obtidos depois da aplicação das retas de calibração, bem como as incertezas associadas.

Tabela 6.24 - Valores obtidos para os fatores de transmissão corrigidos e respectivas incertezas com um fator de expansão  $k=2$ .

Filtros		$\lambda / \text{nm}$							
		380	400	500	600	700	800	900	1000
A25	$T_c(\lambda)$	91,64	91,81	92,05	92,22	92,30	92,14	92,34	92,28
	$U_{T_c}(\lambda)$	0,61	0,63	0,58	0,60	0,61	0,59	0,66	0,66
B25	$T_c(\lambda)$	41,12	61,22	62,64	61,50	64,25	58,01	50,76	45,96
	$U_{T_c}(\lambda)$	0,35	0,36	0,37	0,36	0,38	0,35	0,38	0,37
C25	$T_c(\lambda)$	2,078	9,302	8,978	7,544	15,89	14,72	9,591	7,611
	$U_{T_c}(\lambda)$	0,048	0,139	0,141	0,116	0,39	0,41	0,536	0,155
D25	$T_c(\lambda)$	0,035	0,513	0,830	0,828	2,621	3,177	2,237	1,656
	$U_{T_c}(\lambda)$	0,035	0,031	0,028	0,028	0,041	0,048	0,053	0,058
E25	$T_c(\lambda)$	0,004	0,038	0,092	0,101	0,490	0,930	0,810	0,678
	$U_{T_c}(\lambda)$	0,036	0,035	0,032	0,032	0,029	0,029	0,052	0,063

### 6.2.3. Conclusão

Numa primeira etapa, construiu-se as retas de calibração para a medição de filtros de tamanho maior que o *standard* em fator de transmissão regular, tendo-se verificado que todas as retas de calibração eram válidas segundo a norma ISO/TS 28037:2010.

Com as retas de calibração obtidas procedeu-se à certificação em fator de transmissão regular dos filtros: A25, B25, C25, D25, E25. Para os comprimentos de onda medidos, obtiveram-se os seguintes valores:

- a amostra A25 apresentou fatores de transmissão entre 91,64 % e 92,34 % com uma incerteza expandida entre 0,58 % e 0,66 %;
- a amostra B25 apresentou fatores de transmissão entre 41,12 % e 64,25 % com uma incerteza expandida entre 0,35 % e 0,38 %;
- a amostra C25 apresentou fatores de transmissão entre 2,078 % e 15,89 % com uma incerteza expandida entre 0,048 % e 0,536 %;

- a amostra D25 apresentou fatores de transmissão entre 0,035 % e 3,177 % com uma incerteza expandida entre 0,028 % e 0,058 %;
- a amostra E25 apresentou fatores de transmissão entre 0,004 % e 0,930 % com uma incerteza expandida entre 0,029 % e 0,063 %.

### 6.3. Aplicação do modelo de certificação de filtros em colorimetria

Neste subcapítulo pretende-se demonstrar a aplicação do modelo de certificação de filtros em colorimetria construído no âmbito da realização deste trabalho. Numa primeira etapa, procedeu-se à calibração do espectrofotómetro em fator de transmissão regular, numa segunda etapa, procedeu-se à certificação dos filtros em fator de transmissão regular, numa terceira etapa, procedeu-se à certificação dos filtros em colorimetria e numa quarta etapa, procedeu-se à validação do modelo.

Os filtros escolhidos para aplicar o modelo de certificação, fazem parte de um conjunto produzido pela *Hoffman Engineering Corporation* de 20 filtros de tamanho maior do que o *standard*, aproximadamente 50,8 mm × 50,8 mm × 2mm. Deste conjunto foram escolhidos 3 filtros, sendo estes: MEL B1, MEL G2, MEL Y2, ilustrados na figura 6.3. Estes filtros são certificados pela *Hoffman Engineering Corporation*, tanto em fator de transmissão como em colorimetria.

Para a calibração do espectrofotómetro foram escolhidos 6 filtros de tamanho maior do que o *standard*, aproximadamente 50 mm × 50 mm × 2 mm, certificados pelo NPL no ano de 2006, sendo estes: AG, AH, AJ, AK, AL, AM.

As medições foram efetuadas na região do visível, com um intervalo de comprimento de onda de 10 nm. Neste trabalho considerou-se região visível como sendo a faixa de radiação com comprimentos de onda compreendidos entre 380 nm e 770 nm.

Como foram feitas medições em muitos comprimentos ondas, correspondendo a um grande número de dados obtidos, na calibração do espectrofotómetro e na certificação dos filtros em fator de transmissão, só estão apresentados os valores obtidos para os seguintes comprimentos de onda: 460 nm, 500 nm, 550 nm, 600 nm, 720 nm, 770 nm.

Os parâmetros do espectrofotómetro relativos à largura de fenda (*SBW – Spectral Band Width*) e ao tempo de resposta do detetor (*ave time*), foram utilizados de acordo com o certificado do NPL. Assim sendo foi utilizada uma largura de fenda igual a 1nm e um tempo de resposta do detetor de 0,8 s.

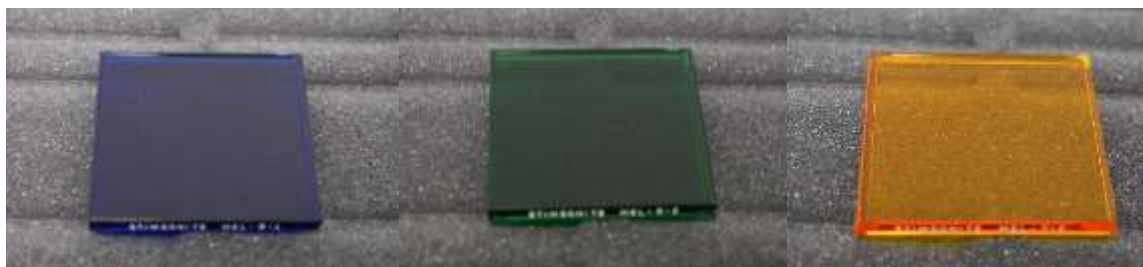


Figura 6.3 – Filtros MEL B1 à esquerda, MEL G2 no centro, MEL Y2 à direita.

### 6.3.1. Calibração do espectrofotômetro – obtenção das retas de calibração

O registo e o tratamento de dados experimentais, foi feito como apresentado no subcapítulo 6.1. Assim sendo, como foram utilizados diferentes filtros para a calibração do espectrofotômetro, na tabela 6.25 encontram-se os valores obtidos, para o fator de transmissão de cada filtro em função do comprimento de onda e para as incertezas associadas, bem como os valores certificados pelo NPL.

Tabela 6.25 - Valores obtidos e valores certificados pelo NPL para o fator de transmissão de cada filtro em função do comprimento de onda e respectivas incertezas com um fator de expansão  $k=2$ .

Filtros		$\lambda / \text{nm}$					
		460	500	550	600	720	770
AG	$T_f(\lambda)$	92,85	92,95	93,03	93,09	93,24	93,27
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,37	0,38	0,37	0,38	0,37	0,38
	$T_{\text{NPL}}(\lambda)$	93,08	93,15	93,22	93,28	93,36	93,41
	$U_{T_{\text{NPL}}}(\lambda)$	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
AH	$T_f(\lambda)$	64,94	64,71	64,50	64,41	64,54	64,70
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,29	0,29	0,28	0,29	0,29	0,29
	$T_{\text{NPL}}(\lambda)$	64,67	64,49	64,35	64,28	64,45	64,63
	$U_{T_{\text{NPL}}}(\lambda)$	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27

Continuação tabela 6.25 - Valores obtidos e certificados pelo NPL para o fator de transmissão de cada filtro em função do comprimento de onda e respectivas incertezas com um fator de expansão  $k=2$ .

Filtros		$\lambda$ /nm					
		460	500	550	600	720	770
AJ	$T_f(\lambda)$	33,56	32,67	31,99	31,55	30,73	30,56
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,21	0,21	0,21	0,21	0,20	0,20
	$T_{NPL}(\lambda)$	33,34	32,50	31,84	31,43	30,65	30,53
	$U_{T_{NPL}}(\lambda)$	0,20	0,21	0,21	0,20	0,20	0,20
AK	$T_f(\lambda)$	8,975	8,588	8,463	8,458	8,376	8,398
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,090	0,088	0,082	0,081	0,084	0,084
	$T_{NPL}(\lambda)$	8,840	8,460	8,340	8,340	8,280	8,300
	$U_{T_{NPL}}(\lambda)$	0,081	0,078	0,077	0,077	0,080	0,080
AL	$T_f(\lambda)$	3,338	3,178	3,062	2,956	2,789	2,800
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,061	0,063	0,066	0,067	0,059	0,064
	$T_{NPL}(\lambda)$	3,254	3,103	2,990	2,897	2,747	2,760
	$U_{T_{NPL}}(\lambda)$	0,036	0,034	0,033	0,032	0,032	0,032
AM	$T_f(\lambda)$	1,012	0,980	0,966	0,952	0,951	0,983
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,018	0,017	0,018	0,018	0,018	0,018
	$T_{NPL}(\lambda)$	1,002	0,971	0,956	0,943	0,946	0,977
	$U_{T_{NPL}}(\lambda)$	0,013	0,013	0,012	0,012	0,012	0,013

Obtidos os valores do fator de reflexão e as respectivas incertezas, procedeu-se à construção das duas retas de calibração para cada comprimento de onda, de forma análoga ao modelo de calibração explicado no subcapítulo 6.1, tendo sido utilizada a norma ISO/TS 28037:2010.

Na tabela 6.26 encontram-se os valores obtidos para as constantes necessárias para a construção das retas de calibração, bem como as incertezas associadas e a covariância.

Tabela 6.26 - Constantes obtidas para a construção das retas de calibração, incertezas associadas e covariância.

		$\lambda / \text{nm}$					
$T_f(\lambda)$		460	500	550	600	720	770
< 10 %	$b(\lambda)$	0,9816	0,9820	0,9830	0,9843	0,9867	0,9868
	$a(\lambda)$	0,0062	0,0072	0,0053	0,0046	0,0065	0,0066
	$u_b(\lambda)$	0,0141	0,0144	0,0142	0,0142	0,0148	0,0151
	$u_a(\lambda)$	0,0292	0,0279	0,0280	0,0280	0,0283	0,0292
	$cov_{a,b}(\lambda)$	-0,0003	-0,0003	-0,0003	-0,0003	-0,0003	-0,0003
$\geq 10 \%$	$b(\lambda)$	1,0055	1,0044	1,0043	1,0037	1,0024	1,0017
	$a(\lambda)$	-0,4489	-0,3550	-0,3186	-0,2652	-0,1736	-0,1001
	$u_b(\lambda)$	0,0095	0,0095	0,0093	0,0093	0,0089	0,0089
	$u_a(\lambda)$	0,5419	0,5402	0,5238	0,5202	0,4937	0,4908
	$cov_{a,b}(\lambda)$	-0,0048	-0,0047	-0,0044	-0,0044	-0,0040	-0,0039

onde,

$b(\lambda)$  – declive da reta de calibração, em função do comprimento de onda;

$a(\lambda)$  – ordenada na origem da reta de calibração, em função do comprimento de onda;

$u_b(\lambda)$  – incerteza associada ao declive da reta de calibração, em função do comprimento de onda;

$u_a(\lambda)$  – incerteza associada à ordenada na origem da reta de calibração, em função do comprimento de onda;

$cov_{a,b}(\lambda)$  – dependência linear entre o declive e a ordenada na origem da reta de calibração.

### 6.3.2. Certificação dos filtros em fator de transmissão

Antes de se proceder às medições das amostras, correu-se a função *scan* do programa informático UV *Winlab* da *PerkinElmer* para cada filtro, com o intuito de se verificar os comprimentos de onda, onde o fator de transmissão é de 0 %, reduzindo-se assim o número de medições necessárias.

Assim sendo, de seguida descrevem-se os intervalos dos comprimentos de onda, onde o fator de transmissão foi medido:

- filtro MEL B1 – comprimentos de onda compreendidos entre os 380 nm e os 770 nm;
- filtro MEL G2 – comprimentos de onda compreendidos entre os 440 nm e os 600 nm, e entre os 720 nm e os 770 nm;
- filtro MEL Y2 – comprimentos de onda compreendidos entre os 460 nm e os 770 nm.

Para a medição dos fatores de transmissão de cada filtro foi utilizada a mesma sequência de medição dos outros subcapítulos.

O registo e o tratamento de dados experimentais para os filtros certificados, foi feito como apresentando no subcapítulo 6.2, até à obtenção dos fatores de transmissão,  $t_f$ , e das respetivas incertezas,  $u_{t_f}$ . Na tabela 6.27 encontram-se os valores obtidos, para o fator de transmissão de cada filtro em função do comprimento de onda e para as incertezas associadas.

Tabela 6.27 - Valores obtidos para os fatores de transmissão dos filtros e respetivas incertezas com um fator de expansão  $k=2$ .

Filtros		$\lambda$ /nm					
		460	500	550	600	720	770
MELB1	$T_f(\lambda)$	50,32	28,43	3,45	0,26	22,42	82,11
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,25	0,21	0,04	0,02	0,23	0,35
MEL G2	$T_f(\lambda)$	1,961	47,35	32,38	0,017	0,087	3,871
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,037	0,31	0,24	0,016	0,016	0,044
MEL Y2	$T_f(\lambda)$	0,042	16,01	68,84	88,73	91,48	91,73
	$U_{T_f}(\lambda)$	0,016	0,15	0,31	0,36	0,38	0,38

Obtidos os valores do fator de transmissão e as respetivas incertezas, aplicaram-se as retas de calibração, através da equação 6.17 com a aplicação das constantes obtidas na tabela 6.26. As retas de calibração foram aplicadas consoante o fator de transmissão fosse  $< 10\%$  ou  $\geq 10\%$ .

Posteriormente, calculou-se as incertezas associadas aos valores obtidos com a aplicação da reta de calibração da mesma forma que no capítulo 6.2.

