

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM
ESPECTROFOTÔMETRO INFRAVERMELHO
PRÓXIMO COM MONOCROMADOR BASEADO EM
FILTRO ÓPTICO-ACÚSTICO SINTONIZÁVEL (AOTF)

Dissertação de mestrado

Renato Guchardi

Orientador: Prof. Dr. Celio Pasquini

Campinas
1997





UNIDADE	IQ		
N.º CHAMADA:	1100		
V. Ex.	g		
T. REGO BC	32022		
PROC.	28119F		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00		
DATA	12/11/97		
N.º CPD	adclc 364-1		

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

G933c Guchardi, Renato
Construção e avaliação de um espectrofotômetro infravermelho próximo com monocromador baseado em filtro óptico-acústico sintonizável. / Renato Guchardi. -- Campinas. [SP : s.n.], 1997.

Orientador: Celio Pasquini.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Infravermelho próximo. 2. Espectrofotometria.
3.*Filtro óptico-acústico. 4.*Monocromadores. I. Pasquini, Célio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Aos meus pais,
Maria e Ivo,
meu irmão Jorge
e minha irmã Bethe.

À Patrícia por sempre me
apoiar e incentivar
mesmo nas horas
mais difíceis.

Aos Prof. Dr. Ronei J. Poppi, Prof. Dr. Jarbas J. R. Rohwedder, Prof. Dr. Ivo R. M. Júnior pelos ensinamentos, incentivos e amizades.

Aos amigos do Grupo de Instrumentação e Automação em Química Analítica: Henrique, Paulo, Eduardo, Saliba, Fernando, Jefferson, Renato, Carminha, Cleidiane, Viviane, Ileana, Margarete pelas inúmeras conversas que vieram a enriquecer este trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Química Ambiental: Prof. Dr. Wilson Jardim, Cláudia, Cristina, Martha, Soraya, Roberta, Raquel, Fernanda, Raquel, Rosana pela amizade.

Aos funcionários do Instituto de Química que contribuíram em muito com a execução deste trabalho.

À PETROBRÁS - REPLAN pelo fornecimento das gasolinas sem aditivos utilizadas neste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

Agradecimentos especiais:

Prof. Dr. Celio Pasquini pela orientação, dedicação, apoio, incentivo e principalmente pela amizade.

Índice

<i>Resumo</i>	<i>iii</i>
<i>Abstract</i>	<i>iv</i>
1. Introdução	1
1.1. Infravermelho próximo	1
1.2. Efeito óptico-acústico	3
1.2.1. Dispositivos óptico-acústicos	4
1.2.2. Interações óptico-acústicas em meios isotrópicos	5
1.2.3. Interações óptico-acústicas em meios anisotrópicos	9
1.2.3.1. Interação colinear	9
1.2.3.2. Interação não colinear.	10
1.2.4. Vantagens do filtro óptico-acústico sintonizável.	13
1.3. Objetivos	14
2. Parte Experimental	15
2.1. Montagem	15
2.2. Controle do gerador de rf.	16
2.3. Estrutura dos Dados.	17
2.3.1. Bit a ser enviado	17
2.3.2. Estrutura do dados a receber do gerador	17
2.3.3. O Programa em Visual Basic	18
2.4. Programa para Aquisição de espectros	19
2.4.1. Relação entre frequência e comprimento de onda.	20
2.4.2. Coleta dos dados obtidos pelo amplificador lock-in.	23
2.4.3. O programa para aquisição de espectros	24
2.4.4. Correção na relação frequência versus comprimento de onda.	25
3. Resultados e Discussões	26
3.1. Espectro do Polietilenotereftalato (PET).	26
3.2. Estudo da frequência de modulação da luz na relação sinal/ruído	28
3.2.1. Estudo da frequência de modulação	29
3.3. Estudo das propriedades dos feixes difratados.	33
3.3.1. Concordância dos feixes de luz difratados.	33
3.3.2. Polarização dos feixes	35
3.4. Efeito do uso de filtro de corte para a região visível do espectro.	37
3.5. Espectros de Reflectância	38
3.5.1. Espectros de padrões de reflectância	39
3.5.2. Espectro de Reflectância do Polietilenotereftalato (PET).	40
3.5.3. Espectro de Reflectância do Óxido de Disprósio.	41
3.5.4. Fatores determinantes no sinal para medidas de reflectância.	41
3.5.4.1. Lâmpada utilizada.	42
3.5.4.2. Fibra Óptica utilizada	42

3.6. Desenvolvimento de Metodologias Analíticas para o Infravermelho Próximo.	43
3.6.1. Determinação de água em etanol	44
3.6.1.1. Introdução.	44
3.6.1.2. Parte Experimental.	45
3.6.2. Determinação de etanol em gasolina	50
3.6.2.1. Introdução.	50
3.6.2.2. Parte Experimental.	51
3.6.3. Determinação da mistura ternária etanol-metil terc-butil éter (MTBE)- gasolina.	61
3.6.3.1. Introdução.	61
3.6.3.2. Parte Experimental.	61
4. Conclusões	67
4.1. O Espectrofotômetro	67
4.2. Modulação da luz	67
4.2.1. Frequência de Modulação da luz: Uma questão sinal x tempo.	67
4.3. Estudo dos feixes	68
4.4. Filtro corta visível	68
4.5. Espectros de Reflectância	69
4.6. Métodos desenvolvidos	69
5. Perspectivas futuras	70
6. Referências bibliográficas	72
<i>Apêndice A</i>	<i>A1</i>
<i>Apêndice B</i>	<i>B1</i>
Conexão microcomputador - gerador de rf.	B1
<i>Apêndice C</i>	<i>C1</i>
DLLs escritas em visual C++	C1
<i>Apêndice D</i>	<i>D1</i>
Programa controlador do gerador de rf.	D1
<i>Apêndice E</i>	<i>E1</i>
Programa para aquisição de espectros.	E1

Resumo

Título: Construção e avaliação de um espectrofotômetro infravermelho próximo com monocromador baseado em filtro óptico-acústico sintonizável (AOTF).

Autor: Renato Guchardi

Orientador: Celio Pasquini

Este trabalho descreve a construção de um espectrofotômetro infravermelho próximo de feixe único com monocromador baseado em filtro óptico-acústico sintonizável (AOTF) que opera na faixa de 1500 a 2400 nm. O instrumento é controlado por um microcomputador IBM Pentium e os programas necessários para a controle do equipamento, aquisição e armazenamento dos dados foram escritos em MS-Visual Basic e MS-Visual C++. Experimentos preliminares foram executados para otimizar o desempenho do instrumento. O efeito da frequência de modulação mostrou que a melhor relação sinal/ruído é obtida em 190 Hz. A avaliação dos dois feixes difratados pelo AOTF mostrou uma boa concordância. Avaliou-se a possibilidade de obtenção de espectros de reflectância com a utilização de fibras ópticas bifurcadas no entanto, a fonte de luz (filamento de tungstênio) e a fibra óptica disponíveis no laboratório não se mostraram adequadas para trabalhar em comprimentos de onda acima de 1800 nm. Obteve-se o espectro de absorção do polietilenotereftalato (PET) e comparou-se com o obtido por um instrumento comercial (CARY 5 G- Varian) e os resultados mostraram boa concordância. O desvio padrão médio para medidas de absorbância na faixa espectral é de 1.4×10^{-4} . Foram desenvolvidos três métodos analíticos baseados em medidas de absorbância na faixa espectral de 1500 a 2400 nm e em calibração multivariada PLS para determinação de água em etanol (faixa 2 - 14 %, exatidão média absoluta - ema = 0.33 %, desvio padrão médio absoluto - dpm = 0.07 %), etanol em gasolina (faixa 10 - 30 %, ema = 0.14 %, dpm = 0.10 %), e etanol e MTBE (metil terc butil éter) em gasolina (faixa 5 - 15 %, faixa 5 - 15 %, ema e dpm iguais a 0.11 % e 0.56 %, 0.40 % e 0.70 %, respectivamente).

Abstract

Title: Construction and evaluation of a near infrared spectrophotometer based on acousto-optic tunable filter monochromator.

Author: Renato Guchardi

Adviser: Celio Pasquini

This work describes the construction of a single beam near infrared spectrophotometer that employs a monochromator element based on an acousto-optic tunable filter (AOTF) set to work from 1500 to 2400 nm. The instrument is controlled by an IBM Pentium based microcomputer and the necessary programs to perform instrument control and data acquisition/storage were written in MS-Visual Basic and MS-Visual C++. Preliminary experiments were carried out to optimize the instrument performance. The effect of modulation frequency showed that the best signal-to-noise ratio is obtained at 190 Hz. The evaluation of two diffracted beams produced by the AOTF showed a good agreement between each other. The possibility of obtaining reflectance spectra through the use of optical fiber bundles was investigated but the light source (tungsten filament) and the optical bundles presently available are not suitable to work at wavelength higher than 1800 nm. Data for the absorption spectra of the polyethyleneterephthalate (PET) were compared with those obtained for a commercial instrument (CARY 5G - Varian) and the results are in good agreement. The average standard deviation for absorbance measurements in the spectral range is 1.4×10^{-4} . Three analytical methods based on absorbance measurements in the spectral range of 1500 - 2400 nm and on PLS multivariate calibration were developed for determination of water in ethanol (range 2 - 14%, average absolute accuracy - AAA = 0.33 %, average absolute standard deviation - AAS = 0.07 %); ethanol in gasoline (range 10 - 30 %, AAA = 0.14 %, AAS = 0.10 %), and ethanol and MTBE (methyl tert butyl ether) in gasoline (range 5 - 15 % and 5 - 15 %, AAA and AAS equal to 0.11 % and 0.56 %, 0.40 % and 0.70 %, respectively).

1. Introdução

1.1. Infravermelho próximo

A região compreendida entre 800 e 2500 nanômetros é conhecida como infravermelho próximo, NIR (do inglês Near Infrared). Esta região do espectro foi descoberta em 1880 por um astrônomo chamado Herschel, que estava tentando determinar qual das cores do espectro solar era a responsável pelo calor. Para isto, movia um termômetro através das cores produzidas por um prisma de vidro. Ele notou uma pequena variação de temperatura entre as cores mas, quando colocou o termômetro abaixo do vermelho obteve uma grande variação de temperatura. Ele nomeou esta região de infravermelho mas, como o infravermelho médio e longínquo não passam pelo vidro, a radiação detectada era, de fato, o infravermelho próximo.¹

Na região infravermelho próximo ocorrem transições onde as espécies podem passar de um nível vibracional diretamente para dois ou mais níveis acima ($\Delta v > 1$, harmônico), Figura 1. Por esta razão a absorção nesta região é de 10 a 1000 vezes menor que no infravermelho médio.^{1,2} Devido a esta característica, ocorrência de bandas de combinação e sobreposição de bandas, os dados obtidos no infravermelho próximo são geralmente de difícil interpretação. Este fato levou esta região espectral a ser menosprezada em aplicações analíticas por um longo período. O apêndice A apresenta as regiões de comprimentos de onda de absorção de alguns grupamentos de átomos.

No início da década de 80, com a popularização dos microcomputadores e da quimiometria, o infravermelho próximo voltou a ser objeto de estudo de alguns pesquisadores.^{3,4}

Como a absorção no infravermelho próximo é menos intensa há a possibilidade de se obter espectros de amostras aquosas e sistemas biológicos, o que abre todo um leque de aplicações,¹ como por exemplo:

- na agricultura: em determinação de óleo, água, proteína, gordura e açúcar em vários tipos de grãos;³⁻⁷

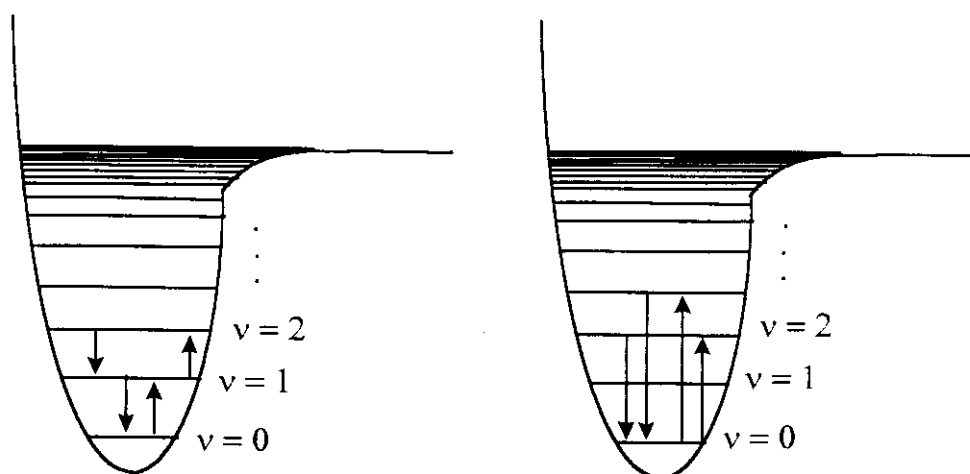


Figura 1. Alguns tipos de transições de níveis vibracionais que podem ocorrer no infravermelho médio (*esquerda*) e no infravermelho próximo (*direita*).

- na indústria alimentícia: no controle de homogeneidade em maionese; em determinação de gordura e umidade em queijos;^{5,8,9}
- na indústria petroquímica: em determinação da composição da matéria-prima e do produto final;^{10 - 14}
- na indústria de papel: em determinação de lignina, graxas, resinas e umidade;^{15,16}
- na indústria de polímeros: determinação do número de hidroxilas, acidez, comprimento e ramificação da cadeia, grupos metil e metileno em aminas; grau de insaturação ; porcentagem de componentes em blendas;^{17 - 24}
- na indústria têxtil: em determinação do grau de maturidade e da qualidade do algodão. composição de fibras algodão/poliéster;²⁵
- na indústria farmacêutica: em determinação de tamanho de partícula e homogeneidade de misturas;^{26 - 29}
- em estudos biológicos: na interação água-proteína, na determinação do crescimento bacteriológico em compostos estéreis, na determinação da densidade de lipoproteínas em artérias (de rato), na determinação de açúcar e oxigênio em sangue;^{30 - 33}
- na indústria de cosméticos: em determinação de aditivos em shampoo, em determinação de álcool em perfumes;
- na indústria de tensoativos: na determinação do grau de etoxilação, pH, porcentagem ativa, viscosidade;¹

- em cromatografia: como detetor para HPLC e cromatografia em camada delgada

Os primeiros espectrofômetros que trabalhavam na região do infravermelho próximo eram baseados em filtros de interferência. Este fato limitava bastante o uso destes instrumentos pois, nesta região, é muito importante a reprodutibilidade do comprimento de onda e da absorbância.³ Com a evolução dos monocromadores, passou-se a utilizar grades de difração, sistemas interferométricos (FT) e Filtros Óptico-Acústico Sintonizáveis (Acousto Optic Tunable Filter, **AOTF**).

1.2. Efeito óptico-acústico

Em 1922, Brillouin teorizou que a luz poderia ser difratada por uma onda acústica. Esta previsão estava baseada no fato de que, quando uma onda acústica propaga em um material transparente, ela produz uma modulação periódica no índice de refração.^{34,35} Esta perturbação no índice de refração deve-se à mudança na densidade do meio acústico, induzido pela compressão e rarefação da onda sonora que nele se propaga. Como consequência, a propagação de uma onda acústica produz uma rede móvel que difrata frações da luz incidente.^{34,35}

Este fenômeno de interação luz-som é chamado de efeito óptico-acústico e foi inicialmente observado por Debye e Sears, em 1932.^{34,35}

Devido a limitações tecnológicas, o efeito óptico-acústico não teve grandes aplicações até a década de 60. Hoje, com a rápida evolução da eletrônica e da ciência dos materiais, há dispositivos óptico-acústicos nos mais diversos setores, desde espectrofotômetros utilizados em astronomia até nos leitores de código de barra em supermercados.

O efeito óptico-acústico pode ocorrer em:^{34,35}

- meios isotrópicos; como nos moduladores, “scanners” e defletores;
- meios anisotrópicos; como nos filtros óptico-acústico sintonizáveis.

1.2.1. Dispositivos óptico-acústicos

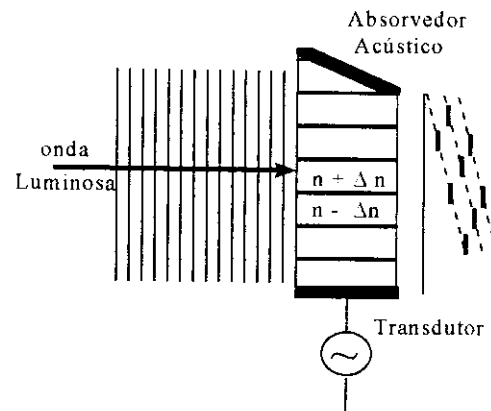


Figura 2. Dispositivo óptico-acústico.

Um dispositivo óptico-acústico (Figura 2) é composto por :

- um transdutor: constituído de um material piezoelétrico (LiNbO_3) que recebe um sinal elétrico de radiofrequência e o converte em onda acústica;
- o corpo: um cristal no qual a onda acústica se propaga e a onda eletromagnética atravessa. O material mais utilizado para a região NIR é o TeO_2 .

Um dos maiores problemas tecnológicos para a confecção de dispositivos óptico-acústicos é o acoplamento do transdutor ao corpo (cristal). O material a ser utilizado como adesivo deve ter boas propriedades mecânicas, ser capaz de suportar o ultra-som e não distorcer, nem atenuar, o sinal gerado pelo transdutor.³⁵

Os primeiros dispositivos óptico-acústicos construídos tiveram suas partes coladas com polímeros (epoxi) o que causava várias limitações. Hoje a técnica mais utilizada para a colagem é a solda a frio (cold-welding) na qual recobre-se uma das faces do transdutor e do cristal com uma fina camada metálica (Au, Al, Sn, In), sendo as duas superfícies imediatamente colocadas em contato por uma pressão de 10 a 100 kg/cm^2 sob alto vácuo e a temperatura ambiente. O dispositivo assim colado suporta até 15 kg/cm^2 .³⁵

O plano de corte do cristal e a direção de propagação da onda acústica também são de extrema importância na confecção do dispositivo e seus efeitos serão comentados em sessões posteriores.

1.2.2. Interações óptico-acústicas em meios isotrópicos

Meios isotrópicos apresentam um único índice de refração e o vetor onda da luz é expresso por:

$$K = 2\pi n/\lambda \quad (1)$$

A Figura 3 apresenta um diagrama da interação óptico-acústica em meios isotrópicos.³⁶

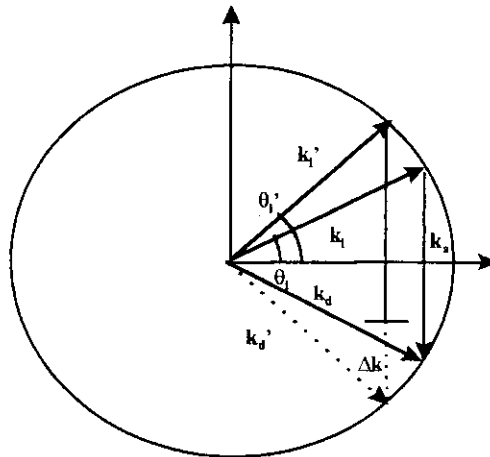


Figura 3. Diagrama vetor onda para interação óptico-acústica em meios isotrópicos.

Neste diagrama a circunferência representa os valores possíveis de k_i para um determinado λ , e θ_i descreve o ângulo de incidência da luz. Este diagrama mostra a interação entre a onda luminosa incidente de vetor K_i com a onda acústica de vetor K_a gerando uma onda luminosa difratada de vetor K_d . É possível obter-se duas importantes conclusões com base neste diagrama:

- O efeito óptico-acústico é extremamente dependente do ângulo da luz incidente (θ_i). Nota-se que variando-se o ângulo de incidência da luz (θ_i'), a onda acústica não tem energia adequada para a concepção do fenômeno;³⁶
- O fenômeno independe do comprimento de onda da luz (λ) pois, variando-se este, apenas o raio da circunferência irá variar, sendo portanto possível que um grande número de comprimentos de onda apresentem interações adequadas para a energia da onda acústica.³⁶

Com base nestas observações, tais dispositivos são utilizados para colimar a luz ou defletir, mas nunca para selecionar uma faixa de comprimentos de onda de uma fonte

policromática.

O fenômeno de interação óptico-acústico pode ser modelado por colisão entre fótons e fónons ou difração de Bragg (Figura 4b, 4c).³⁴

Pelo primeiro caso temos a seguinte situação. Um feixe de luz com vetor onda \mathbf{k}_i e frequência ω_i pode ser considerado como constituído por um conjunto de fótons de momento \mathbf{hk}_i e energia $h\omega_i$ (onde h é a constante de Planck). Similarmente em uma onda acústica temos fónons com momento \mathbf{hk}_a e energia $h\omega_a$.

Como mostrado nas Figuras 4b e 4c, a difração da luz envolve a aniquilação do fóton incidente de frequência ω_i e um fónon (ω_a) bem como a criação de um novo fóton (ω_d).

Pela lei da conservação da energia temos:

$$hk_d = h(k_i + k_a) \quad (2)$$

$$\therefore k_d = k_i + k_a \quad (3)$$

$$\therefore \omega_d = \omega_i \pm \omega_a \quad (4)$$

Como a energia de um fónon é muito menor que a de um fóton, a Equação 2 é reduzida para:

$$k_d = k_i \quad (3a)$$

o que resulta em um sistema de forças formado por um triângulo isósceles (Figura 4b, 4c).

Portanto:

$$\text{sen } \theta = k_a / 2k_d \quad (5)$$

Como k tem relação inversa com o comprimento de onda temos:

$$\text{sen } \theta = \lambda / 2\Lambda \quad (6)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz e Λ o comprimento de onda do som.

Podemos alterar a Equação 6 para que fique explícita a dependência do ângulo com a frequência da onda sonora.