O fator de transmissão corrigido e a incerteza associada, correspondem aos valores certificados, através do modelo de certificação construído.

Na tabela 6.28 encontram-se os valores obtidos para os fatores de transmissão corrigidos, obtidos depois da aplicação das retas de calibração, bem como as incertezas associadas.

Tabela 6.28 - Valores obtidos para os fatores de transmissão corrigidos e respectivas incertezas com um fator de expansão  $k=2$ .

Filtros		$\lambda$ /nm					
		460	500	550	600	720	770
MELB1	$T_c(\lambda)$	50,15	28,20	3,394	0,257	22,30	82,15
	$U_{T_c}(\lambda)$	0,33	0,38	0,055	0,030	0,40	0,50
MEL G2	$T_c(\lambda)$	1,932	47,20	32,20	0,021	0,093	3,827
	$U_{T_c}(\lambda)$	0,043	0,38	0,37	0,032	0,032	0,061
MEL Y2	$T_c(\lambda)$	0,047	15,72	68,81	88,79	91,53	91,78
	$U_{T_c}(\lambda)$	0,033	0,43	0,41	0,55	0,57	0,57

### 6.3.3. Certificação dos filtros em colorimetria

A certificação dos filtros em colorimetria, foi feita com base nos modelos de medição da cor CIE 1931 e CIE1964. Como fonte luminosa foi utilizada a lâmpada de Tungstênio-Halogéneo presente no espectrofotômetro.

Os filtros foram certificados segundo 3 fontes luminosas, os iluminantes padrão CIE A e D65 e o iluminante CIE C, estando as suas distribuições espectrais relativas de potência no anexo A, obtida pela CIE.

De seguida encontra-se todo o processo utilizado para se obter as coordenadas cromáticas, sendo estas, as componentes que classificam os filtros em colorimetria, segundo os sistemas de medição utilizados

#### Obtenção dos valores tristímulos e das incertezas associadas

Os valores tristímulos foram obtidos através da aplicação das equações 6.19, 6.20, 6.21.

$$X = K \cdot \sum_{380nm}^{770nm} T_c(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad (6.19)$$

$$Y = K \cdot \sum_{380nm}^{770nm} T_c(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad (6.20)$$

$$Z = K \cdot \sum_{380nm}^{770nm} T_c(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad (6.21)$$

onde,

$$K = \frac{1}{\sum_{380}^{770} S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot \Delta\lambda};$$

$X, Y, Z$  – valores tristímulos;

$T_C(\lambda)$  – fator de transmissão obtido na certificação dos filtros para cada comprimento de onda;

$S(\lambda)$  – distribuição espectral relativa de potência do iluminante utilizado na certificação;

$\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$  – funções de correspondência das 3 cores, vermelho ( $\bar{x}$ ), verde ( $\bar{y}$ ) e azul ( $\bar{z}$ ), estando no anexo A os valores para os sistemas de medição CIE1931 e CIE1964, correspondentes a cada comprimento de onda;

$\Delta\lambda$  – passo do comprimento de onda utilizado no somatório, neste caso 10 nm. Como o valor utilizado foi constante ao longo da região do visível as equações  $X, Y, Z$  acabam por ser simplificadas não sendo contabilizado o  $\Delta\lambda$ .

Para se obter a incerteza associada aos valores tristímulos, é necessário calcular-se para cada comprimento de onda a incerteza associada à equação utilizada no somatório das equações 6.19, 6.20, 6.21. Assim sendo essas incertezas foram obtidas através das equações 6.22, 6.23, 6.24, que foram obtidas através da lei de propagação da incerteza.

Como foram utilizados iluminantes, que apresentam uma distribuição relativa de potência tabulada, apenas existem incertezas associadas ao fator de transmissão dos filtros.

$$u_X(\lambda) = \sqrt{u_{T_C}(\lambda)^2 \cdot (S(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda))^2} = u_{T_C}(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \quad (6.22)$$

$$u_Y(\lambda) = \sqrt{u_{T_C}(\lambda)^2 \cdot (S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda))^2} = u_{T_C}(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \quad (6.23)$$

$$u_Z(\lambda) = \sqrt{u_{T_C}(\lambda)^2 \cdot (S(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda))^2} = u_{T_C}(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \quad (6.24)$$

onde,

$u_X(\lambda), u_Y(\lambda), u_Z(\lambda)$  – incertezas associadas às equações utilizadas nos somatórios para a obtenção dos valores tristímulos  $X, Y, Z$ , respetivamente;

$u_{T_C}(\lambda)$  – incerteza associada ao valor de  $T_C(\lambda)$ , tendo sido neste caso uma incerteza expandida.

$(S(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda)), (S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda)), (S(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda))$  – coeficientes de sensibilidade associados à grandeza de entrada  $T_c(\lambda)$ ;

$\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$  – Funções de correspondência das 3 cores, vermelho ( $\bar{x}$ ), verde ( $\bar{y}$ ) e azul ( $\bar{z}$ );

$S(\lambda)$  – Distribuição espectral relativa de potência do iluminante utilizado na certificação.

Obtidas as incertezas associadas às equações utilizadas nos somatórios para a obtenção dos valores tristímulos, procedeu-se ao cálculo das incertezas associadas aos valores tristímulos através das equações 6.25, 6.26 e 6.27, obtidas através da lei de propagação da incerteza.

$$u_x = \sqrt{\frac{\sum_{380}^{770} (u_x(\lambda))^2}{(\sum_{380}^{770} S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda))^2} + u_{\Delta, X}^2} \quad (6.25)$$

$$u_y = \sqrt{\frac{\sum_{380}^{770} (u_y(\lambda))^2}{(\sum_{380}^{770} S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda))^2} + u_{\Delta, Y}^2} \quad (6.26)$$

$$u_z = \sqrt{\frac{\sum_{380}^{770} (u_z(\lambda))^2}{(\sum_{380}^{770} S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda))^2} + u_{\Delta, Z}^2} \quad (6.27)$$

onde,

$u_x, u_y, u_z$  – incertezas associadas aos valores tristímulos X, Y, Z, respetivamente;

$u_x(\lambda), u_y(\lambda), u_z(\lambda)$  – incertezas associadas às equações utilizadas nos somatórios para a obtenção dos valores tristímulos X, Y, Z, respetivamente;

$\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$  – funções de correspondência das 3 cores, vermelho ( $\bar{x}$ ), verde ( $\bar{y}$ ) e azul ( $\bar{z}$ );

$S(\lambda)$  – distribuição espectral relativa de potência do iluminante utilizado na certificação;

$u_{\Delta}$  – incerteza associada à utilização de um intervalo de comprimento de onda de 10 nm no somatório e não de 5 nm como é sugerido pela CIE. Neste caso foi utilizada uma incerteza expandida.

Para a obtenção da incerteza associada à utilização de um intervalo de comprimento de onda de 10 nm, obteve-se os valores tristímulos para os 3 iluminantes, utilizando um  $\Delta\lambda=10$  nm, e comparou-se os valores obtidos com os valores padronizados pela CIE. Posteriormente calculou-se o erro segundo a equação 2.17, tendo sido considerado como intervalo de variabilidade. Assim sendo procedeu-se ao cálculo da incerteza segundo a distribuição retangular, presente no subcapítulo 2.5, aplicando-se um coeficiente de expansão  $K=2$ , correspondendo aproximadamente, a um intervalo de confiança de 95 % para uma distribuição normal.

Na tabela 6.29 encontram-se as incertezas obtidas para  $u_{\Delta}$ , os valores tristímulo obtidos para cada iluminante e os valores padronizados pela CIE.

Tabela 6.29 - Incertezas obtidas para  $u_{\Delta}$ , valores tristímulo obtidos para cada iluminante e valores padronizados pela CIE.

	CIE 1931			CIE 1964		
	A	D65	C	A	D65	C
<b>X</b>	109,83	95,02	98,04	111,15	94,82	97,30
$X_{CIE}$	109,85	95,04	98,07	111,14	94,81	97,29
<b>Erro</b>	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01
$u_{\Delta,X}$	0,012	0,012	0,018	0,006	0,006	0,006
<b>Y</b>	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
$Y_{CIE}$	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
<b>Erro</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$u_{\Delta,Y}$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Z</b>	35,55	108,81	118,10	35,19	107,38	116,14
$Z_{CIE}$	35,58	108,88	118,22	35,20	107,32	116,14
<b>Erro</b>	0,03	0,07	0,11	0,01	0,06	0,00
$u_{\Delta,Z}$	0,018	0,040	0,064	0,006	0,034	0,000

Na tabela 6.30 encontram-se os valores tristímulo obtidos para cada filtro, bem como a incerteza expandida associada.

Tabela 6.30 - Valores tristímulo obtidos para cada filtro e respectivas incertezas com um fator de expansão  $k=2$ .

	Filtros	Iluminante A			Iluminante D65			Iluminante C		
		MEL B1	MEL G2	MEL Y2	MEL B1	MEL G2	MEL Y2	MEL B1	MEL G2	MEL Y2
1931	<b>X</b>	3,388	5,438	89,606	8,681	6,528	64,442	9,378	6,507	65,663
	$U_X$	0,017	0,035	0,165	0,017	0,036	0,169	0,022	0,038	0,168
	<b>Y</b>	4,661	18,070	72,588	7,708	24,248	64,135	7,695	23,466	64,458
	$U_Y$	0,030	0,067	0,126	0,030	0,068	0,128	0,030	0,068	0,127
	<b>Z</b>	14,593	3,987	1,386	45,477	8,260	2,316	49,374	8,566	2,309
	$U_Z$	0,045	0,029	0,020	0,058	0,046	0,041	0,077	0,068	0,065

Continuação tabela 6.30 - Valores tristímulos obtidos para cada filtro e respectivas incertezas com um fator de expansão  $k=2$ .

	Filtros	Iluminante A			Iluminante D65			Iluminante C		
		MEL B1	MEL G2	MEL Y2	MEL B1	MEL G2	MEL Y2	MEL B1	MEL G2	MEL Y2
1964	<b>X</b>	3,540	6,514	89,764	8,710	7,528	63,302	9,339	7,416	64,206
	<b>U<sub>X</sub></b>	0,014	0,038	0,164	0,014	0,037	0,161	0,014	0,037	0,159
	<b>Y</b>	5,664	18,422	70,560	9,893	24,321	59,964	10,006	23,548	60,039
	<b>U<sub>Y</sub></b>	0,031	0,065	0,122	0,031	0,064	0,119	0,030	0,063	0,118
	<b>Z</b>	14,577	3,250	0,956	44,574	6,642	1,621	48,254	6,900	1,620
	<b>U<sub>Z</sub></b>	0,054	0,039	0,035	0,053	0,039	0,035	0,041	0,019	0,007

### Obtenção das coordenadas cromáticas e das incertezas associadas

Obtidos os valores tristímulos, procedeu-se à obtenção das coordenadas cromáticas através da aplicação das equações 6.28, 6.29 e 6.30:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (6.28)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (6.29)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (6.30)$$

onde,

$x, y, z$  – coordenadas cromáticas;

$X, Y, Z$  – valores tristímulos.

As incertezas associadas aos valores obtidos para as coordenadas cromáticas foram calculadas através das equações 6.31, 6.32 e 6.33, tendo como base a lei de propagação da incerteza. Neste caso as incertezas obtidas, são expandidas com um  $k=2$ .

$$u_x = \sqrt{u_x^2 \cdot \left(\frac{Y+Z}{(X+Y+Z)^2}\right)^2 + u_y^2 \cdot \left(\frac{-X}{(X+Y+Z)^2}\right)^2 + u_z^2 \cdot \left(\frac{-X}{(X+Y+Z)^2}\right)^2} \quad (6.31)$$

$$u_y = \sqrt{u_y^2 \cdot \left(\frac{X+Z}{(X+Y+Z)^2}\right)^2 + u_x^2 \cdot \left(\frac{-Y}{(X+Y+Z)^2}\right)^2 + u_z^2 \cdot \left(\frac{-Y}{(X+Y+Z)^2}\right)^2} \quad (6.32)$$

$$u_z = \sqrt{u_z^2 \cdot \left(\frac{X+Y}{(X+Y+Z)^2}\right)^2 + u_x^2 \cdot \left(\frac{-Z}{(X+Y+Z)^2}\right)^2 + u_y^2 \cdot \left(\frac{-Z}{(X+Y+Z)^2}\right)^2} \quad (6.33)$$

onde,

$x, y, z$  – coordenadas cromáticas;

$X, Y, Z$  – valores tristímulos;

$u_x, u_y, u_z$  – incertezas associadas às coordenadas cromáticas  $x, y, z$ , respetivamente;

$u_x, u_y, u_z$  – incertezas associadas aos valores tristímulos  $X, Y, Z$ , respetivamente.

Na tabela 6.31 encontram-se os valores das coordenadas cromáticas obtidos para cada filtro, bem como a incerteza expandida associada.

Tabela 6.31 - Valores das coordenadas cromáticas obtidos para cada filtro e respetivas incertezas com um fator de expansão  $k=2$ .