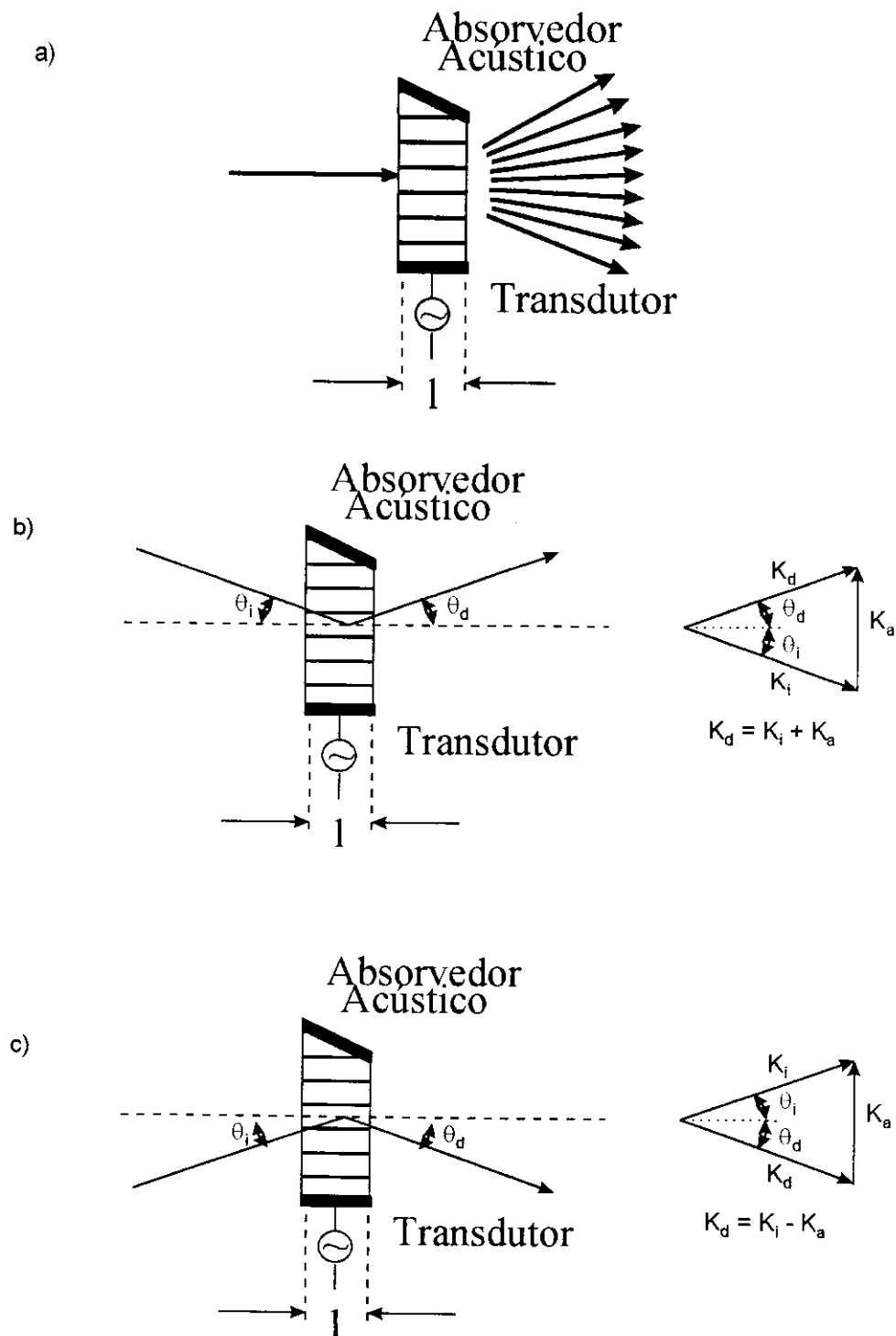


Figura 4. Difração da luz em meio isotrópico. **a** espalhamento do tipo Raman com múltiplas ordens, **b** difração de Bragg com aumento na energia, **c** difração de Bragg com diminuição na energia.

$$v_s = \Lambda \cdot f_s \quad (7)$$

onde v_s e f_s são, respectivamente, a velocidade e a frequência do som no meio.

$$\text{sen } \theta = \lambda \cdot f_s / 2v_s \quad (6a).$$

Portanto, aumentando-se f_s aumenta-se o ângulo θ .

Analisando o mesmo fenômeno pela difração de Bragg, obtem-se a seguinte relação:

$$\text{sen } \theta = \lambda / 2d \quad (6b),$$

onde d é o tamanho do orifício no anteparo (ou a distância que separa dois planos atômicos no caso de raios-X).

O parâmetro d é determinado pelas áreas de compressão e rarefação no material.

$$\therefore d = \Lambda \quad (8)$$

o que resulta em:

$$\text{sen } \theta = \lambda / 2\Lambda \quad (9)$$

que estabelece a mesma relação mostrada pela Equação 6, Figura 5.³⁸

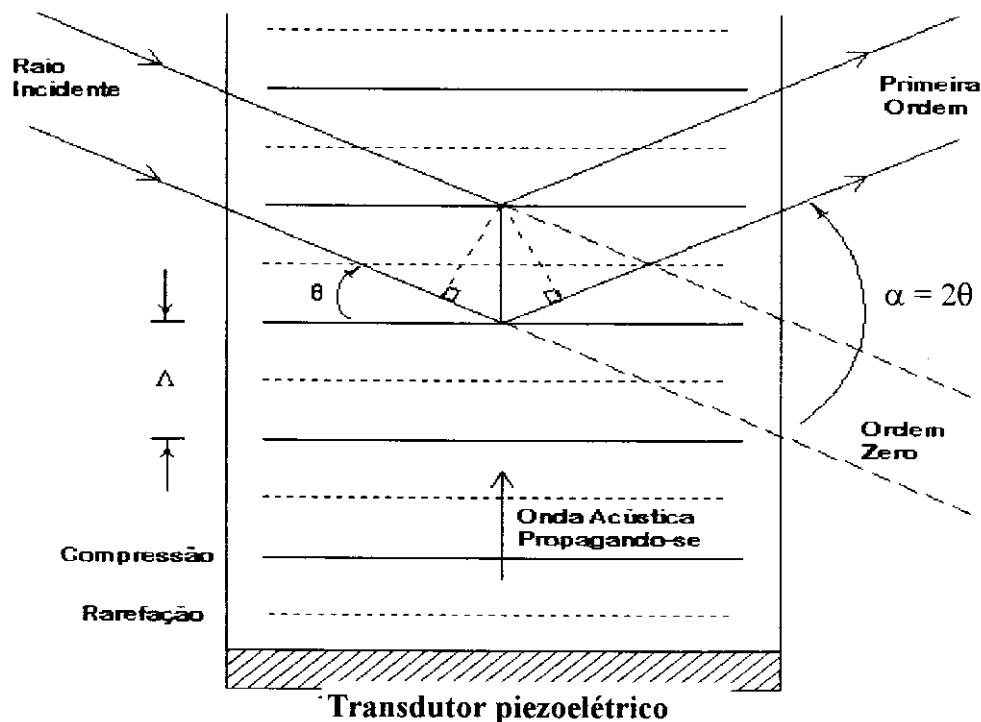


Figura 5. Difração da luz em meio isotrópico.

1.2.3. Interações óptico-acústicas em meios anisotrópicos

Em meios anisotrópicos os índices de refração do meio para as ondas incidente e difratada não são iguais.

$$[k_i] \neq [k_d] \quad (10)$$

$$[k_i] = 2\pi n_i/\lambda \quad (1a)$$

$$[k_d] = 2\pi n_d/\lambda \quad (1b)$$

1.2.3.1. Interação colinear

Com base na diferença do índice de refração é possível fazer um corte no cristal de modo que os vetores ondas das luzes incidente e difratada descrevam circunferências concêntricas de raios diferentes, como na Figura 6.³⁶

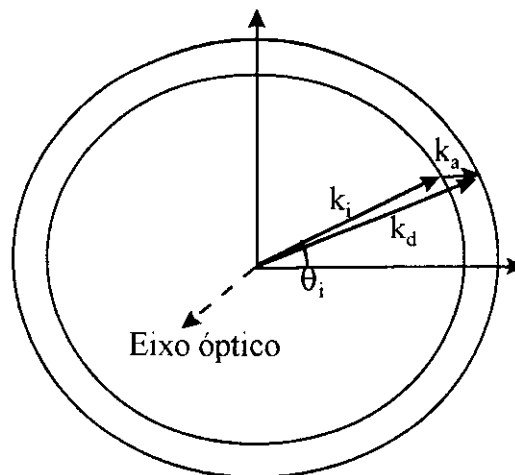


Figura 6. Interação óptico-acústica colinear em meio anisotrópico.

A Figura 6 permite três conclusões interessantes:

- O fenômeno apresenta alta tolerância à variação do ângulo da luz incidente.³⁶
- O fenômeno é sensível ao comprimento de onda da luz pois λ s distintos apresentarão diagramas com raios diferentes e a onda acústica só será adequada a uma pequena faixa de λ s.³⁶
- O feixe de luz difratada tem um pequeno desvio angular em relação ao feixe de luz incidente.³⁶

Devido a estas características, dispositivos com este desenho podem ser utilizados como filtros óptico-acústicos sintonizáveis, sendo a luz selecionada separada pela utilização de filtros polarizadores. A luz que sofre interação tem sua polarização rotacionada em 90° o que permite a construção de dispositivos como o da Figura 7, que são conhecidos como AOTF de interação colinear, geralmente feitos de quartzo e utilizados nas regiões do ultravioleta e visível.³⁴

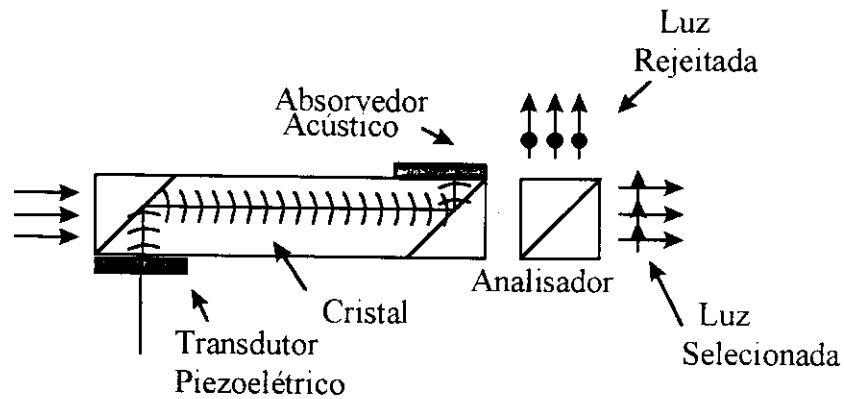


Figura 7. AOTF de interação colinear.

1.2.3.2. Interação não colinear.

É possível obter-se um corte no cristal de modo que a Figura 8 represente o diagrama de interação óptico-acústico.

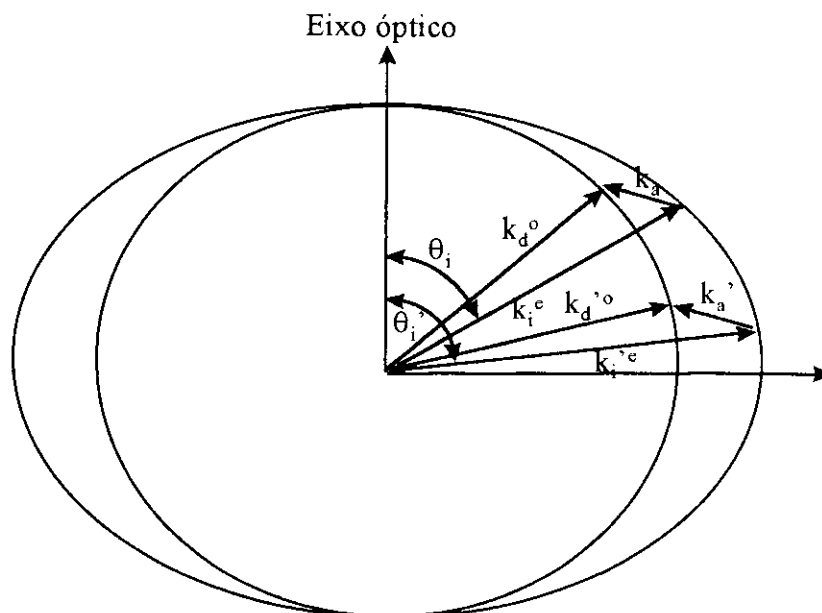


Figura 8. Diagrama de interação não colinear em meios anisotrópicos.

Nesta figura, nota-se que o vetor K_d (luz ordinária) descreve uma circunferência, enquanto o vetor K_i (luz extraordinária, polarizada) uma elipse. Com base no diagrama, temos as seguintes conclusões.

- O sistema é sensível a variação de λ .³⁶
- O sistema é razoavelmente tolerante à variação do ângulo de incidência da luz.³⁶
- A luz difratada apresenta um desvio em relação a luz incidente e tal desvio é razoavelmente constante e independente de λ .³⁶

Este tipo de dispositivo pode ser utilizado como AOTF, sendo geralmente constituído de TeO_2 . Os estudos do ângulo de corte e da direção de propagação da onda acústica no cristal para obtenção do diagrama citado foram feitos por Chang em 1974³⁷. A Figura 9 apresenta o desenho indicado pelo pesquisador.

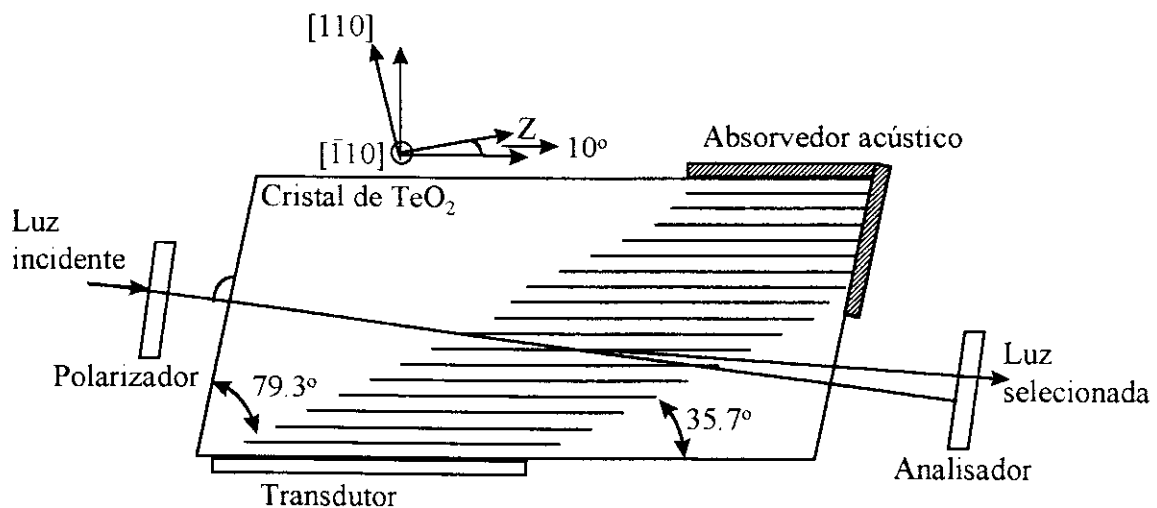


Figura 9. Desenho de um AOTF de interação não colinear.

A equação que descreve a relação entre a frequência da onda eletromagnética, radiofrequência (rf), aplicada e o comprimento de onda selecionada é a seguinte:

$$\lambda = (\Delta n / f_s) K \quad (11)$$

onde Δn representa a diferença entre os índices de refração, f_s a frequência da onda sonora e K um parâmetro da construção do dispositivo. É importante citar que tendo o cristal de TeO_2 um corte padronizado, o parâmetro K é altamente dependente do transdutor, sendo este inclusive o fator que determina a faixa de operação do AOTF. Um transdutor pode

ter um comprimento entre 30 μm e 60 mm, uma largura de alguns milímetros até 50 mm e espessura que varia de 0.5 mm à 10 μm .³⁵

Como o AOTF de interação não colinear apresenta um desvio entre o ângulo da luz incidente e o da difratada não é necessário a utilização de polarizadores para separação da luz como mostra a Figura 10.

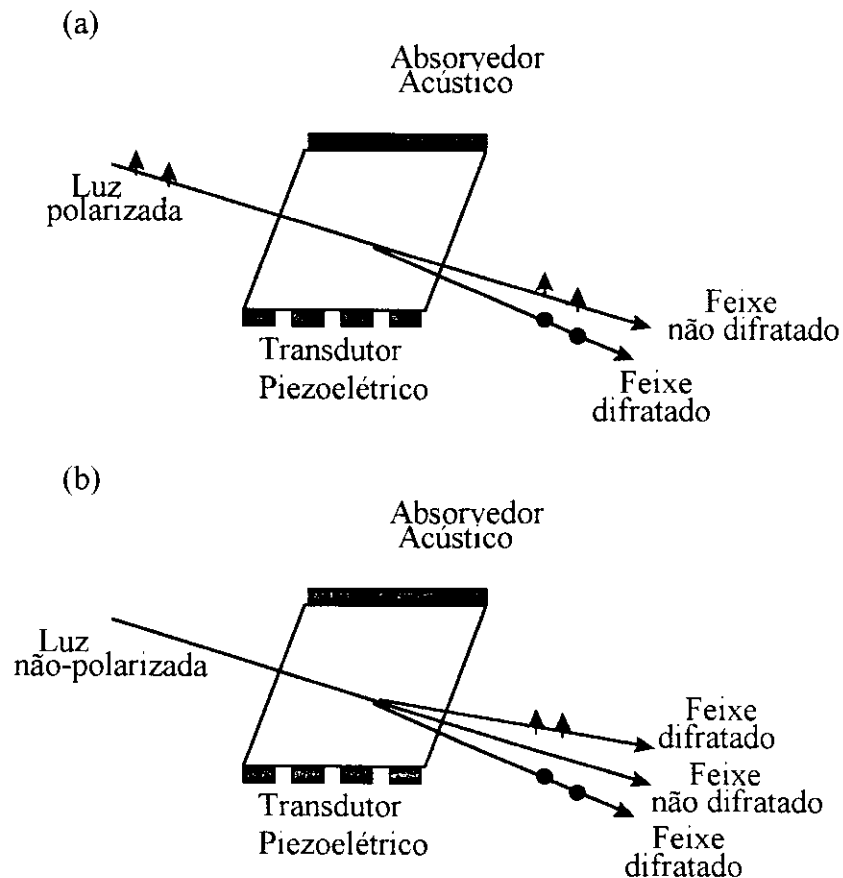


Figura 10. AOTF de interação não colinear. (a) luz incidente é polarizada; obtém-se um feixe de luz selecionada, (b) luz incidente não é polarizada; obtém-se dois feixes de luz selecionada.

1.2.4. Vantagens do filtro óptico-acústico sintonizável.

O AOTF apresenta uma série de vantagens em relação aos monocromadores normalmente utilizados:²

- Repetibilidade e calibração:

O parâmetro que define a seleção do comprimento de onda em um AOTF é a frequência da onda eletromagnética aplicada, tornando-o portanto um dispositivo de estado sólido sem partes móveis.

- Largura de banda:

A largura de banda em um AOTF é extremamente pequena; em alguns casos pode ser de somente alguns nanômetros.

- Velocidade e acesso aleatório:

A velocidade de operação de um AOTF é alta e o acesso aos vários comprimentos de onda depende apenas da rf aplicada, o que permite coletar pontos únicos em diversas regiões do espectro, agilizando assim técnicas que utilizam a regressão linear múltipla (MLR) no tratamento de dados.

- Controle de Processos:

Pode-se programar um computador para controlar o gerador de rf e coletar o espectro de várias substâncias em processos industriais.

- Robustez:

O AOTF é compacto (3x3x6 cm) e não apresenta partes móveis, o que o torna um excelente dispositivo para aplicações industriais que requeiram monitoração in/on line.

- Monitoração de Sistemas fechados:

A saída de um AOTF pode ser facilmente adaptada a uma fibra óptica e com esta monitora-se o ponto desejado.

- Eficiência:

A eficiência de transmissão de um AOTF pode chegar a 98%.

- Uso com amplificadores síncronos (“lock-in”):

Como a intensidade da luz de comprimento de onda selecionado depende da onda eletromagnética aplicada, esta última pode ser modulada e por consequência aquela

também o será, o que facilita o uso de amplificadores síncronos, permitindo assim o trabalho com fibras ópticas e na presença de luz ambiente.

1.3. Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- Construção de um espectrofotômetro infravermelho próximo de feixe simples com monocromador baseado em filtro óptico-acústico que seja controlado por um microcomputador (seleção de λ e coleta do sinal).
- Estudo das propriedades dos feixes difratados pelo AOTF (modulação, concordância e polarização).
- Avaliação da relação sinal/ruído em função da frequência de modulação da luz.
- Avaliação da utilização do espectrofotômetro para obtenção de espectros de reflectância.
- Avaliação da utilização do espectrofotômetro para obtenção de espectros de transmitância (absorção).
- Desenvolvimento e avaliação de metodologias analíticas na região do infravermelho próximo aplicadas ao espectrofotômetro.

2. Parte Experimental

2.1. Montagem

A Figura 11 mostra um esquema do espectrofotômetro construído.

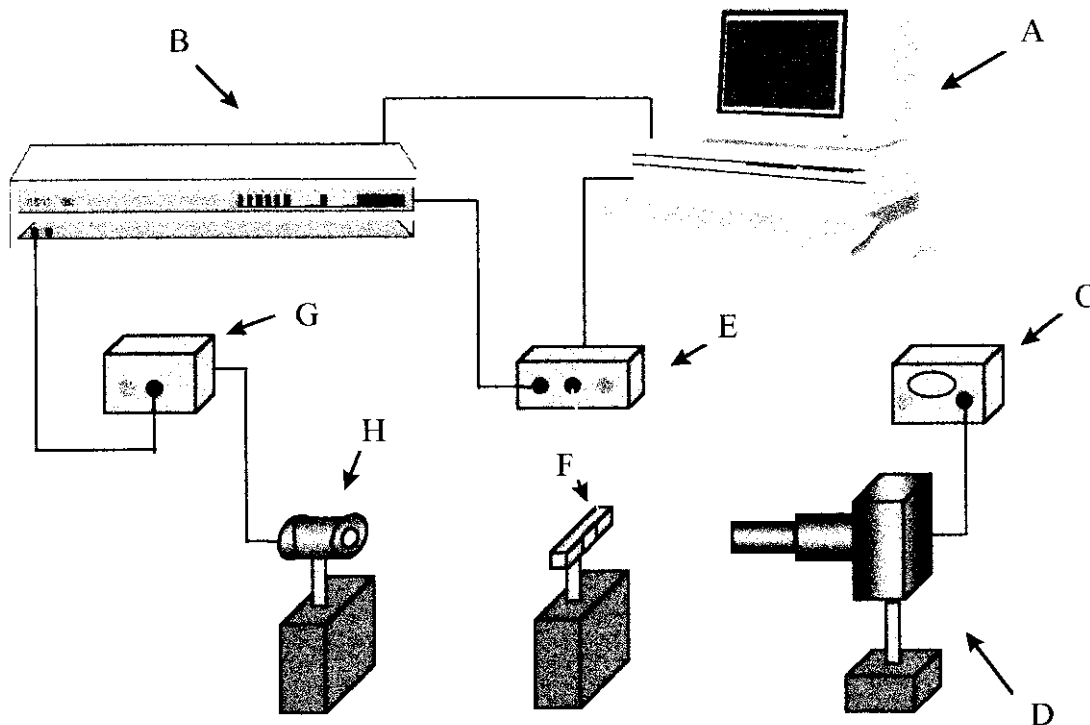


Figura 11. Esquema do espectrofotômetro.