	Filtros	Iluminante A			Iluminante D65			Iluminante C		
		MEL B1	MEL G2	MEL Y2	MEL B1	MEL G2	MEL Y2	MEL B1	MEL G2	MEL Y2
1931	$x$	0,1496	0,1978	0,5478	0,1403	0,1672	0,4923	0,1411	0,1688	0,4958
	$U_x$	0,0007	0,0012	0,0006	0,0003	0,0008	0,0008	0,0003	0,0009	0,0008
	$y$	0,2059	0,6572	0,4437	0,1246	0,6212	0,4900	0,1158	0,6089	0,4867
	$U_y$	0,0017	0,0012	0,0006	0,0004	0,0015	0,0008	0,0004	0,0015	0,0008
	$z$	0,6445	0,1450	0,0085	0,7351	0,2116	0,0177	0,7431	0,2223	0,0174
	$U_z$	0,0009	0,0010	0,0004	0,0008	0,0010	0,0008	0,0010	0,0015	0,0008
1964	$x$	0,1488	0,2311	0,5566	0,1379	0,1956	0,5069	0,1382	0,1959	0,5101
	$U_x$	0,0006	0,0012	0,0006	0,0002	0,0009	0,0008	0,0002	0,0009	0,0008
	$y$	0,2382	0,6536	0,4375	0,1566	0,6319	0,4801	0,1480	0,6219	0,4770
	$U_y$	0,0017	0,0012	0,0006	0,0004	0,0014	0,0008	0,0004	0,0014	0,0008
	$z$	0,6130	0,1153	0,0059	0,7055	0,1726	0,0130	0,7138	0,1822	0,0129
	$U_z$	0,0010	0,0014	0,0005	0,0007	0,0009	0,0008	0,0005	0,0006	0,0008

### 6.3.4. Validação do modelo

Como o modelo de calibração já foi validado no subcapítulo 6.1, relativamente à calibração efetuada apenas se verificou se as retas obtidas cumpriam com a condição imposta pela norma ISO/TS 28037:2010.

Na validação do modelo de certificação de filtros em fator de transmissão regular, foram obtidos os valores certificados pela *Hoffman Engineering Corporation* a partir de gráficos fornecidos, ilustrados no anexo D. Neste caso, só foi possível obter-se valores com uma casa decimal devido à incerteza associada à leitura dos gráficos.

Como os valores certificados foram dados em gráficos, não sendo fornecido o valor das incertezas, procedeu-se ao cálculo do erro relativo para os valores do fator de transmissão, diferentes de zero, obtidos para os comprimentos de onda: 460 nm, 500 nm, 550 nm, 600 nm, 720 nm, 770 nm.

O erro relativo foi obtido através da equação 6.34:

$$E_r = \frac{|T_c - T_{\text{Hoff}}|}{T_{\text{Hoff}}} \cdot 100 \quad (6.34)$$

onde,

$T_{\text{Hoff}}$  – fator de transmissão certificado pela *Hoffman Engineering Corporation*.

Na tabela 6.32 apresentam-se os valores, obtidos e certificados, dos fatores de transmissão regular para os filtros, bem como os valores obtidos para os erros relativos.

Tabela 6.32 - Valores obtidos e certificados, dos fatores de transmissão regular para os filtros e valores obtidos para os erros relativos.

Filtros		$\lambda$ /nm					
		460	500	550	600	720	770
MELB1	$T_c(\lambda)$	50,15	28,20	3,394	0,257	22,30	82,15
	$T_{\text{Hoff}}(\lambda)$	49,0	27,5	3,2	0,0	22,5	80,0
	$E_r(\lambda) / \%$	2,35	2,55	6,06	-	0,89	2,69
MEL G2	$T_c(\lambda)$	1,932	47,20	32,20	0,021	0,093	3,827
	$T_{\text{Hoff}}(\lambda)$	1,9	47,0	31,9	0,0	0,0	4,0
	$E_r(\lambda) / \%$	1,68	0,42	0,94	-	-	4,33
MEL Y2	$T_c(\lambda)$	0,047	15,72	68,81	88,79	91,53	91,78
	$T_{\text{Hoff}}(\lambda)$	0,0	15,0	68,0	88,5	90,0	89,5
	$E_r(\lambda) / \%$	-	4,80	1,19	0,33	1,7	2,55

Na validação do modelo de certificação em colorimetria, foram calculados o erro relativo e o erro normalizado, para os valores obtidos para as coordenadas cromáticas de cada filtro.

Os valores certificados pela *Hoffman Engineering Corporation* são fornecidos em função da temperatura da fonte de luz e só são relativos ao sistema de medição CIE 1931.

Segundo a CIE os iluminantes A e D65, apresentam temperaturas de 2856 K e 6500 K, respetivamente, estando estes valores presentes nos certificados.

Para a obtenção da temperatura do iluminante C, foi utilizada a metodologia presente no subcapítulo 4.4, tendo sido obtida uma temperatura de aproximadamente 6800 K. Como este valor não foi fornecido pelos certificados só se procedeu ao cálculo dos erros para os valores obtidos com os iluminantes A e D65.

Para o cálculo dos erros relativo e normalizado, foram utilizadas as equações 6.18 e 6.35, respetivamente.

$$E_n = \frac{|T_C - x_{\text{Hoff}}|}{\sqrt{U_{T_C}^2 + U_{\text{Hoff}}^2}} \quad (6.35)$$

onde,

$T_C$  – fator de transmissão corrigido, corresponde ao valor obtido com a aplicação da reta de calibração;

$T_{\text{Hoff}}$  – fator de transmissão certificado pela *Hoffman Engineering Corporation*;

$U_{T_C}$  – incerteza expandida associada a  $T_C$ ;

$U_{T_{\text{Hoff}}}$  – incerteza expandida associada a  $T_{\text{Hoff}}$ .

Na tabela 6.33 apresentam-se os valores certificados das coordenadas cromáticas para cada filtro e as respetivas incertezas, bem como os valores obtidos para os erros relativos e normalizados.

Tabela 6.33 – Valores certificados das coordenadas cromáticas relativas aos filtros, incertezas expandidas associadas e valores obtidos para os erros relativos e normalizados, no sistema de medição CIE 1931.

	Filtros	Iluminante A			Iluminante D65		
		MEL B1	MEL G2	MEL Y2	MEL B1	MEL G2	MEL Y2
1931	$x_{Hoff}$	0,1491	0,1971	0,5469	0,1414	0,1665	0,4939
	$u_{x_{Hoff}}$	0,006	0,006	0,002	0,006	0,006	0,002
	$E_r, \%$	0,34	0,36	0,16	0,78	0,42	0,32
	$E_n$	0,0828	0,1144	0,4310	0,1831	0,1156	0,7428
	$y_{Hoff}$	0,2049	0,6548	0,4443	0,1211	0,6187	0,4881
	$u_{y_{Hoff}}$	0,006	0,006	0,002	0,006	0,006	0,002
	$E_r, \%$	0,49	0,37	0,14	2,89	0,40	0,39
	$E_n$	0,1604	0,3922	0,2873	0,5820	0,4042	0,8821
	$z_{Hoff}$	0,6460	0,1481	0,0088	0,7375	0,2148	0,0181
	$u_{z_{Hoff}}$	0,006	0,006	0,002	0,006	0,006	0,002
	$E_r, \%$	0,23	2,09	3,41	0,33	1,49	2,21
	$E_n$	0,2472	0,5096	0,1471	0,3965	0,5261	0,1857

### 6.3.5. Conclusão

Numa primeira etapa, construiu-se as retas de calibração para a medição de filtros de tamanho maior que o *standard* em fator de transmissão regular, tendo-se verificado que todas as retas de calibração eram válidas segundo a norma ISO/TS 28037:2010.

Numa segunda etapa, procedeu-se à certificação dos filtros de tamanho maior que o *standard* em fator de transmissão regular, tendo-se comparado através do erro relativo, os valores obtidos com os valores certificados pela *Hoffman Engineering Corporation*, nos comprimentos de onda: 460 nm, 500 nm, 550 nm, 600 nm, 720 nm, 770 nm.

Como os valores certificados foram obtidos através da análise de gráficos com a distribuição espectral do fator de transmissão de cada filtro, não foram obtidos valores de erro relativo para fatores de transmissão menores que 1 % e aceitaram-se valores de erro relativo abaixo de 10 %.

Assim, sendo concluiu-se que o modelo de certificação de filtros construído é válido, pois todos os valores obtidos para o erro relativo foram menores que 7 %.

Numa terceira etapa, procedeu-se à certificação dos filtros em colorimetria, tendo sido utilizados os sistemas de medição CIE 1931 e CIE 1964, com os iluminantes CIE A, CIE D65 e CIE C. Segundo estes modelos a cor de um objeto é medida através da obtenção das coordenadas cromáticas, tendo sido obtidas para cada filtro certificado em fator de transmissão regular.

Como nos certificados fornecidos pela *Hoffman Engineering Corporation*, as coordenadas cromáticas foram fornecidas segundo o sistema de medição CIE 1931 e em função da temperatura da cor da fonte de luz, só foi possível a comparação dos valores obtidos segundo o sistema CIE 1931 usando como fonte de luz os iluminantes CIE A e CIE D65.

Para a comparação dos valores obtidos com os valores certificados, calcularam-se os valores dos erros relativo e normalizado. Os valores obtidos para o erro relativo foram menores que 4 % e os valores obtidos para o erro normalizado foram menores que uma unidade, concluindo-se que o modelo de certificação de filtros em colorimetria construído é válido.

Os valores obtidos na certificação dos filtros em fator de transmissão regular, na região do visível, compreendida entre os 380 nm e os 770 nm, estão apresentados de seguida:

- para a amostra MEL B1 foram obtidos fatores de transmissão entre 0,229 % e 82,15 % com uma incerteza expandida entre 0,027 % e 0,51 %;
- para a amostra MEL G2 foram obtidos fatores de transmissão entre 0,00 % e 55,63 % com uma incerteza expandida entre 0,027 % e 0,45 %;
- para a amostra MEL Y2 foram obtidos fatores de transmissão entre 0,00 % e 91,78 % com uma incerteza expandida entre 0,029 % e 0,58 %.

Os valores obtidos na certificação dos filtros em colorimetria, em coordenadas cromáticas, estão apresentados de seguida:

- amostra MEL B1 com uma incerteza entre 0,0002 e 0,0017;

	Iluminante A			Iluminante D65			Iluminante C		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	z
<b>CIE 1931</b>	0,1496	0,2059	0,6445	0,1403	0,1246	0,7351	0,1411	0,1158	0,7431
<b>CIE 1964</b>	0,1488	0,2382	0,6130	0,1379	0,1566	0,7055	0,1382	0,1480	0,7138

- amostra MEL G2 com uma incerteza entre 0,0006 e 0,0015;

	Iluminante A			Iluminante D65			Iluminante C		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	z
<b>CIE 1931</b>	0,1978	0,6572	0,1450	0,1672	0,6212	0,2116	0,1688	0,6089	0,2223
<b>CIE 1964</b>	0,2311	0,6536	0,1153	0,1956	0,6319	0,1726	0,1959	0,6219	0,1822

- amostra MEL Y2 com uma incerteza entre 0,0004 e 0,0008;

	Iluminante A			Iluminante D65			Iluminante C		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	z
<b>CIE 1931</b>	0,5478	0,4437	0,0085	0,4923	0,4900	0,0177	0,4958	0,4867	0,0174
<b>CIE 1964</b>	0,5566	0,4375	0,0059	0,5069	0,4801	0,0130	0,5101	0,4770	0,0129

#### 6.4. Aplicação do modelo de certificação de placas cerâmicas em colorimetria

Neste subcapítulo pretende-se demonstrar a aplicação do modelo de certificação de placas cerâmicas em colorimetria construído no âmbito da realização deste trabalho. Numa primeira etapa, procedeu-se à calibração do espectrofotómetro em fator de reflexão regular, numa segunda etapa, procedeu-se à certificação dos filtros em fator de reflexão regular, numa terceira etapa, procedeu-se à certificação dos filtros em colorimetria e numa quarta etapa, procedeu-se à validação do modelo.

As placas cerâmicas escolhidas para aplicar o modelo de certificação, fazem parte de um conjunto de 10 placas, com 102 mm<sup>2</sup> de área e 9 mm de espessura. Deste conjunto foram escolhidos 3 filtros, sendo estes: HS93 *Cyan*, HS93 *Green*, HS93 *Mid Grey*, ilustrados nas figura 6.4.

Para a calibração do espectrofotómetro foram escolhidas 9 placas cerâmicas, com 102 mm<sup>2</sup> da área e 9 mm de espessura, certificados pelo NPL no ano de 2006, sendo estes: HV93, HT93 *Pale Grey*, HT93 *Deep Grey*, HT93 *Deep Pink*, HT93 *Red*, HT93 *Orange*, HT93 *Bright Yellow*, HT93 *Cyan*, HT93 *Deep Blue*, ilustrados nas figuras 6.5 e 6.6.

As medições foram efetuadas na região do visível, com um intervalo de comprimento de onda de 10 nm. Neste trabalho considerou-se região visível como sendo a faixa de radiação com comprimentos de onda compreendidos entre 380 nm e 770 nm.

Como foram feitas medições em muitos comprimentos ondas, correspondendo a um grande número de dados obtidos, na calibração do espectrofotómetro e na certificação dos filtros em fator de reflexão regular, só estão apresentados os valores obtidos para os seguintes comprimentos de onda: 380 nm, 400 nm, 500 nm, 600 nm, 700 nm, 770 nm.

Para se proceder à medição do fator de reflexão regular, foi necessário substituir o compartimento dos detetores do espectrofotômetro, por uma esfera integrante de 150 mm de diâmetro, que possui os seus próprios detetores.

Antes das medições foi efetuada uma otimização do tamanho do feixe de luz, através do alinhamento dos espelhos, tendo sido obtido um feixe com uma área de medição de aproximadamente 17 mm × 3 mm, no centro da porta de amostra e da porta de referência.

Os parâmetros do espectrofotômetro relativos à largura de fenda (SBW – *Spectral Band Width*) e ao tempo de resposta do detetor (*ave time*), foram utilizados de acordo com o certificado do NPL. Assim sendo foi utilizada uma largura de fenda igual a 1 nm e um tempo de resposta do detetor de 0,48 s.



Figura 6.4 - Filtros HS93 Mid Grey à esquerda, HS93 Green no centro, HS93 Cyan à direita.

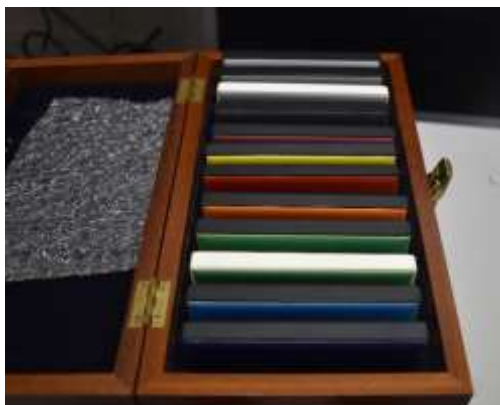


Figura 6.5 – Conjunto de filtros HT93.