Cada item da Figura 11 é descrito abaixo:

- **A** : Microcomputador IBM Pentium 90 MHz com 16 MRAM;
- **B** : Amplificador síncrono (lock in) STANFORD RESEARCH SYSTEMS SR830;
- **C** : Fonte para a lâmpada EALING ELECTRO-OPTICS;
- **D** : Lâmpada de tungstênio EALING ELECTRO-OPTICS(100W, 3200 K, bulbo de quartzo);

- **E** : Gerador de radiofrequência BRIMROSE (faixa de operação 56 a 92 MHz, potência 4W);
- **F** : AOTF, BRIMROSE de TeO₂ (faixa de operação 1500 a 2400 nm, resolução de 5 nm (em $\lambda=1523$ nm) a 14 nm, abertura óptica 5x5 mm eficiência de 53% á 1523 nm),
- **G** : Fonte do detector, EALING ELECTRO-OPTICS;
- **H** : Detector de PbS, EALING ELECTRO-OPTICS;

A Figura 11 mostra um amplificador síncrono (lock-in) que gera um sinal de modulação (padrão TTL) para a fonte de rf o que causa a modulação da luz de comprimento de onda selecionado. Este amplificador também é responsável pela monitoração do sinal gerado pelo detector.

O computador gerencia o sistema alterando a radiofrequência através do envio de dados para o gerador de rf pela porta paralela (porta da impressora), e adquirindo os dados coletados pelo “lock in”, através da porta serial.

Para que isto fosse possível, foi necessário o desenvolvimento de programas em Visual Basic para possibilitar o envio, coleta de dados e o controle do espectrofotômetro.

2.2. Controle do gerador de rf.

O gerador de rf é controlado pela porta paralela (ver apêndice B) e é programado por 19 bits enviados de forma serial.²

A estrutura dos bits é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Estrutura dos bits a enviar

		N - valor										A - valor							
0	0	N9	N8	N7	N6	N5	N4	N3	N2	N1	N0	A6	A5	A4	A3	A2	A1	A0	
Primeiro bit a ser enviado																	último bit		

A frequência selecionada é dada por:

$$F(\text{MHz}) = (64*N+A)*0.015625. \quad (14).$$

Rearranjando a equação 14, temos:

$$F(\text{MHz}) = N + 0.015625 * A \quad (15).$$

Como N e A são números inteiros temos que:

- N é a parte inteira da frequência em MHz.
- A é a parte decimal da frequência em MHz.
- 0.015625 MHz é a resolução da fonte.

Como o interfaceamento se dá pela porta paralela (porta da impressora), o que não é muito comum, foi necessário construir duas DLLs (Dynamic Link Libraries) em Visual C++, uma para enviar os dados (Lptsend.dll) e outra para ler os dados enviados pelo gerador (Lptstat.dll).³⁹ Estas DLLs estão listadas no apêndice C.

2.3. Estrutura dos Dados.

2.3.1. Bit a ser enviado

Os 19 bits da Tabela 1 devem ser enviados um a um de maneira serial, primeiro habilitando (enable = 1) e depois pulsando o clock entre os bits (Figura 12).

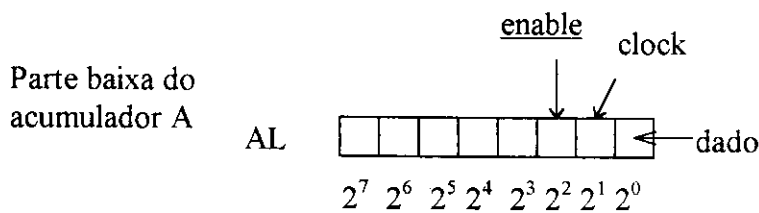


Figura 12: Estrutura dos dados a enviar

2.3.2. Estrutura do dados a receber do gerador

O gerador faz uso da parte alta do acumulador A (AH) para enviar um eco (acknowledge) cada vez que é enviado um bit e envia também um outro sinal assim que a frequência determinada pelo conjunto de bits é estabilizada (lock).

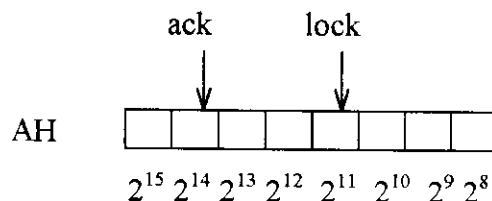


Figura 13: Estrutura dos dados a receber.

2.3.3. O Programa em Visual Basic

O programa em Visual Basic para controle do gerador de rf opera segundo o diagrama de blocos da Figura 14.

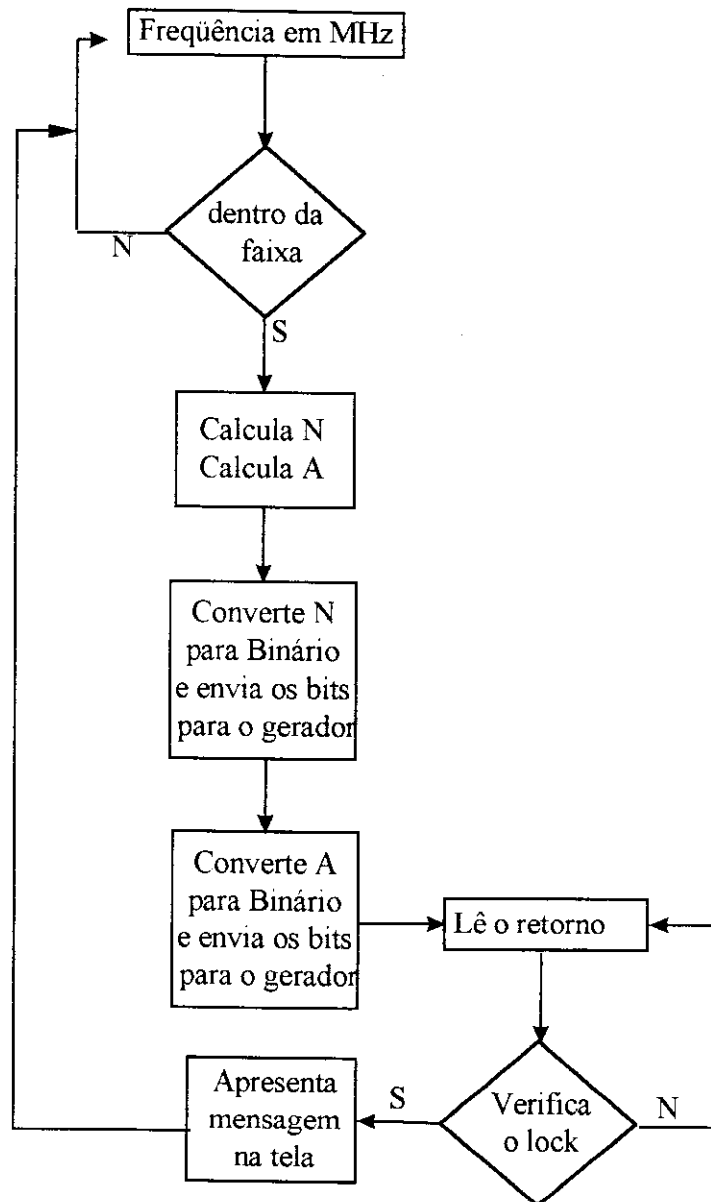


Figura 14. Diagrama de blocos do programa controlador do gerador de rf.

A Figura 15 apresenta a tela do programa de controle do gerador de rf.

É importante citar aqui que o fabricante deste gerador optou por utilizar lógica negativa enviando assim não N e A mas os respectivos complementares. O programa controlador do gerador de rf encontra-se no apêndice D.

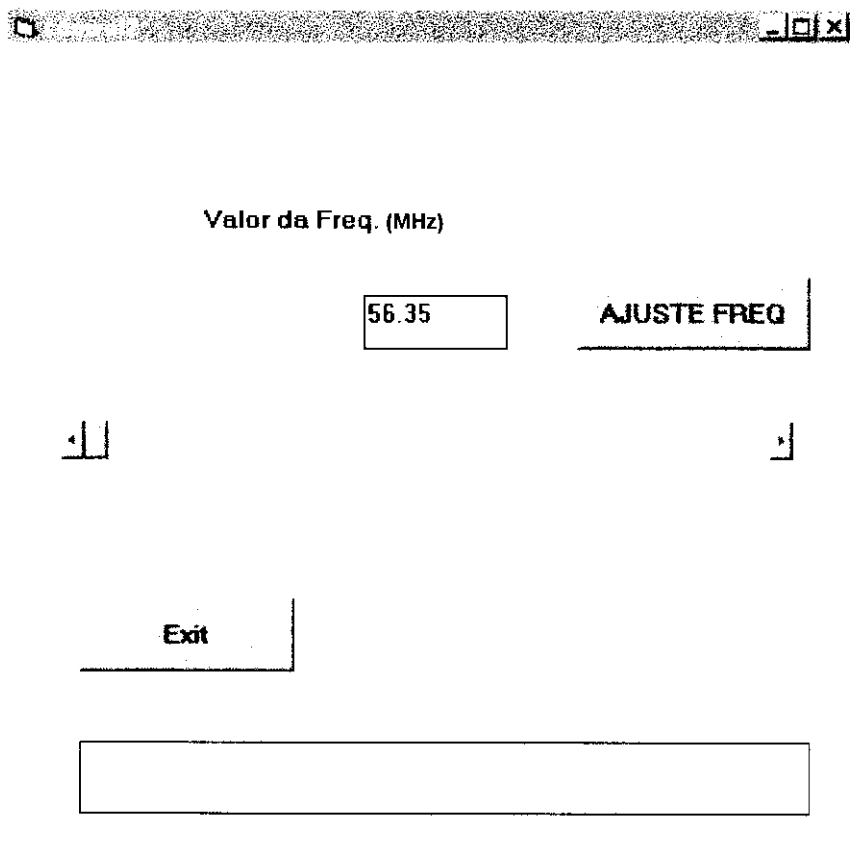


Figura 15. Tela do Programa controlador de rf.

2.4. Programa para Aquisição de espectros

Para a aquisição de espectros são necessárias duas implementações no programa controlador do gerador de rf:

- relacionar a frequência (MHz) aplicada ao AOTF com comprimento de onda da luz (nm) difratado e
- coletar os sinais do detector obtidos pelo amplificador síncrono (lock-in).

2.4.1. Relação entre frequência e comprimento de onda.

O fabricante do filtro óptico-acústico fornece uma Tabela que correlaciona a frequência aplicada com o comprimento de onda da luz selecionado (Tabela 2).