Figura 6.6 – Filtro HV93.

#### 6.4.1. Calibração do espectrofotômetro – obtenção das retas de calibração

A recolha de dados fez-se através do programa de aquisição de dados do Lambda 950 e o tratamento de dados através de um documento criado no programa *Microsoft office Excel*.

Tendo sido seguido o método de medição explicado no subcapítulo 5.2, foram efetuadas medições em dois dias diferentes, sendo repetidas 5 vezes em cada dia, e a sequência de medições foi:

$$R'_{0_1}, R'_{100_1}, R'_c, R'_{100_2}, R'_{0_2}$$

onde,

$R'_{0_1}, R'_{0_2}$  – fator de reflexão de 0 % medido no início e no fim da sequência, tendo sido utilizada uma armadilha, onde existe a perda dos fotões;

$R'_{ref_1}, R'_{ref_2}$  - fator de reflexão próximo de 100 % medido no início e no fim da sequência, tendo sido utilizada uma amostra certificada de fluoropolímero, fabricada pela *Labsphere*. Esta amostra é caracterizada por possuir um fator de reflexão de aproximadamente 99 % ao longo do espectro eletromagnético;

$R'_c$  - fator de reflexão medido, para cada placa cerâmica.

Na figura 6.8 encontra-se ilustrada a armadura utilizada para a obtenção do fator de transmissão de 0 % e na figura 6.7 a amostra utilizada para a obtenção do fator de transmissão próximo da 100 %.



Figura 6.8 - Amostra de fluoropolímero fabricada pela Labsphere.



Figura 6.7 – Armadilha.

Depois de efetuadas as medições procedeu-se ao cálculo da média aritmética dos 2 dias de medições, para cada amostra, bem como o respetivo desvio-padrão, de forma análoga ao modelo de calibração explicado no subcapítulo 6.1.

### **Cálculo dos valores do fator de reflexão das placas cerâmicas $R_c(\lambda)$**

Os fatores de reflexão foram obtidos para cada comprimento de onda através da equação 6.36.

$$R_c(\lambda) = \rho'(\lambda) \times \frac{R_c^*(\lambda) - R_0(\lambda)}{R_{\text{ref}}(\lambda) - R_0(\lambda)} \quad (6.36)$$

onde,

$R_0(\lambda)$  – média aritmética dos 2 dias de medição, das medições da amostra correspondente a 0 %T;

$R_{\text{ref}}(\lambda)$  – média aritmética dos 2 dias de medição, das medições da amostra certificada com um fator de reflexão próximo de 100 %;

$R_c^*(\lambda)$  – média aritmética dos 2 dias de medição, das medições das placas cerâmicas que se pretenderam medir;

$\rho'(\lambda)$  – valor certificado da amostra com um fator de reflexão próximo de 100 %;

$(R_c^*(\lambda) - R_0(\lambda))$  – serve para diminuir os efeitos da luz parasita e do ruído;

$(R_{\text{ref}}(\lambda) - R_0(\lambda))^{-1}$  – serve para diminuir os efeitos da não linearidade dos detetores.

### **Cálculo das incertezas resultantes da medição das amostras**

As incertezas resultantes da medição foram obtidas de forma análoga ao modelo de calibração explicado no subcapítulo 6.1, tendo sido obtidas as incertezas pelo método do tipo A e do tipo B.

Como os sensores da esfera integrante são iguais aos presentes no espectrofotómetro, as especificações fornecidas para a medição do fator de transmissão são as mesmas para a medição do fator de reflexão, sendo as incertezas do tipo B obtidas igualmente.

### **Obtenção da incerteza do fator de transmissão dos filtros**

Calculadas as incertezas resultantes da medição, para cada amostra, foram calculadas as incertezas dos fatores de transmissão para cada placa cerâmica, tendo sido aplicada a equação 6.37 para cada comprimento de onda medido.

A equação 6.37 foi obtida através da lei de propagação da incerteza.

$$u_{R_c} = \sqrt{u_{R_c^*}^2 \cdot \left(\frac{-\rho'}{R_0 - R_{ref}}\right)^2 + u_{R_0}^2 \cdot \left(\frac{\rho' \cdot (R_c^* - R_{100})}{(R_0 - T_{ref})^2}\right)^2 + u_{R_{ref}}^2 \cdot \left(\frac{-\rho' \cdot (R_c^* - R_0)}{(R_{ref} - R_0)^2}\right)^2 + u_{\rho'}^2 \cdot \left(\frac{R_c^* - R_0}{R_{ref} - R_0}\right)^2} \quad (6.37)$$

onde,

$R_0$  – média aritmética dos 2 dias de medição, das medições da amostra correspondente a 0 %R;

$R_{ref}$  – média aritmética dos 2 dias de medição, das medições da amostra certificada com um fator de reflexão próximo de 100 %;

$R_c^*$  – média aritmética dos 2 dias de medição, das medições das placas cerâmicas que se pretenderam medir;

$\rho'$  – valor certificado da amostra com um fator de reflexão próximo de 100 %;

$u_{R_c^*}$ ,  $u_{R_{ref}}$ ,  $u_{R_0}$  – incertezas associadas aos valores de  $R_c^*$ ,  $R_{ref}$ ,  $R_0$ , respetivamente.

$\left(\frac{-\rho'}{R_0 - R_{ref}}\right)$  – coeficiente de sensibilidade associado à grandeza de entrada  $R_c^*$ ;

$\left(\frac{\rho' \cdot (R_c^* - R_{100})}{(R_0 - T_{ref})^2}\right)$  – coeficiente de sensibilidade associado à grandeza de entrada  $R_0$ ;

$\left(\frac{-\rho' \cdot (R_c^* - R_0)}{(R_{ref} - R_0)^2}\right)$  – coeficiente de sensibilidade associado à grandeza de entrada  $R_{ref}$ ;

$\left(\frac{R_c^* - R_0}{R_{ref} - R_0}\right)$  – coeficiente de sensibilidade associado à grandeza de entrada  $\rho'$ .

A esta incerteza foi aplicado um coeficiente de expansão  $k=2$ , obtendo-se a incerteza expandida de medição, correspondendo aproximadamente a um intervalo de confiança de 95 % para uma distribuição de probabilidade normal.

As incertezas associadas a  $\rho'$ , foram obtidas através do intervalo de valores de fator de reflexão que a amostra pode apresentar em determinados comprimentos de onda, fornecido nas especificações da amostra. Com essas especificações obteve-se a largura do intervalo de variabilidade e calculou-se a incerteza associada através do método explicado no subcapítulo 2.4, sendo considerada uma distribuição retangular. Na tabela 6.34 apresentam-se os valores certificados da amostra e a incerteza associada, para cada comprimento de onda.

Tabela 6.34 - Valores certificados da amostra com um fator de reflexão próximo de 100 % e incerteza associada, para cada comprimento de onda.

Comprimento de onda $\lambda$	Variabilidade /%	Distribuição	$u(\rho')$ /%	$\rho'$ /%
350 – 499	2	Retangular	0,5774	98,50
500 – 749	1	Retangular	0,2887	99,00
750 – 1600	2	Retangular	0,5774	98,50

Na tabela 6.35 encontram-se os valores dos fatores de reflexão e das respectivas incertezas com  $k=2$ , obtidos e certificados pelo NPL, para 3 das 9 placas cerâmicas medidas.

Tabela 6.35 - Valores dos fatores de reflexão e respectivas incertezas com  $k=2$ , obtidos e certificados pelo NPL, para 3 das 9 placas cerâmicas medidas.

		$\lambda$ /nm					
Placas Cerâmicas		380	400	500	600	700	770
HT93 Red	$R_c(\lambda)$	7,594	7,571	7,583	21,86	76,10	80,32
	$U_{R_c}(\lambda)$	0,185	0,164	0,097	0,24	0,60	1,04
	$R_{NPL}(\lambda)$	8,330	8,180	7,920	22,45	76,34	80,03
	$U_{R_{NPL}}(\lambda)$	0,200	0,198	0,163	0,28	0,71	0,74
HT93 Orange	$R_c(\lambda)$	9,630	9,777	10,47	72,05	82,99	84,64
	$U_{R_c}(\lambda)$	0,232	0,206	0,12	0,59	0,65	1,11
	$R_{NPL}(\lambda)$	10,09	10,14	10,58	72,00	83,02	85,37
	$U_{R_{NPL}}(\lambda)$	0,22	0,22	0,18	0,68	0,76	0,78
HT93 Cyan	$R_c(\lambda)$	20,93	30,05	41,57	12,10	13,68	16,58
	$U_{R_c}(\lambda)$	0,48	0,60	0,43	0,14	0,15	0,24
	$R_{NPL}(\lambda)$	21,31	30,20	41,50	12,40	14,01	17,58
	$U_{R_{NPL}}(\lambda)$	0,36	0,46	0,43	0,20	0,21	0,24

### Construção das curvas de calibração

Obtidos os valores do fator de reflexão e as respectivas incertezas, procedeu-se à construção das duas retas de calibração para cada comprimento de onda, de forma análoga ao modelo de calibração explicado no subcapítulo 6.1, tendo sido utilizada a norma ISO/TS 28037:2010.

Na tabela 6.36 encontram-se os valores obtidos para as constantes necessárias para a construção das retas de calibração, bem como as incertezas associadas e a covariância.

Tabela 6.36 - Constantes obtidas para a construção das retas de calibração, incertezas associadas e covariância.

$R_c(\lambda)$		$\lambda / \text{nm}$					
		380	400	500	600	700	770
< 10 %	$b(\lambda)$	0,9576	0,9564	1,0271	0,9999	0,9958	-
	$a(\lambda)$	0,8716	0,7952	0,1128	0,2563	0,4136	-
	$u_b(\lambda)$	0,0556	0,0507	0,0495	0,0524	0,0607	-
	$u_a(\lambda)$	0,3564	0,3253	0,2876	0,2676	0,3642	-
	$cov_{a,b}(\lambda)$	-0,0191	-0,0159	-0,0139	-0,0136	-0,0216	-
$\geq 10 \%$	$b(\lambda)$	0,9844	0,9862	0,9984	0,9946	0,9979	0,9929
	$a(\lambda)$	0,6036	0,5164	0,2217	0,4644	0,3537	1,0007
	$u_b(\lambda)$	0,0359	0,0313	0,0118	0,0096	0,0073	0,0103
	$u_a(\lambda)$	0,7533	0,7610	0,2343	0,2675	0,2245	0,3854
	$cov_{a,b}(\lambda)$	-0,0252	-0,0218	-0,0022	-0,0020	-0,0012	-0,0032

onde:

$b(\lambda)$  – Declive da reta de calibração, em função do comprimento de onda;

$a(\lambda)$  – Ordenada na origem da reta de calibração, em função do comprimento de onda;

$u_b(\lambda)$  – Incerteza associada ao declive da reta de calibração, em função do comprimento de onda;

$u_a(\lambda)$  – Incerteza associada à ordenada na origem da reta de calibração, em função do comprimento de onda.

$cov_{a,b}(\lambda)$  – dependência linear entre o declive e a ordenada na origem da reta de calibração.

Nos comprimentos de onda medidos acima dos 700 nm, não foi possível a criação da reta de calibração para fatores de reflexão menores que 10 %, devendo-se ao facto de não existirem pelo menos 3 placas cerâmicas utilizadas na certificação, com fatores de reflexão menores que 10 %.

#### 6.4.2. Certificação dos cerâmicos em fator de reflexão regular

Para a medição dos fatores de reflexão de cada placa cerâmica a certificar, foi utilizada a mesma sequência de medição do modelo de calibração.

O registo e o tratamento de dados experimentais para os filtros certificados, foi feito como apresentando no modelo de calibração, até à obtenção dos fatores de reflexão,  $R_c$ , e das respetivas incertezas,  $u_{R_c}$ . Na tabela 6.37 encontram-se os valores obtidos, para o fator de reflexão regular de cada placa cerâmica, em função do comprimento de onda, e para as incertezas associadas.

Tabela 6.37 - Valores obtidos para os fatores de reflexão e respectivas incertezas com  $k=2$ .

Placas cerâmicas		$\lambda / \text{nm}$					
		380	400	500	600	700	770
HS93 Cyan	$R_c(\lambda)$	21,01	30,18	41,93	12,14	13,69	16,66
	$U_{R_c}(\lambda)$	0,30	0,41	0,40	0,14	0,14	0,24
HS93 Green	$R_c(\lambda)$	10,06	11,03	35,16	16,29	18,18	21,62
	$U_{R_c}(\lambda)$	0,15	0,17	0,31	0,16	0,18	0,30
HS93 Mid Grey	$R_c(\lambda)$	25,91	27,09	28,22	28,41	28,71	27,49
	$U_{R_c}(\lambda)$	0,36	0,38	0,26	0,26	0,26	0,38

Obtidos os valores do fator de transmissão e as respectivas incertezas, aplicaram-se as retas de calibração, através da equação 6.38 com a aplicação das constantes obtidas na tabela 6.36. As retas de calibração foram aplicadas consoante o fator de transmissão fosse  $< 10\%$  ou  $\geq 10\%$ .

$$R_c = a + b \times R_c \quad (6.38)$$

onde,

$R_c$  – fator de reflexão corrigido, corresponde ao valor que se obtém com a aplicação da reta de calibração;

$a$  – ordenada na origem da reta de calibração;

$b$  – declive da reta de calibração;

$R_c$  – fator de reflexão obtido depois do tratamento de dados, valor que é corrigido com a implementação da reta de calibração.