Tabela 2: Relação entre a frequência e o comprimento de onda ²

λ (nm)	F(MHz)	λ (nm)	F(MHz)
1500	91.06	2000	67.81
1550	88.03	2050	66.13
1600	85.02	2100	64.53
1650	82.55	2150	63.00
1700	80.06	2200	61.55
1750	77.72	2250	60.16
1800	75.51	2300	58.84
1850	73.42	2350	57.57
1900	71.45	2400	56.35
1950	69.58		

Nota-se claramente que a relação mostrada na Tabela 2 não é linear (Figura 16).

Descartaram-se algumas possibilidades de modelamento tais como:

- interpolar cada intervalo com uma equação linear, o que forneceria 18 equações, e
- criar um banco de dados que relacione todos as possíveis frequências (F) com os respectivos comprimentos de onda (λ), o que se mostra pouco flexível.

Optou-se por dividir a região em 3 faixas e modelar cada uma em separado com equações polinomiais.

Faixa 1 de 1500 nm a 1600 nm, Figura 17:

$$F \text{ (MHz)} = 181.66 - 0.0604 \lambda \text{ (nm)}$$

Faixa 2 de 1600nm a 1650nm, Figura 18:

$$F(\text{MHz}) = 164.06 - .0494 * \lambda$$

Faixa 3 de 1650nm a 2400nm, Figura 19:

$$F(\text{MHz}) = 352.31825 - 0.35567 * \lambda + 1.7635E-4 * (\lambda)^2 - 4.32237E-8 * (\lambda)^3 + 4.2014E-12 * (\lambda)^4$$

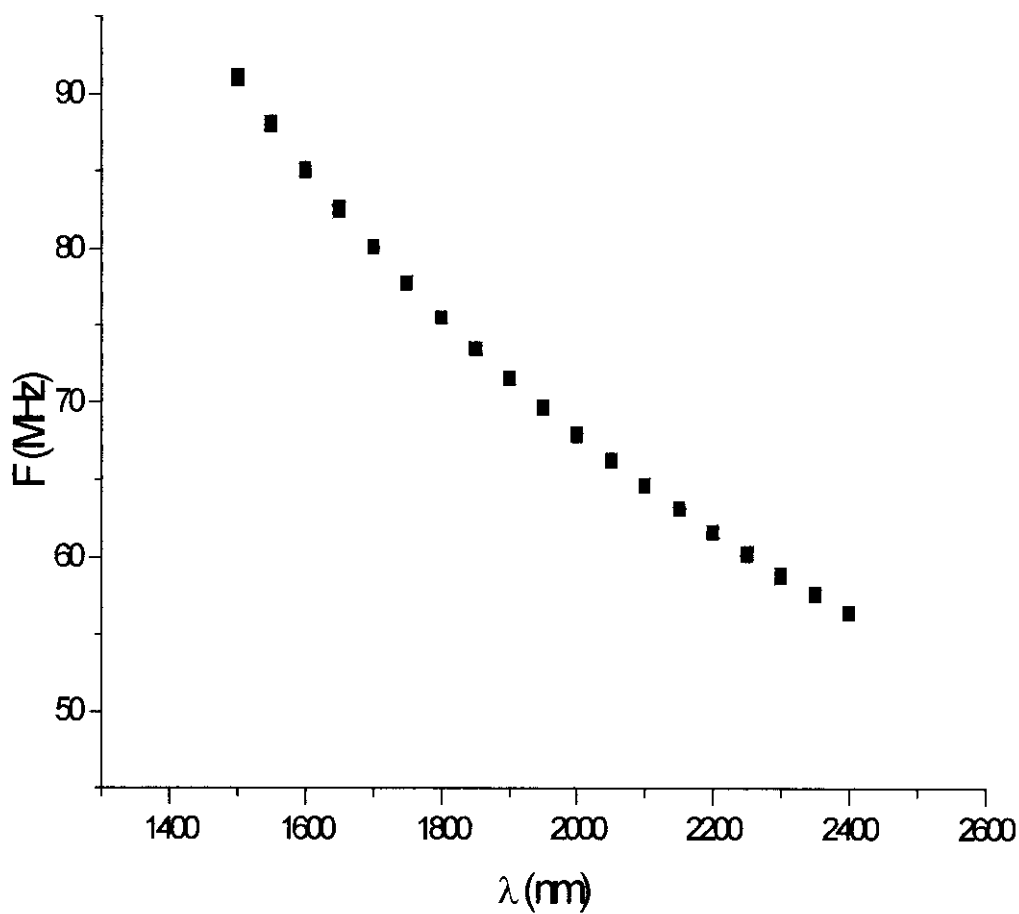


Figura 16. Gráfico mostrando a dependência (com base na Tabela do fabricante) do comprimento de onda da luz difratada (λ) com a radiofrequência aplicada (F) no AOTF.

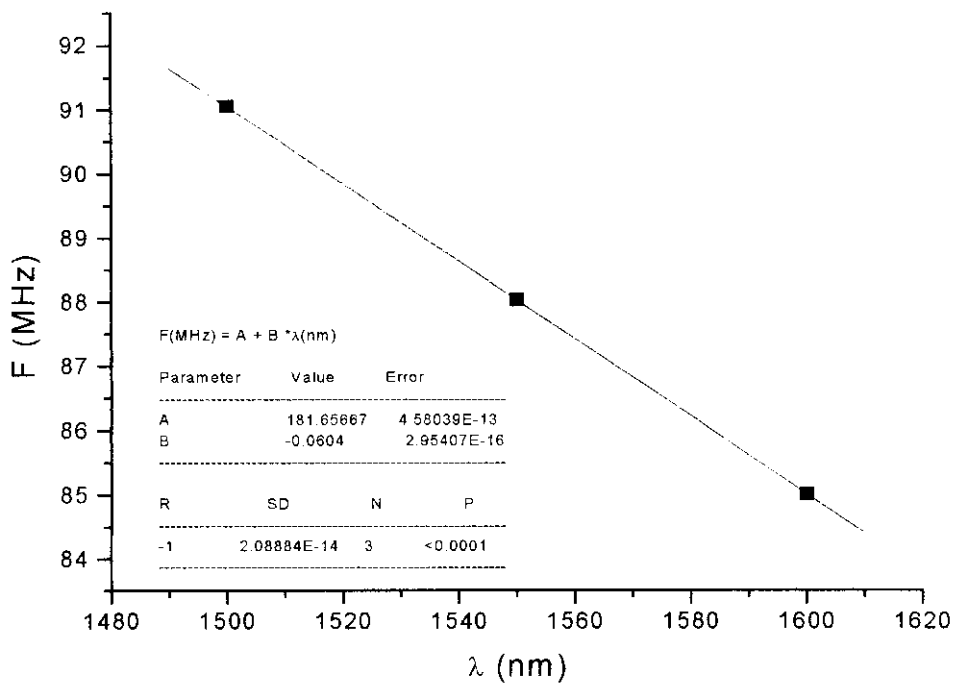


Figura 17. Modelamento da faixa 1.

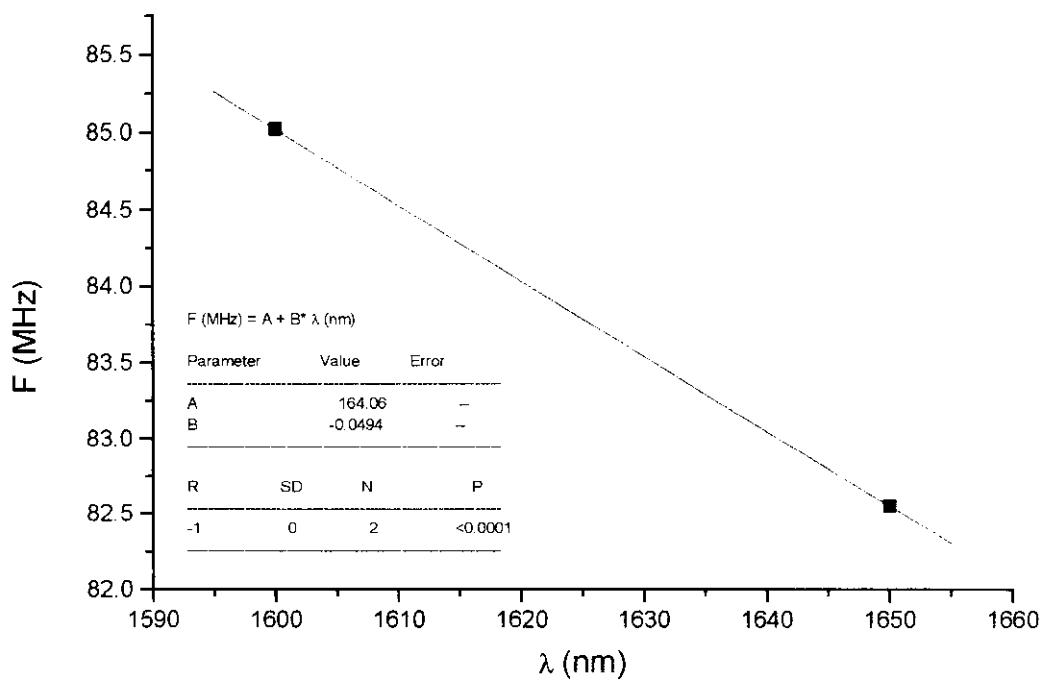


Figura 18. Modelamento da faixa 2.

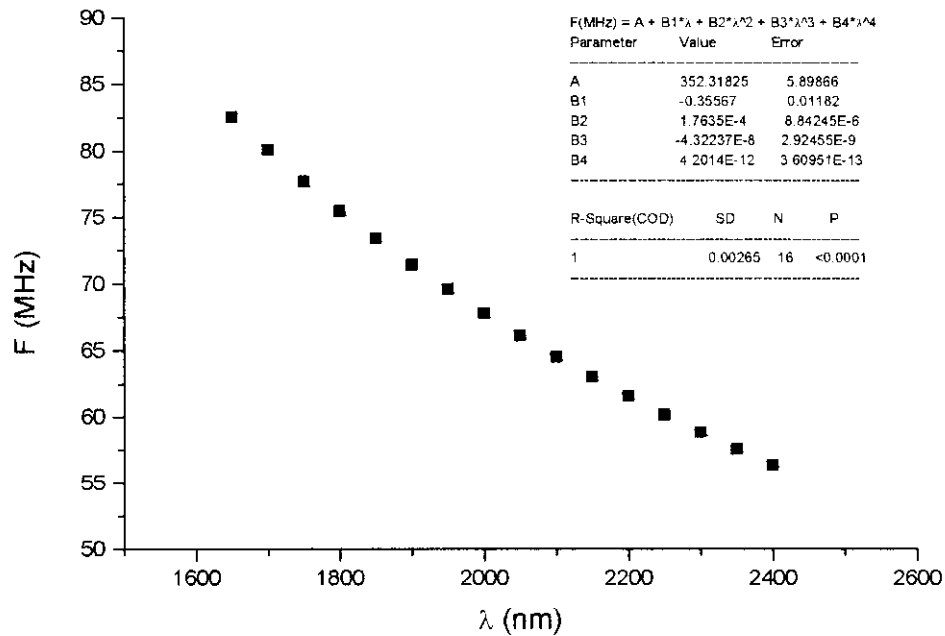


Figura 19. Modelamento da faixa 3

2.4.2. Coleta dos dados obtidos pelo amplificador lock-in.

O amplificador lock-in possui uma saída serial (RS 232C) para interfaceamento com o computador, o que torna a troca de dados extremamente fácil visto que a linguagem de programação Visual Basic apresenta ferramentas para o controle e leitura desta porta serial.