Posteriormente, calculou-se as incertezas associadas aos valores obtidos com a aplicação da reta de calibração usando a equação 6.39. Como as retas de calibração foram construídas utilizando os valores das incertezas expandidas de medição, a incerteza dada pela equação 6.39, já é expandida, com um coeficiente de expansão  $k=2$ , correspondendo aproximadamente, a um intervalo de confiança de 95 % para uma distribuição normal

$$u_{R_C}^2 = u_a^2 + R_C^2 \cdot u_b^2 + 2 \cdot R_C \cdot cov_{a,b} + b^2 \cdot u_{R_C}^2 \quad (6.39)$$

onde,

$u_{R_C}$  – incerteza associada ao fator de reflexão corrigido;

$u_a$  – incerteza associada ao valor obtido para a ordenada na origem da reta de calibração;

$u_b$  – incerteza associada ao valor obtido para o declive da reta de calibração;

$cov_{a,b}$  – dependência linear entre o declive e a ordenada na origem da reta de calibração;

$b$  – declive da reta de calibração;

$R_C$  – fator de reflexão obtido depois do tratamento de dados, valor que é corrigido com a implementação da reta de calibração.

O fator de reflexão corrigido e a incerteza associada, correspondem aos valores certificados, através do modelo de certificação construído.

Na tabela 6.38 encontram-se os valores obtidos para os fatores de reflexão corrigidos obtidos depois da aplicação das retas de calibração, bem como as incertezas associadas.

Tabela 6.38 - Valores obtidos para os fatores de reflexão corrigidos respectivas incertezas com  $k=2$ .

Placas cerâmicas		$\lambda / \text{nm}$					
		380	400	500	600	700	770
HS93 Cyan	$R_C(\lambda)$	21,29	30,28	42,09	12,54	14,01	17,55
	$U_{R_C}(\lambda)$	0,40	0,56	0,52	0,23	0,22	0,36
HS93 Green	$R_C(\lambda)$	10,50	11,39	35,33	16,66	18,50	22,46
	$U_{R_C}(\lambda)$	0,46	0,49	0,41	0,24	0,24	0,38
HS93 Mid Grey	$R_C(\lambda)$	26,11	27,23	28,39	28,72	29,00	28,29
	$U_{R_C}(\lambda)$	0,50	0,50	0,33	0,31	0,30	0,44

### 6.4.3. Certificação das placas cerâmicas em colorimetria

A certificação das placas cerâmicas em colorimetria, foi feita de forma análoga à certificação de filtros em colorimetria explicado no subcapítulo 6.3.3, tendo sido neste caso utilizados fatores de reflexão em vez de fatores de transmissão nos cálculos. Assim sendo, foram obtidas as coordenadas cromáticas a partir do cálculo dos valores tristímulos, com base nos modelos de medição CIE 1931 e CIE 1964.

Na tabela 6.39 encontram-se os valores das coordenadas cromáticas obtidos para cada placa cerâmica, bem como a incerteza expandida associada.

Tabela 6.39 - Valores das coordenadas cromáticas obtidos para cada placa cerâmica e respectivas incertezas com  $k=2$ .

	Placas cerâmicas	Iluminante A			Iluminante D65			Iluminante C		
		HS93 Cyan	HS93 Green	HS93 Mid Grey	HS93 Cyan	HS93 Green	HS93 Mid Grey	HS93 Cyan	HS93 Green	HS93 Mid Grey
1931	$x$	0,3247	0,3969	0,4481	0,2147	0,2820	0,3136	0,2131	0,2819	0,3110
	$U_x$	0,0013	0,0012	0,0010	0,0011	0,0018	0,0014	0,0011	0,0019	0,0014
	$y$	0,3745	0,4619	0,4081	0,2543	0,4036	0,3301	0,2398	0,3891	0,3173
	$U_y$	0,0012	0,0011	0,0009	0,0011	0,0018	0,0014	0,0011	0,0019	0,0014
	$z$	0,3008	0,1411	0,1438	0,5311	0,3143	0,3563	0,5471	0,3290	0,3718
	$U_z$	0,0015	0,0010	0,0010	0,0028	0,0037	0,0026	0,0030	0,0040	0,0027
1964	$x$	0,3282	0,4066	0,4518	0,2157	0,2902	0,3148	0,2133	0,2890	0,3114
	$U_x$	0,0013	0,0014	0,0010	0,0011	0,0018	0,0014	0,0011	0,0019	0,0014
	$y$	0,3805	0,4613	0,4064	0,2685	0,4088	0,3317	0,2552	0,3954	0,3199
	$U_y$	0,0012	0,0011	0,0008	0,0011	0,0019	0,0014	0,0011	0,0019	0,0014
	$z$	0,2913	0,1321	0,1418	0,5158	0,3010	0,3535	0,5315	0,3156	0,3687
	$U_z$	0,0016	0,0019	0,0014	0,0028	0,0037	0,0026	0,0029	0,0039	0,0027

#### 6.4.4. Validação do modelo

Para validar o modelo de calibração em fator de reflexão, primeiramente procedeu-se à verificação da condição imposta pela norma ISO/TS 28037:2010, onde para se aceitar a reta construída, é necessário que o valor de qui-quadrado observado não exceda o quantil de 95 % da distribuição do qui-quadrado.

Foram também aplicadas as retas de calibração aos valores do fator de reflexão obtidos para 3 das 9 placas cerâmicas com que se fez a calibração, de maneira a ser possível calcular o erro relativo em percentagem através da equação 6.40.

$$E_r = \frac{|R_C - R_{NPL}|}{R_{NPL}} \cdot 100 \quad (6.40)$$

$R_C$  – fator de reflexão corrigido, correspondendo ao valor obtido com a aplicação da reta de calibração;

$R_{NPL}$  – fator de reflexão certificado pelo NPL.

Na tabela 6.40 encontra-se o fator de reflexão corrigido, o fator de reflexão certificado e o valor do erro relativo em percentagem, para cada uma das 3 placas cerâmicas em cada comprimento de onda medido.

Tabela 6.40 - Fator de reflexão corrigido, fator de reflexão certificado e o valor do erro relativo em percentagem, para cada uma das 3 placas cerâmicas em cada comprimento de onda medido.

Placa cerâmica		$\lambda$ /nm					
		380	400	500	600	700	770
HT93 Red	$R_C(\lambda)$	8,143	8,036	7,901	22,21	76,30	80,75
	$R_{NPL}(\lambda)$	8,330	8,180	7,920	22,45	76,34	80,03
	$E_r(\lambda) / \%$	2,24	1,76	0,24	1,07	0,05	0,90
HT93 Orange	$R_C(\lambda)$	10,09	10,15	10,67	72,12	83,17	85,03
	$R_{NPL}(\lambda)$	10,09	10,14	10,58	72,00	83,02	85,37
	$E_r(\lambda) / \%$	0,00	0,10	0,85	0,17	0,18	0,40
HT93 Cyan	$R_C(\lambda)$	21,21	30,15	41,72	12,50	14,00	17,47
	$R_{NPL}(\lambda)$	21,31	30,20	41,50	12,40	14,01	17,58
	$E_r(\lambda) / \%$	0,47	0,17	0,53	0,81	0,07	0,63

Como as placas cerâmicas utilizadas para aplicar os modelos de certificação construídos, não contêm nenhum certificado oficial e fazem parte de um conjunto de placas igual ao utilizado para o modelo de calibração, considerou-se que os valores obtidos no certificado também se enquadram nessas placas. Assim sendo, os valores presentes no certificado do NPL do conjunto de placas cerâmicas HT93, foram utilizados como os valores certificados pelo NPL do conjunto HS93.

Na validação do modelo de certificação de cerâmicos em fator de reflexão regular, foram calculados os erros relativos e normalizados, através das equações 6.40 e 6.41, para as placas certificadas pelo modelo construído.

$$E_n = \frac{|R_C - R_{NPL}|}{\sqrt{U_{R_C}^2 + U_{NPL}^2}} \quad (6.41)$$

onde,

$R_C$  – fator de reflexão corrigido, corresponde ao valor obtido com a aplicação da reta de calibração;

$R_{NPL}$  – fator de reflexão certificado pelo NPL;

$U_{R_C}$  – incerteza expandida associada a  $R_C$ ;

$U_{R_{NPL}}$  – incerteza expandida associada a  $R_{NPL}$ .

Na tabela 6.41 apresentam-se os valores certificados pelo NPL dos fatores de reflexão regular e as incertezas associadas para as placas cerâmicas, bem como os valores obtidos para os erros relativos e normalizados.

Tabela 6.41 - Valores certificados pelo NPL dos fatores de reflexão regular, incertezas expandidas associadas e valores obtidos para os erros relativos e normalizados.

		$\lambda$ /nm					
Placa cerâmica		380	400	500	600	700	770
HS93 Cyan	$R_{NPL}(\lambda)$	21,31	30,20	41,50	12,40	14,01	17,58
	$u_{NPL}(\lambda)$	0,36	0,46	0,43	0,20	0,21	0,24
	$E_r(\lambda)$ /%	0,09	0,26	1,42	1,13	0,00	0,17
	$E_n(\lambda)$	0,04	0,11	0,87	0,46	0,00	0,07
HS93 Green	$R_{NPL}(\lambda)$	10,65	11,54	35,54	16,56	18,61	22,21
	$u_{NPL}(\lambda)$	0,23	0,24	0,38	0,23	0,25	0,28
	$E_r(\lambda)$ /%	1,41	1,30	0,59	0,60	0,59	1,13
	$E_n(\lambda)$	0,29	0,28	0,37	0,30	0,32	0,53
HS93 Mid Grey	$R_{NPL}(\lambda)$	26,20	27,30	28,47	28,72	29,12	28,71
	$u_{NPL}(\lambda)$	0,41	0,43	0,33	0,33	0,33	0,33
	$E_r(\lambda)$ /%	0,34	0,26	0,28	0,00	0,41	1,46
	$E_n(\lambda)$	0,14	0,11	0,17	0,00	0,27	0,76

Na validação do modelo de certificação em colorimetria, foram calculados o erro relativo e o erro normalizado, para os valores obtidos para as coordenadas cromáticas de cada filtro.

Para o cálculo dos erros relativo e normalizado, foram utilizadas as equações 6.40 e 6.41, respetivamente.

Na tabela 6.42 apresentam-se os valores, certificados, das coordenadas cromáticas para cada filtro e das respetivas incertezas, bem como os valores obtidos para os erros relativos e normalizados.

Tabela 6.42 - Valores certificados das coordenadas cromáticas relativas às placas cerâmicas e valores obtidos para os erros relativos e normalizados.

		Iluminante A			Iluminante D65			Iluminante C		
		HS93 <i>Cyan</i>	HS93 <i>Green</i>	HS93 <i>Mid Grey</i>	HS93 <i>Cyan</i>	HS93 <i>Green</i>	HS93 <i>Mid Grey</i>	HS93 <i>Cyan</i>	HS93 <i>Green</i>	HS93 <i>Mid Grey</i>
<b>1931</b>	$x_{NPL}$	0,3248	0,3962	0,4477	0,2147	0,2811	0,3132	0,2131	0,281	0,3106
	$U_{x_{NPL}}$	0,0004	0,0008	0,0006	0,0004	0,0008	0,0006	0,0004	0,0008	0,0006
	$E_r / \%$	0,03	0,18	0,09	0,00	0,32	0,13	0,00	0,32	0,13
	$E_n$	0,07	0,49	0,34	0,00	0,46	0,26	0,00	0,44	0,26
	$y_{NPL}$	0,3737	0,4613	0,4081	0,2534	0,4023	0,3299	0,2389	0,3876	0,3171
	$U_{y_{NPL}}$	0,001	0,0012	0,0004	0,001	0,0012	0,0004	0,001	0,0012	0,0004
	$E_r / \%$	0,21	0,13	0,00	0,36	0,32	0,06	0,38	0,39	0,06
	$E_n$	0,51	0,37	0,00	0,61	0,60	0,14	0,61	0,67	0,14
<b>1964</b>	$x_{NPL}$	0,3283	0,4058	0,4514	0,2156	0,2892	0,3144	0,2133	0,2879	0,311
	$u_{x_{NPL}}$	0,0004	0,0008	0,0006	0,0004	0,0008	0,0006	0,0004	0,0008	0,0006
	$E_r / \%$	0,03	0,20	0,09	0,05	0,35	0,13	0,00	0,38	0,13
	$E_n$	0,07	0,50	0,34	0,09	0,51	0,26	0,00	0,53	0,26
	$y_{NPL}$	0,3798	0,4608	0,4065	0,2678	0,4078	0,3318	0,2545	0,3942	0,3199
	$u_{y_{NPL}}$	0,001	0,0012	0,0004	0,001	0,0012	0,0004	0,001	0,0012	0,0004
	$E_r / \%$	0,18	0,11	0,02	0,26	0,25	0,03	0,28	0,30	0,00
	$E_n$	0,45	0,31	0,11	0,47	0,44	0,07	0,47	0,53	0,00

### 6.4.5. Conclusão

Numa primeira etapa, construiu-se as retas de calibração para a medição de placas cerâmicas em fator de reflexão regular, tendo-se verificado que todas as retas de calibração eram válidas segundo a norma ISO/TS 28037:2010.

Numa segunda etapa, procedeu-se à certificação das placas cerâmicas em reflexão regular, tendo-se comparado através do erro relativo e normalizado, os valores obtidos com os valores certificados pelo NPL para um conjunto de placas igual, nos comprimentos de onda: 380 nm, 400 nm, 500 nm, 600 nm, 700 nm, 770 nm.

Assim, concluiu-se que o modelo de certificação construído é válido, pois todos os valores obtidos para o erro relativo e normalizado foram menores que 1,50 % e 0,90, respetivamente.

Numa terceira etapa, procedeu-se à certificação das placas cerâmicas em colorimetria, tendo sido utilizados os sistemas de medição CIE 1931 e CIE 1964, com os iluminantes CIE A, CIE D65 e CIE C. Segundo estes modelos a cor de um objeto é medida através da obtenção das coordenadas cromáticas, tendo sido obtidas para cada filtro certificado em fator de reflexão regular.