Utilizaram-se os seguintes parâmetros de comunicação:

- Baud rate: 19200 bits por segundo;
- Paridade : Nenhuma;
- Número de bits do dado: 8.
- Bits de parada: 1;

2.4.3. O programa para aquisição de espectros

O programa para aquisição de espectros tem como entradas os valores dos comprimentos de onda inicial (λ_i) e final (λ_f) e o número de pontos entre os dois. O nº máximo de pontos é obtido dividindo-se o intervalo (inicial - final, em frequência) pela resolução do gerador (0.01565) e as outras possibilidades de nº de pontos são frações deste de denominador 2^n ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$...). Após obtido o sinal, o programa apresenta a possibilidade de gravar os dados em arquivo do tipo ASCII.

A Figura 20 apresenta o diagrama de blocos do programa e a Figura 21 apresenta a tela gerada pelo programa. O programa para aquisição de espectros encontra-se no apêndice E.

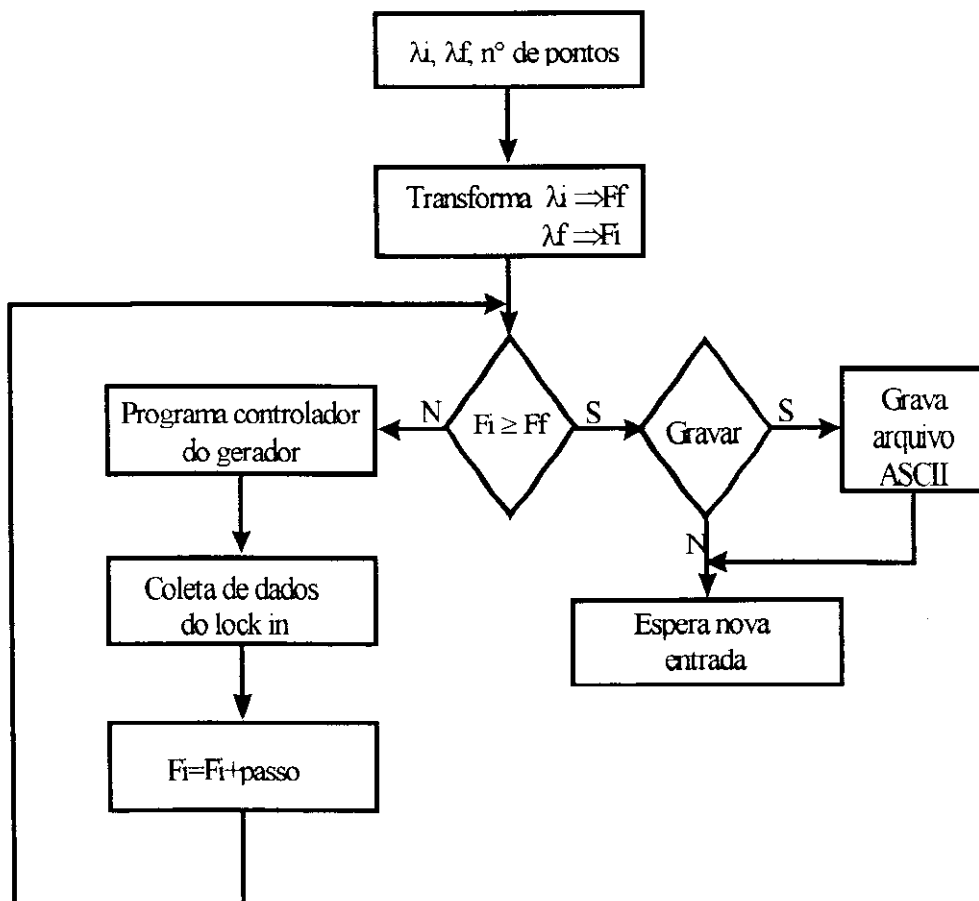


Figura 20. Diagrama de blocos do programa para aquisição de espectros.

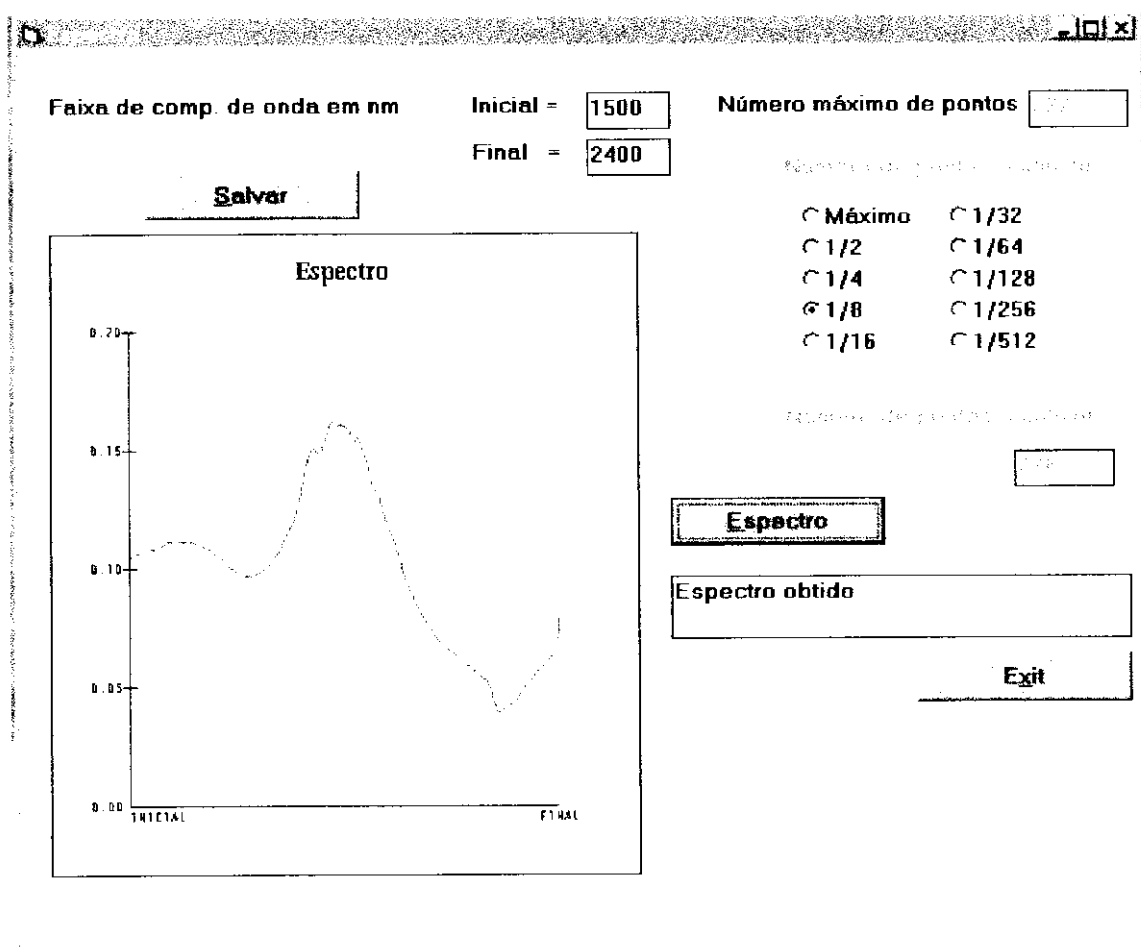


Figura 21. Tela gerada pelo programa de aquisição de espectros.

2.4.4 Correção na relação frequência versus comprimento de onda.

Após a obtenção de espectros (PET e Óxido de Disprósio, ver seções posteriores) notou-se que os valores de comprimento de onda atribuídos pela relação com a radiofrequência diferiam dos valores reais. Portanto efetuou-se uma correção nos valores de comprimento de onda. Tal fato mostra que a Tabela apresentada pelo fabricante é apenas uma aproximação da relação real entre F e λ .

3. Resultados e Discussões

3.1. Espectro do Polietilenotereftalato (PET).

Adaptou-se um filme de PET entre a fonte e o monocromador (Figura 22) e obteve-se o espectro (Figura 23), utilizando os seguintes parâmetros: tempo de integração de 10 ms, frequência de modulação de 190 Hz e média de 5 medidas para cada ponto.

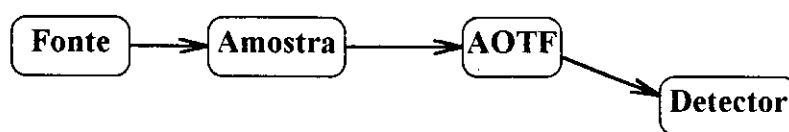


Figura 22. Posicionamento dos componentes do espectrofotômetro para obtenção do espectro de absorção do PET.

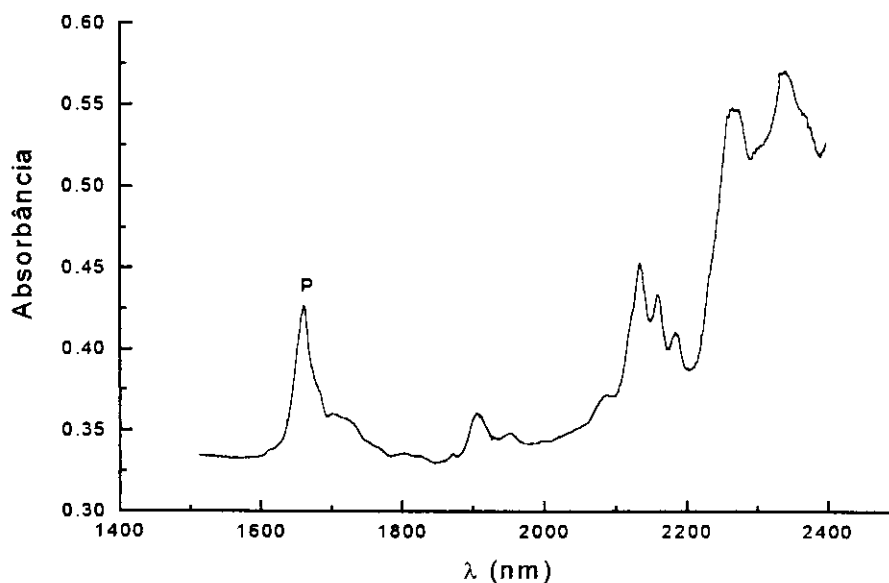


Figura 23. Espectro do polietilenotereftalato (PET).

O espectro concorda com a literatura^{40,41,42} o que mostra que o espectrofotômetro construído funciona corretamente. O pico assinalado com “P” apresenta um máximo em 1660nm, o mesmo valor citado pela literatura e deve-se ao segundo harmônico do grupo CH_2 .

Obteve-se o espectro deste mesmo material no espectrofotômetro CARY. A Figura 24 apresenta os espectros obtidos com os dois equipamentos. A Tabela 3 apresenta uma comparação entre os valores obtidos com os dois equipamentos, onde atribuiu-se 1 para a diferença de absorbância entre os pontos 0 e 1 (Figura 24) e calculou-se as outras diferenças em relação a essa. Nota-se pela Tabela 3 que as diferenças entre os valores de comprimento de onda estão abaixo da resolução do AOTF (5nm em $\lambda=1523$) e que as pequenas diferenças de absorbâncias relativas podem ser função desta resolução.