Para a comparação dos valores obtidos com os valores certificados, calcularam-se os valores dos erros relativo e normalizado. Os valores obtidos para o erro relativo foram menores que 0,40 % e os valores obtidos para o erro normalizado foram menores que 0,70, concluindo-se que o modelo de certificação de filtros em colorimetria construído é válido.

Os valores obtidos na certificação das placas cerâmicas em fator de reflexão regular, na região do visível, compreendida entre os 380 nm e os 770 nm, estão apresentados de seguida:

- para a amostra HS93 *Cyan* foram obtidos fatores de transmissão entre 10,95 % e 46,91 % com uma incerteza expandida entre 0,21 % e 0,87 %;
- para a amostra HS93 *Green* foram obtidos fatores de transmissão entre 10,50 % e 38,09 % com uma incerteza expandida entre 0,23 % e 0,50 %;
- para a amostra HS93 *Mid Grey* foram obtidos fatores de transmissão entre 26,11 % e 29,14 % com uma incerteza expandida entre 0,30 % e 0,52 %.

Os valores obtidos na certificação das placas cerâmicas em colorimetria, em coordenadas cromáticas, estão apresentados de seguida:

- amostra HS93 *Cyan* com uma incerteza entre 0,0011 e 0,0030;

	Iluminante A			Iluminante D65			Iluminante C		
	X	y	z	x	Y	Z	X	Y	z
<b>CIE 1931</b>	0,3247	0,3745	0,3008	0,2147	0,2543	0,5311	0,2131	0,2398	0,5471
<b>CIE 1964</b>	0,3282	0,3805	0,2913	0,2157	0,2685	0,5158	0,2133	0,2552	0,5315

- amostra HS93 *Green* com uma incerteza entre 0,0010 e 0,0040;

	Iluminante A			Iluminante D65			Iluminante C		
	X	y	Z	x	y	z	X	Y	z
<b>CIE 1931</b>	0,3969	0,4619	0,1411	0,2820	0,4036	0,3143	0,2819	0,3891	0,3290
<b>CIE 1964</b>	0,4066	0,4613	0,1321	0,2902	0,4088	0,3010	0,2890	0,3954	0,3156

- amostra HS93 *Mid Grey* com uma incerteza entre 0,0008 e 0,0027;

	Iluminante A			Iluminante D65			Iluminante C		
	X	y	Z	x	y	z	X	Y	z
<b>CIE 1931</b>	0,4481	0,4081	0,1438	0,3136	0,3301	0,3563	0,3110	0,3173	0,3718
<b>CIE 1964</b>	0,4518	0,4064	0,1418	0,3148	0,3317	0,3535	0,3114	0,3199	0,3687



## 7. Conclusões e Trabalhos Futuros

Foram efetuadas ao longo deste trabalho calibrações do espectrofotômetro Lambda 950, certificações de filtros em fator de transmissão regular, certificações de placas cerâmicas em fator de reflexão regular e certificações em colorimetria. Assim sendo, foram aplicados todos os modelos desenvolvidos no âmbito deste trabalho.

Foram determinadas as incertezas de medição, segundo os guias internacionais de estimativas de incertezas, que consideram componentes de incerteza de tipo estatístico, tipo A, e de tipo não estatístico, tipo B.

Foram construídas retas de calibração através da implementação da norma ISO/TS 28037:2010, tanto para a calibração em fatores de transmissão como em fatores de reflexão.

Obtidas as retas de calibração, procedeu-se à certificação de filtros de tamanho *standard* em fator de transmissão e de placas cerâmicas em fator de reflexão, obtendo-se fatores corrigidos com a aplicação das retas de calibração, bem como as incertezas associadas.

Para a certificação em colorimetria, tiveram de ser certificados filtros e cerâmicos entre o comprimento de onda de 380 nm e 770 nm, tendo sido posteriormente aplicados os sistemas de medição de cor CIE 1931 e CIE 1964 para o cálculo das coordenadas cromáticas, obtendo-se assim a sua certificação em colorimetria.

A validação dos modelos foi feita com a obtenção dos erros relativos para as variáveis dependentes e com a obtenção dos erros relativos e normalizados para as variáveis independentes. Os erros foram calculados através da comparação dos valores obtidos com os valores certificados maioritariamente pelo NPL.

Para os erros relativos obtiveram-se valores absolutos abaixo dos 5 % para a maioria dos valores, sendo o valor máximo obtido de 7 % devido aos valores certificados serem fornecidos em gráficos, não sendo muito precisos. Para os erros normalizados todos os valores em absoluto foram abaixo da unidade, validando tanto os valores obtidos como as incertezas.

Assim sendo, pode-se concluir que os modelos desenvolvidos neste trabalhos são válidos, tendo sido desenvolvidos documentos no programa informático Microsoft Office Excel, que calculam de forma automática os valores obtidos por cada um dos modelos, bem como as incertezas associadas.

Dentro da Engenharia mecânica o trabalho desenvolvido pode ser utilizado para a aplicação no controlo de qualidade em indústrias onde existe a necessidade de produzir vários lotes de produtos iguais com uma variação de cor muito reduzida.

Poderá ser interessante em trabalhos futuros a aplicação dos modelos desenvolvidos em diferentes materiais, bem como o desenvolvimento de novos modelos de certificação em

colorimetria com base noutros sistemas de medição da cor, tais como o CIE XYZ *colorspace*, o CIELAB *colorspace* e o CMC *system*.

## 8. Bibliografia

- [1] C. Sousa, «introducao-historica- 2010». CATIM, 2010.
- [2] A. Alves, «Calibração de filtros de fator de transmissão regular em espectrofotometria». Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa, 2015.
- [3] «Metrologia». [Em linha]. Disponível em:  
<http://www1.ipq.pt/pt/metrologia/apresentacao/Pages/Metrologia.aspx>. [Acedido: 02-Mai-2019].
- [4] «IPQ-DMET-Atribuições». [Em linha]. Disponível em:  
<http://www1.ipq.pt/pt/metrologia/apresentacao/atribuicoes/Paginas/Atribuicoes.aspx>. [Acedido: 02-Mai-2019].
- [5] C. Sousa, «categorias da Metrologia». CATIM, 2008.
- [6] «O que é a Metrologia Aplicada ou Industrial? | Curiosidades». [Em linha]. Disponível em: <https://www.servimetro.pt/curiosidades/o-que-e-a-metrologia-aplicada-ou-industrial>. [Acedido: 02-Mai-2019].
- [7] I. Godinho, M. do Céu Ferreira, e O. Pellegrino, «VIML 2017». Instituto Português da Qualidade, IPQ.
- [8] C. Sousa, «SISTEMA PORTUGUÊS DA QUALIDADE». CATIM, 2008.
- [9] «SPQ». [Em linha]. Disponível em: <http://www1.ipq.pt/PT/SPQ/Pages/SPQ.aspx>. [Acedido: 04-Mai-2019].
- [10] «Relatorio\_Atividades\_IPQ2017.pdf». IPQ, 2017.
- [11] «IPQ». [Em linha]. Disponível em: <http://www1.ipq.pt/PT/IPQ/Pages/IPQ.aspx>. [Acedido: 04-Mai-2019].
- [12] «IPQ-DMET-LFR». [Em linha]. Disponível em:  
[http://www1.ipq.pt/pt/metrologia/sfotometriaradiometria/Pages/LFR\\_00.aspx](http://www1.ipq.pt/pt/metrologia/sfotometriaradiometria/Pages/LFR_00.aspx). [Acedido: 03-Mai-2019].
- [13] «Vocabulário Internacional de Metrologia VIM 2012, 1ª ed. Luso-Brasileira». IPQ, INMETRO, 2012.
- [14] «JCGM 100:2008: Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement». .
- [15] «Avaliação de dados de medição — Guia para a expressão de incerteza de medição». JCGM 2008.

- 
- [16] «Guia RELACRE 16-DETERMINAÇÃO DA MELHOR INCERTEZA DE MEDIÇÃO ASSOCIADA À CALIBRAÇÃO DE BALANÇAS MANOMÉTRICAS INDUSTRIAIS». RELACRE.
- [17] «Guia RELACRE 13-VALIDAÇÃO DE MÉTODOS INTERNOS DE ENSAIO EM ANÁLISE QUÍMICA». RELACRE.
- [18] «UV-Vis/NIR Spectrophotometer Basic Course», *Hitachi High-Technologies Corporation*. [Em linha]. Disponível em: <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/uv/basic/>. [Acedido: 07-Set-2019].
- [19] A. Ryer, *Light Measurement Handbook*. international light, 1998.
- [20] O. Soares, Ed., *COLORIMETRIA APLICADA e INDUSTRIAL*. 1993.
- [21] «Electropedia: The World's Online Electrotechnical Vocabulary». [Em linha]. Disponível em: <http://www.electropedia.org/iev/iev.nsf/6d6bdd8667c378f7c12581fa003d80e7?OpenForm>.
- [22] A. Laúndos, «Certificação de filtros em fatores de transmissão e de cerâmicas em fatores de reflexão, em colorimetria». Instituto Politécnico do Porto. Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2014.
- [23] «User's Guide: 150mm integrating sphere reflectance Accessory». 2014.
- [24] J. Lindon, G. Tranter, e D. Koppelaar, «Colorimetry, Methods», em *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 3.<sup>a</sup> ed., vol. 1, Elsevier, 2017.
- [25] J. Schanda, *COLORIMETRY Understanding the CIE System*. WILEY, 2007.
- [26] R. Mukamal, «How Humans See in Color», *eye-health*. [Em linha]. Disponível em: <https://www.aao.org/eye-health/tips-prevention/how-humans-see-in-color?fbclid=IwAR30DMNeS-6sECVdP-N7hxMwU3eNpNkAudX0co9tOJEUqC6yhKTNx1fL5Q8>. [Acedido: 07-Set-2019].
- [27] «Compreender a visão», *Zeiss Portugal*. [Em linha]. Disponível em: <https://www.zeiss.pt/vision-care/melhor-visao/compreender-a-visao/o-olho-humano.html>. [Acedido: 07-Set-2019].
- [28] «CIE TECHNICAL REPORT COLORIMETRY». 2004.
- [29] «Certificate of Calibration, ONE SET OF GLOSSY CERAMIC COLOUR STANDARDS HT93». 2006.
- [30] «Certificate of Calibration, NINE NEUTRAL DENSITY GLASS FILTERS HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 & JG93». 2015.
- [31] «Certificate of Calibration, SIX NEUTRAL DENSITY METAL ON SILICA FILTERS AG06, AH06, AJ06, AK06, AL06 AND AM06». 2006.
- [32] «M.E.L. CHROMATICITY REFERENCE FILTERS».

[33] «Certificate of Calibration, GLOSSY BLACK REFLECTANCE STANDARD HV93». 2006.

[34] «ISO/TS 28037:2010 Determination and use of straight-line calibration functions». 2010.



## Anexos

**Anexo A – valores de  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$ , com um intervalo de 5 nm, para os dois sistemas de medição, CIE 1931 e CIE 1964 [28].**

$\lambda / nm$	$\bar{x}_{1931}(\lambda)$	$\bar{y}_{1931}(\lambda)$	$\bar{z}_{1931}(\lambda)$	$\bar{x}_{1964}(\lambda)$	$\bar{y}_{1964}(\lambda)$	$\bar{z}_{1964}(\lambda)$
380	0,001368	0,000039	0,006450	0,000160	0,000017	0,000705
385	0,002236	0,000064	0,010550	0,000662	0,000072	0,002928
390	0,004243	0,000120	0,020050	0,002362	0,000253	0,010482
395	0,007650	0,000217	0,036210	0,007242	0,000769	0,032344
400	0,014310	0,000396	0,067850	0,019110	0,002004	0,086011
405	0,023190	0,000640	0,110200	0,043400	0,004509	0,197120
410	0,043510	0,001210	0,207400	0,084736	0,008756	0,389366
415	0,077630	0,002180	0,371300	0,140638	0,014456	0,656760
420	0,134380	0,004000	0,645600	0,204492	0,021391	0,972542
425	0,214770	0,007300	1,039050	0,264737	0,029497	1,282500
430	0,283900	0,011600	1,385600	0,314679	0,038676	1,553480
435	0,328500	0,016840	1,622960	0,357719	0,049602	1,798500
440	0,348280	0,023000	1,747060	0,383734	0,062077	1,967280
445	0,348060	0,029800	1,782600	0,386726	0,074704	2,027300
450	0,336200	0,038000	1,772110	0,370702	0,089456	1,994800
455	0,318700	0,048000	1,744100	0,342957	0,106256	1,900700
460	0,290800	0,060000	1,669200	0,302273	0,128201	1,745370
465	0,251100	0,073900	1,528100	0,254085	0,152761	1,554900
470	0,195360	0,090980	1,287640	0,195618	0,185190	1,317560
475	0,142100	0,112600	1,041900	0,132349	0,219940	1,030200
480	0,095640	0,139020	0,812950	0,080507	0,253589	0,772125
485	0,057950	0,169300	0,616200	0,041072	0,297665	0,570060
490	0,032010	0,208020	0,465180	0,016172	0,339133	0,415254
495	0,014700	0,258600	0,353300	0,005132	0,395379	0,302356
500	0,004900	0,323000	0,272000	0,003816	0,460777	0,218502
505	0,002400	0,407300	0,212300	0,015444	0,531360	0,159249
510	0,009300	0,503000	0,158200	0,037465	0,606741	0,112044
515	0,029100	0,608200	0,111700	0,071358	0,685660	0,082248
520	0,063270	0,710000	0,078250	0,117749	0,761757	0,060709
525	0,109600	0,793200	0,057250	0,172953	0,823330	0,043050
530	0,165500	0,862000	0,042160	0,236491	0,875211	0,030451
535	0,225750	0,914850	0,029840	0,304213	0,923810	0,020584
540	0,290400	0,954000	0,020300	0,376772	0,961988	0,013676
545	0,359700	0,980300	0,013400	0,451584	0,982200	0,007918
550	0,433450	0,994950	0,008750	0,529826	0,991761	0,003988
555	0,512050	1,000000	0,005750	0,616053	0,999110	0,001091
560	0,594500	0,995000	0,003900	0,705224	0,997340	0,000000
565	0,678400	0,978600	0,002750	0,793832	0,982380	0,000000
570	0,762100	0,952000	0,002100	0,878655	0,955552	0,000000

$\lambda / nm$	$\bar{x}_{1931}(\lambda)$	$\bar{y}_{1931}(\lambda)$	$\bar{z}_{1931}(\lambda)$	$\bar{x}_{1964}(\lambda)$	$\bar{y}_{1964}(\lambda)$	$\bar{z}_{1964}(\lambda)$
575	0,842500	0,915400	0,001800	0,951162	0,915175	0,000000
580	0,916300	0,870000	0,001650	1,014160	0,868934	0,000000
585	0,978600	0,816300	0,001400	1,074300	0,825623	0,000000
590	1,026300	0,757000	0,001100	1,118520	0,777405	0,000000
595	1,056700	0,694900	0,001000	1,134300	0,720353	0,000000
600	1,062200	0,631000	0,000800	1,123990	0,658341	0,000000
605	1,045600	0,566800	0,000600	1,089100	0,593878	0,000000
610	1,002600	0,503000	0,000340	1,030480	0,527963	0,000000
615	0,938400	0,441200	0,000240	0,950740	0,461834	0,000000
620	0,854450	0,381000	0,000190	0,856297	0,398057	0,000000
625	0,751400	0,321000	0,000100	0,754930	0,339554	0,000000
630	0,642400	0,265000	0,000050	0,647467	0,283493	0,000000
635	0,541900	0,217000	0,000030	0,535110	0,228254	0,000000
640	0,447900	0,175000	0,000020	0,431567	0,179828	0,000000
645	0,360800	0,138200	0,000010	0,343690	0,140211	0,000000
650	0,283500	0,107000	0,000000	0,268329	0,107633	0,000000
655	0,218700	0,081600	0,000000	0,204300	0,081187	0,000000
660	0,164900	0,061000	0,000000	0,152568	0,060281	0,000000
665	0,121200	0,044580	0,000000	0,112210	0,044096	0,000000
670	0,087400	0,032000	0,000000	0,081261	0,031800	0,000000
675	0,063600	0,023200	0,000000	0,057930	0,022602	0,000000
680	0,046770	0,017000	0,000000	0,040851	0,015905	0,000000
685	0,032900	0,011920	0,000000	0,028623	0,011130	0,000000
690	0,022700	0,008210	0,000000	0,019941	0,007749	0,000000
695	0,015840	0,005723	0,000000	0,013842	0,005375	0,000000
700	0,011359	0,004102	0,000000	0,009577	0,003718	0,000000
705	0,008111	0,002929	0,000000	0,006605	0,002565	0,000000
710	0,005790	0,002091	0,000000	0,004553	0,001768	0,000000
715	0,004109	0,001484	0,000000	0,003145	0,001222	0,000000
720	0,002899	0,001047	0,000000	0,002175	0,000846	0,000000
725	0,002049	0,000740	0,000000	0,001506	0,000586	0,000000
730	0,001440	0,000520	0,000000	0,001045	0,000407	0,000000
735	0,001000	0,000361	0,000000	0,000727	0,000284	0,000000
740	0,000690	0,000249	0,000000	0,000508	0,000199	0,000000
745	0,000476	0,000172	0,000000	0,000356	0,000140	0,000000
750	0,000332	0,000120	0,000000	0,000251	0,000098	0,000000
755	0,000235	0,000085	0,000000	0,000178	0,000070	0,000000
760	0,000166	0,000060	0,000000	0,000126	0,000050	0,000000
765	0,000117	0,000042	0,000000	0,000090	0,000036	0,000000
770	0,000083	0,000030	0,000000	0,000065	0,000025	0,000000
775	0,000059	0,000021	0,000000	0,000046	0,000018	0,000000
780	0,000042	0,000015	0,000000	0,000033	0,000013	0,000000

## Anexo B – Distribuição espectral relativa de Potência para os iluminantes CIE [28]

$\lambda /nm$	Iluminante CIE padrão A	Iluminante CIE padrão D65	Iluminante C	Iluminante D50	Iluminante D55	Iluminante D75
380	9,795	49,976	33,000	24,488	32,584	66,703
385	10,900	52,312	39,920	27,179	35,335	68,333
390	12,085	54,648	47,400	29,871	38,087	69,963
395	13,354	68,702	55,170	39,589	49,518	85,946
400	14,708	82,755	63,300	49,308	60,949	101,929
405	16,148	87,120	71,810	52,910	64,751	106,911
410	17,675	91,486	80,600	56,513	68,554	111,894
415	19,291	92,459	89,530	58,273	70,065	112,346
420	20,995	93,432	98,100	60,034	71,577	112,798
425	22,788	90,057	105,800	58,926	69,746	107,945
430	24,671	86,682	112,400	57,818	67,914	103,092
435	26,643	95,774	117,750	66,321	76,760	112,145
440	28,703	104,865	121,500	74,825	85,605	121,198
445	30,851	110,936	123,450	81,036	91,799	127,104
450	33,086	117,008	124,000	87,247	97,993	133,010
455	35,407	117,410	123,600	88,930	99,228	132,682
460	37,812	117,812	123,100	90,612	100,463	132,355
465	40,300	116,336	123,300	90,990	100,188	129,838
470	42,869	114,861	123,800	91,368	99,913	127,322
475	45,517	115,392	124,090	93,238	101,326	127,061
480	48,242	115,923	123,900	95,109	102,739	126,800
485	51,042	112,367	122,920	93,536	100,409	122,291
490	53,913	108,811	120,700	91,963	98,078	117,783
495	56,854	109,082	116,900	93,843	99,379	117,186
500	59,861	109,354	112,100	95,724	100,680	116,589
505	62,932	108,578	106,980	96,169	100,688	115,146
510	66,064	107,802	102,300	96,613	100,695	113,702
515	69,253	106,296	98,810	96,871	100,341	111,181
520	72,496	104,790	96,900	97,129	99,987	108,659
525	75,790	106,239	96,780	99,614	102,098	109,552
530	79,133	107,689	98,000	102,099	104,210	110,445
535	82,519	106,047	99,940	101,427	103,156	108,367
540	85,947	104,405	102,100	100,755	102,102	106,289
545	89,412	104,225	103,950	101,536	102,535	105,596
550	92,912	104,046	105,200	102,317	102,968	104,904
555	96,442	102,023	105,670	101,159	101,484	102,452
560	100,000	100,000	105,300	100,000	100,000	100,000
565	103,582	98,167	104,110	98,868	98,608	97,808
570	107,184	96,334	102,300	97,735	97,216	95,616
575	110,803	96,061	100,150	98,327	97,482	94,914
580	114,436	95,788	97,800	98,918	97,749	94,213

$\lambda / nm$	Iuminante CIE padrão A	Iuminante CIE padrão D65	Iuminante C	Iuminante D50	Iuminante D55	Iuminante D75
585	118,080	92,237	95,430	96,208	94,590	90,605
590	121,731	88,686	93,200	93,499	91,432	86,997
595	125,386	89,346	91,220	95,593	92,926	87,112
600	129,043	90,006	89,700	97,688	94,419	87,227
605	132,697	89,803	88,830	98,478	94,780	86,684
610	136,346	89,599	88,400	99,269	95,140	86,140
615	139,988	88,649	88,190	99,155	94,680	84,861
620	143,618	87,699	88,100	99,042	94,220	83,581
625	147,235	85,494	88,060	97,382	92,334	81,164
630	150,836	83,289	88,000	95,722	90,448	78,747
635	154,418	83,494	87,860	97,290	91,389	78,587
640	157,979	83,699	87,800	98,857	92,330	78,428
645	161,516	81,863	87,990	97,262	90,592	76,614
650	165,028	80,027	88,200	95,667	88,854	74,801
655	168,510	80,121	88,200	96,929	89,586	74,562
660	171,963	80,215	87,900	98,190	90,317	74,324
665	175,383	81,246	87,220	100,597	92,133	74,873
670	178,769	82,278	86,300	103,003	93,950	75,422
675	182,118	80,281	85,300	101,068	91,953	73,499
680	185,429	78,284	84,000	99,133	89,956	71,576
685	188,701	74,003	82,210	93,257	84,817	67,714
690	191,931	69,721	80,200	87,381	79,677	63,852
695	195,118	70,665	78,240	89,492	81,258	64,464
700	198,261	71,609	76,300	91,604	82,840	65,076
705	201,359	72,979	74,360	92,246	83,842	66,573
710	204,409	74,349	72,400	92,889	84,844	68,070
715	207,411	67,977	70,400	84,872	77,539	62,256
720	210,365	61,604	68,300	76,854	70,235	56,443
725	213,268	65,745	66,300	81,683	74,768	60,343
730	216,120	69,886	64,400	86,511	79,301	64,242
735	218,920	72,486	62,800	89,546	82,147	66,697
740	221,667	75,087	61,500	92,580	84,993	69,151
745	224,361	69,340	60,200	85,405	78,437	63,890
750	227,000	63,593	59,200	78,230	71,880	58,629
755	229,585	55,005	58,500	67,961	62,337	50,623
760	232,115	46,418	58,100	57,692	52,793	42,617
765	234,589	56,612	58,000	70,307	64,360	51,985
770	237,008	66,805	58,200	82,923	75,927	61,352
775	239,370	65,094	58,500	80,599	73,872	59,838
780	241,675	63,383	59,100	78,274	71,818	58,324

### Anexo C – Certificados de calibração de filtros padrão de tamanho *standard* e superior ao *standard* em fator de transmissão regular [29]–[31].

Nalguns destes certificados a incerteza é apresentada em absorvância(A).

Assim sendo, a incerteza em ordem a T, foi calculada através da lei de propagação de incerteza, que conjugando com a expressão de A em função de T, permite obter u(T) a partir de u(A).

A expressão resultante para u(T) é dada pela seguinte equação:

$$u^2(T) = u^2(A) \times \left(\frac{dA}{dT}\right)^2$$

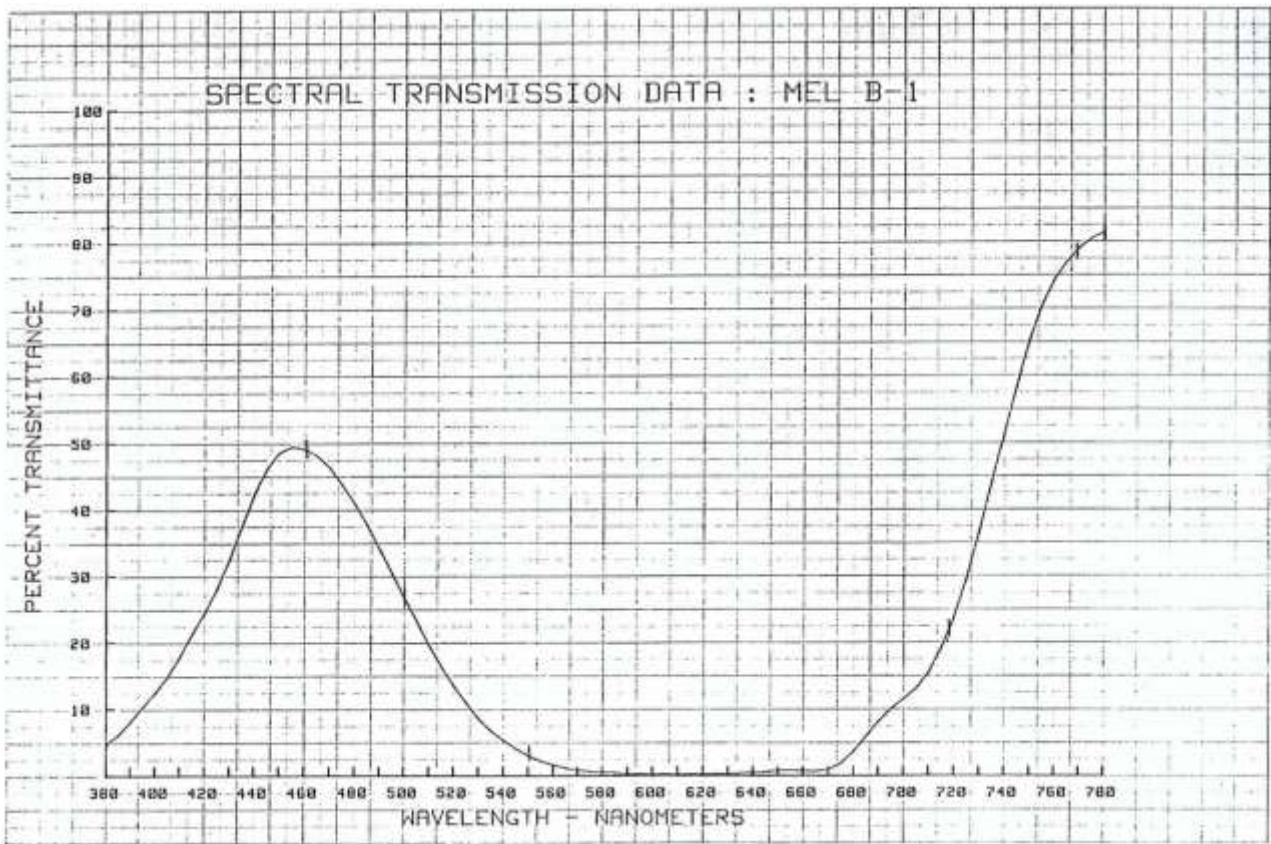
$$u(T) = u(A) \times \ln(10) \times T$$

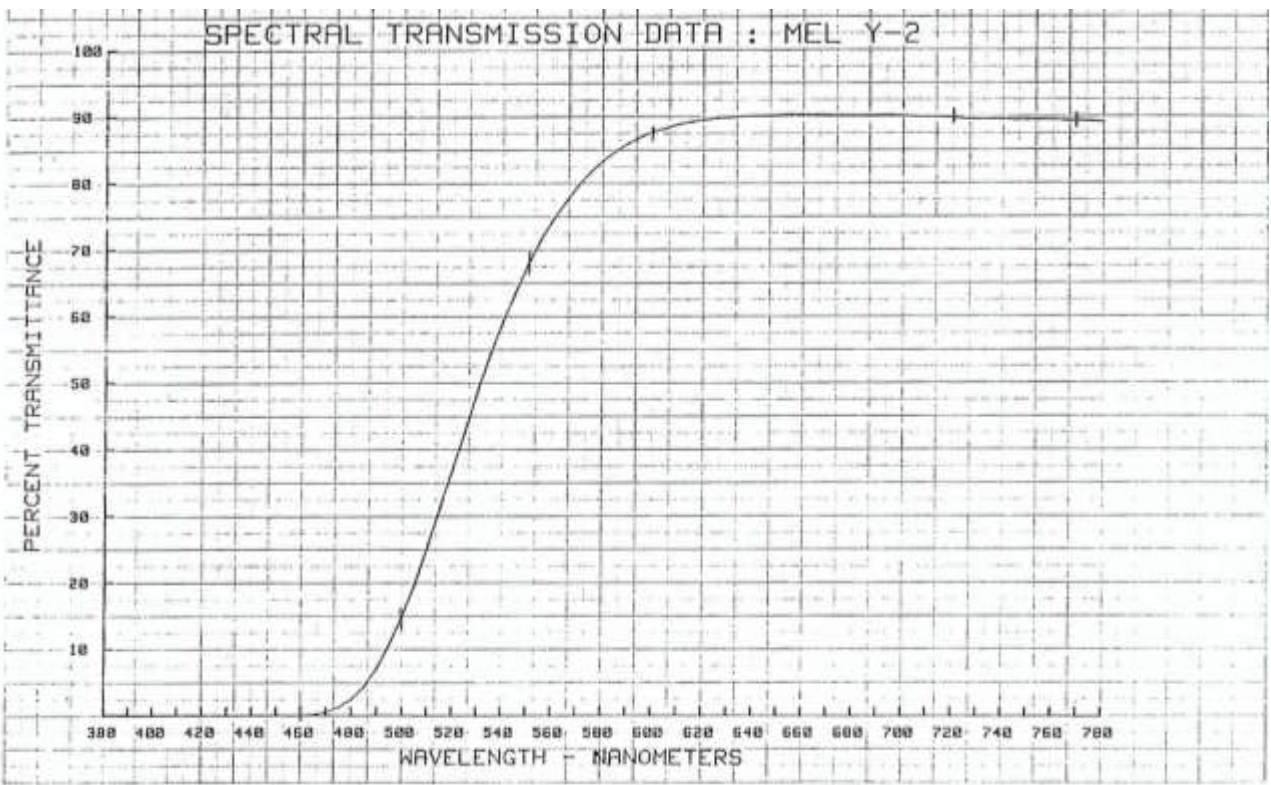
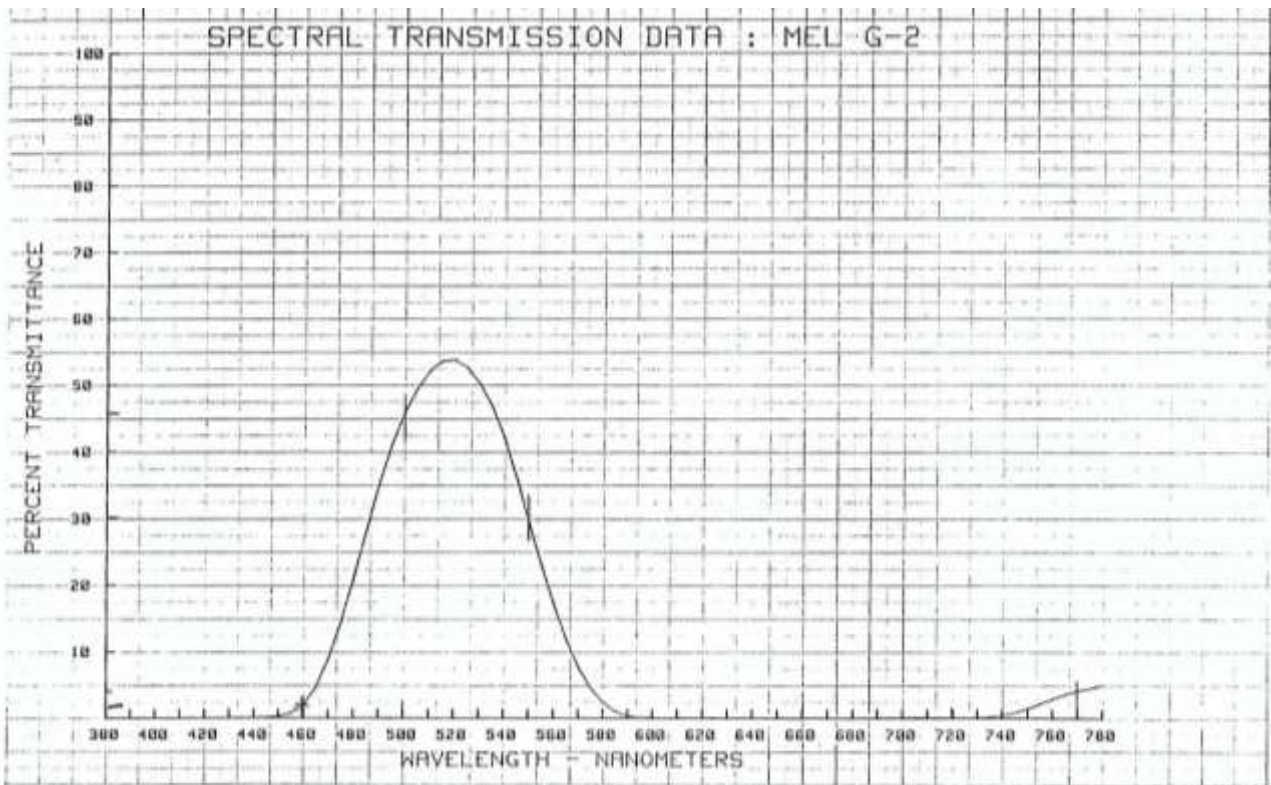
<b>Filtro-Padrão</b>	<b>HY93</b>		<b>HZ93</b>		<b>JA93</b>	
$\lambda /nm$	<b>T (%)</b>	<b>± u(T)</b>	<b>T (%)</b>	<b>± u(T)</b>	<b>T (%)</b>	<b>± u(T)</b>
<b>400</b>	91,300	0,200	71,350	0,160	57,760	0,130
<b>500</b>	91,480	0,200	72,470	0,160	59,590	0,130
<b>600</b>	91,540	0,200	71,540	0,160	58,030	0,130
<b>700</b>	91,660	0,200	73,160	0,160	60,210	0,130
<b>800</b>	91,790	0,200	68,110	0,150	52,750	0,120
<b>900</b>	91,870	0,250	61,170	0,190	43,260	0,160
<b>1000</b>	91,940	0,250	56,230	0,180	37,130	0,150
<b>Filtro-Padrão</b>	<b>JB93</b>		<b>JC93</b>		<b>JD93</b>	
$\lambda /nm$	<b>T (%)</b>	<b>± u(T)</b>	<b>T (%)</b>	<b>± u(T)</b>	<b>T (%)</b>	<b>± u(T)</b>
<b>400</b>	29,380	0,100	9,760	0,050	2,139	0,013
<b>500</b>	31,670	0,100	11,200	0,050	3,580	0,020
<b>600</b>	30,720	0,100	10,530	0,050	3,610	0,020
<b>700</b>	38,940	0,110	16,760	0,070	8,170	0,040
<b>800</b>	38,880	0,110	16,700	0,070	12,380	0,060
<b>900</b>	33,110	0,150	12,180	0,100	12,110	0,110
<b>1000</b>	28,960	0,140	9,360	0,100	11,380	0,120
<b>Filtro-Padrão</b>	<b>JE93</b>		<b>JF93</b>		<b>JG93</b>	
$\lambda /nm$	<b>T (%)</b>	<b>± u(T)</b>	<b>T (%)</b>	<b>± u(T)</b>	<b>T (%)</b>	<b>± u(T)</b>
<b>400</b>	0,543	0,006	0,162	0,002	0,051	0,001
<b>500</b>	1,091	0,008	0,383	0,003	0,140	0,001
<b>600</b>	1,102	0,008	0,388	0,003	0,142	0,001
<b>700</b>	3,360	0,020	1,538	0,009	0,727	0,005
<b>800</b>	5,930	0,030	3,102	0,017	1,665	0,010
<b>900</b>	5,760	0,050	2,999	0,030	1,592	0,017
<b>1000</b>	5,300	0,060	2,707	0,032	1,410	0,017

Filtro-Padrão	AG			AH			AJ		
	$\lambda / nm$	T (%)	$\pm u(A)$	$\pm u(T)$	T (%)	$\pm u(A)$	$\pm u(T)$	T (%)	$\pm u(A)$
380	92,850	0,0009	0,192	64,610	0,0009	0,134	35,320	0,0013	0,106
400	92,950	0,0009	0,193	64,750	0,0009	0,134	34,940	0,0013	0,105
460	93,080	0,0009	0,193	64,670	0,0009	0,134	33,340	0,0013	0,100
500	93,150	0,0009	0,193	64,490	0,0009	0,134	32,500	0,0014	0,105
550	93,220	0,0009	0,193	64,350	0,0009	0,133	31,840	0,0014	0,103
600	93,280	0,0009	0,193	64,280	0,0009	0,133	31,430	0,0014	0,101
700	93,350	0,0009	0,193	64,390	0,0009	0,133	30,740	0,0014	0,099
720	93,360	0,0009	0,193	64,450	0,0009	0,134	30,650	0,0014	0,099
770	93,410	0,0009	0,194	64,630	0,0009	0,134	30,530	0,0014	0,098
800	93,380	0,0009	0,194	64,760	0,0009	0,134	30,510	0,0014	0,098
900	93,410	0,0012	0,258	65,220	0,0013	0,195	30,620	0,002	0,141
1000	93,450	0,0012	0,258	65,600	0,0013	0,196	30,740	0,002	0,142

Filtro-Padrão	AK			AL			AM		
	$\lambda / nm$	T (%)	$\pm u(A)$	$\pm u(T)$	T (%)	$\pm u(A)$	$\pm u(T)$	T (%)	$\pm u(A)$
380	10,100	0,0020	0,047	3,714	0,0023	0,020	1,132	0,0027	0,007
400	9,830	0,0020	0,045	3,617	0,0023	0,019	1,105	0,0027	0,007
460	8,840	0,0020	0,041	3,254	0,0024	0,018	1,002	0,0028	0,006
500	8,460	0,0020	0,039	3,103	0,0024	0,017	0,971	0,0028	0,006
550	8,340	0,0020	0,038	2,990	0,0024	0,017	0,956	0,0028	0,006
600	8,340	0,0020	0,038	2,897	0,0024	0,016	0,943	0,0028	0,006
700	8,280	0,0021	0,040	2,756	0,0025	0,016	0,937	0,0028	0,006
720	8,280	0,0021	0,040	2,747	0,0025	0,016	0,946	0,0028	0,006
770	8,300	0,0021	0,040	2,760	0,0025	0,016	0,977	0,0028	0,006
800	8,360	0,0021	0,040	2,793	0,0025	0,016	1,009	0,0028	0,007
900	8,590	0,0029	0,057	2,919	0,0034	0,023	1,116	0,0039	0,010
1000	8,750	0,0029	0,058	2,981	0,0034	0,023	1,183	0,0038	0,010

**Anexo D – Gráficos dos certificados de calibração dos filtros padrão MEL B1, MEL G2 e MEL Y2 em fator de transmissão regular [32].**





### Anexo E – Certificados de calibração de Placas cerâmicas em Fator de reflexão regular [33].

Filtro-Padrão	HV93		PALEGREY		DEEPGREY	
	R (%)	± u(R)	R (%)	± u(R)	R (%)	± u(R)
$\lambda$ /nm						
380	5,570	0,056	59,100	0,809	9,040	0,208
400	5,500	0,055	61,890	0,843	9,120	0,209
500	5,090	0,051	64,510	0,616	8,970	0,172
600	4,780	0,048	64,290	0,614	8,810	0,170
700	5,710	0,057	64,610	0,617	11,870	0,195
770	9,040	0,090	63,800	0,610	21,640	0,273

Filtro-Padrão	DEEPPINK		RED		ORANGE	
	R (%)	± u(R)	R (%)	± u(R)	R (%)	± u(R)
$\lambda$ /nm						
380	19,050	0,329	8,330	0,200	10,090	0,221
400	18,570	0,323	8,180	0,198	10,140	0,222
500	10,810	0,186	7,920	0,163	10,580	0,185
600	20,920	0,267	22,450	0,280	72,000	0,676
700	52,070	0,517	76,340	0,711	83,020	0,764
770	54,290	0,534	80,030	0,740	85,370	0,783

Filtro-Padrão	BRIGHTYELLOW		CYAN		DEEPBLUE	
	R (%)	± u(R)	R (%)	± u(R)	R (%)	± u(R)
$\lambda$ /nm						
380	6,560	0,179	21,310	0,356	16,460	0,298
400	6,580	0,179	30,200	0,462	18,500	0,322
500	32,540	0,360	41,500	0,432	5,810	0,146
600	79,170	0,733	12,400	0,199	5,020	0,140
700	83,810	0,770	14,010	0,212	9,320	0,175
770	85,160	0,781	17,580	0,241	56,060	0,548

Filtro-Padrão	Green		Mid Grey	
	R (%)	± u(R)	R (%)	± u(R)
$\lambda$ /nm				
380	10,650	0,228	26,200	0,414
400	11,540	0,238	27,300	0,428
500	35,540	0,384	28,470	0,328
600	16,560	0,232	28,720	0,330
700	18,610	0,249	29,120	0,333
770	22,210	0,278	28,710	0,330