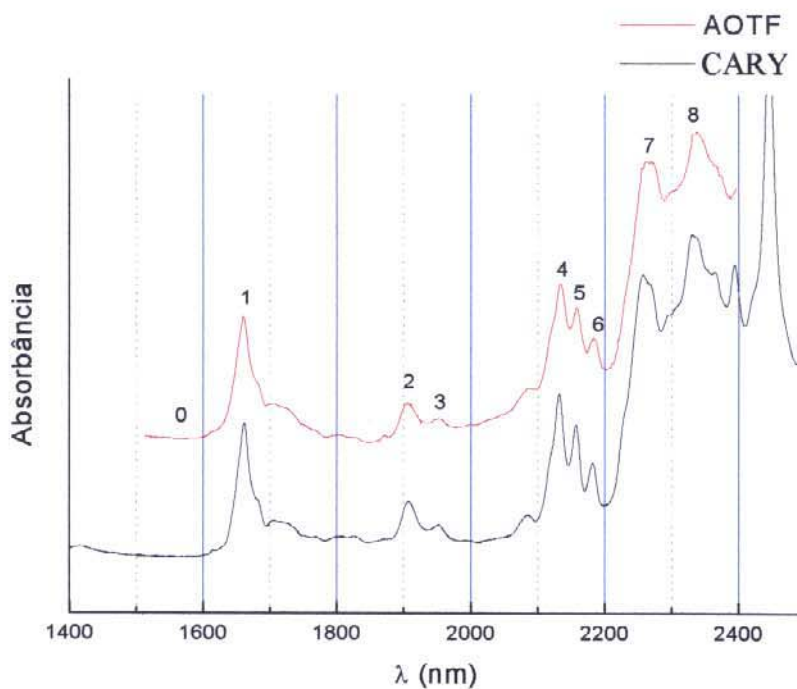


Figura 24. Espectros do polietilenotereftalato (PET) obtidos no espectrofotômetro construído (-) e no CARY 5G (-)

Tabela 3: Comparação dos valores de absorbância relativos obtidos nos dois equipamentos.

Pico	$\lambda(\text{nm})$, AOTF	$\lambda(\text{nm})$, CARY	A. rel. AOTF	A. rel. CARY
1	1660	1661	1,00	1,00
2	1907	1907	0,30	0,41
3	1952	1953	0,17	0,23
4	2134	2132	1,28	1,21
5	2162	2158	1,07	0,97
6	2184	2183	0,82	0,69
7	2260	2258	2,28	2,11
8	2335	2334	2,51	2,42

3.2. Estudo da frequência de modulação da luz na relação sinal/ruído

A luz, após a passagem pelo AOTF, abre-se em um ângulo sólido, onde o comprimento de onda selecionado encontra-se nas laterais horizontais (Figura 25).

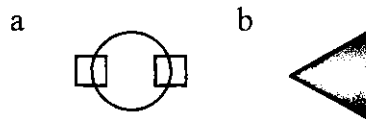


Figura 25. **a**, visão frontal da luz (os quadrados indicam a região do λ selecionado), **b**, visão lateral do ângulo sólido formado pela luz

Realizaram-se então os seguintes experimentos:

- a) Modulou-se a luz pelo AOTF e obteve-se o espectro do PET (Figura 23);
- b) desligou-se a modulação pelo AOTF e modulou-se por um recortador de luz mecânico (“chopper”) colocado entre a fonte e a amostra (Figura 26).

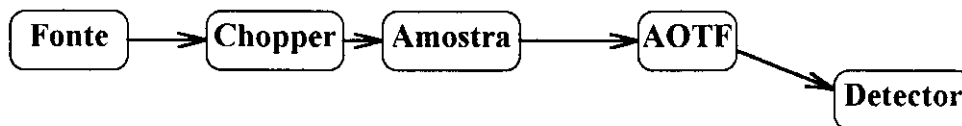


Figura 26. Esquema da montagem com modulação pelo “chopper”.

No caso **a** obteve-se sinal apenas quando o detector estava posicionado nas regiões que contém o λ selecionado (Figura 25a) e foi possível obter o espectro do PET (Figura 23), enquanto que no caso **b** o máximo valor do sinal foi obtido no ponto central da Figura 25a e não foi possível obter o espectro do PET posicionando o detector em qualquer região da Figura 25a. Isto prova que apenas a luz que sofre o efeito fotoacústico (comprimento de onda selecionado) é modulada pelo AOTF o que é uma vantagem sobre sistemas que modulam toda a faixa de comprimento de onda através de recortadores de luz (“choppers”).

3.2.1. Estudo da frequência de modulação

A frequência de modulação é um parâmetro que pode mudar consideravelmente o desempenho de um sistema. No caso presente, o sinal gerado pelo detector apresenta-se como função da frequência de modulação (Figura 27).⁴³

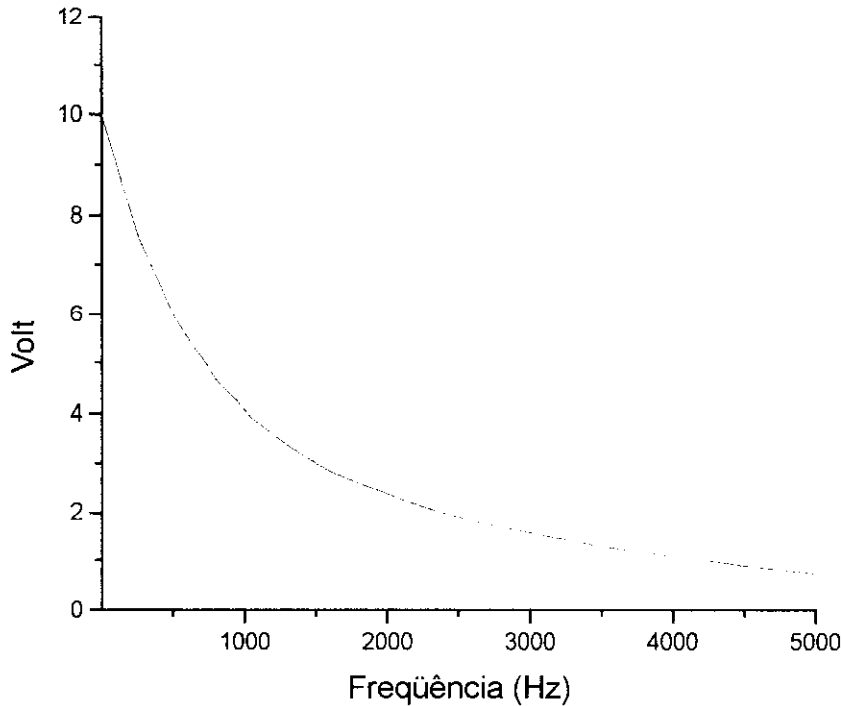


Figura 27. Dependência do sinal com a frequência de modulação.

Em frequências baixas o detector apresenta um sinal maior. Por outro lado para que um sinal seja reconstituído é necessário que a constante de tempo seja pelo menos igual a $1/\text{frequência}$. Portanto se $F = 1$ Hz o tempo de integração (constante de tempo) deve ser, no mínimo, de 1 s.

Um espectro com 1500 pontos (300 pontos 5x) demoraria pelo menos 1500 segundos (25 minutos). Além disso a relação sinal/ruído estaria mais comprometida com o aumento da amplitude do ruído tipo “flicker” que predomina a baixas frequências tendo a amplitude inversamente proporcional à frequência.

Fixou-se a constante de tempo em 10ms o que gera um espectro de 278 pontos (com medidas em quintuplicatas) em cerca de 3 minutos e estudou-se o comportamento do detector nas frequências de 40, 80, 100, 150, 190, 500, 1000, 2000, 4000 Hz.

Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 28, 29 e 30.

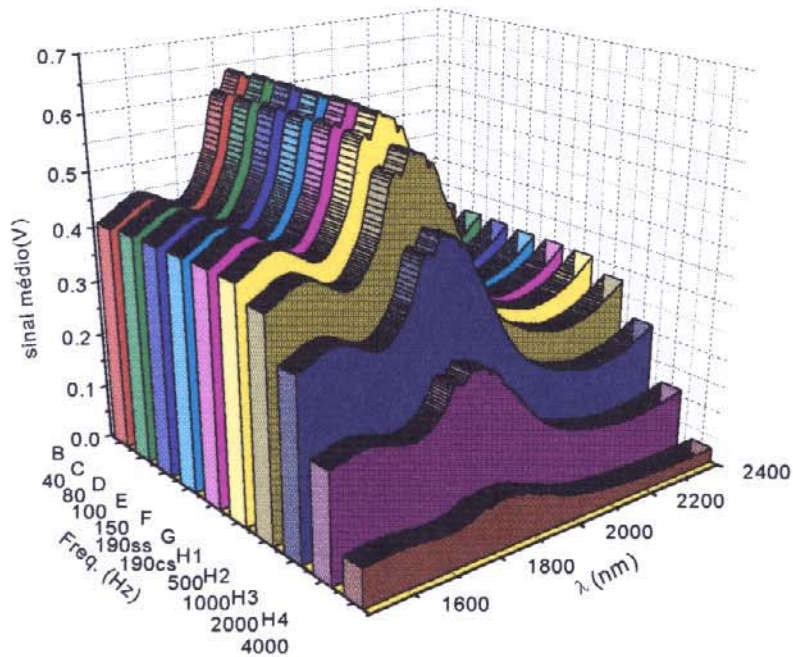


Figura 28. Sinal médio (Volt) para cada frequência. Os valores de frequência de modulação seguidos de “ss” foram obtidos sem a utilização do filtro “sync” e os seguidos de “cs” com a utilização deste filtro.

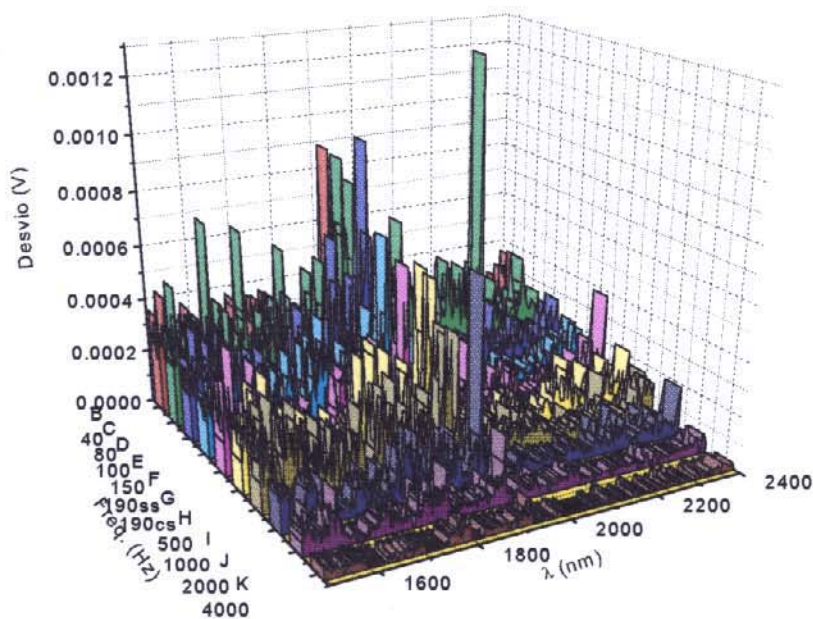


Figura 29. Desvio (Volt) para cada frequência. Os valores de frequência de modulação seguidos de “ss” foram obtidos sem a utilização do filtro “sync” e os seguidos de “cs” com a utilização deste filtro.

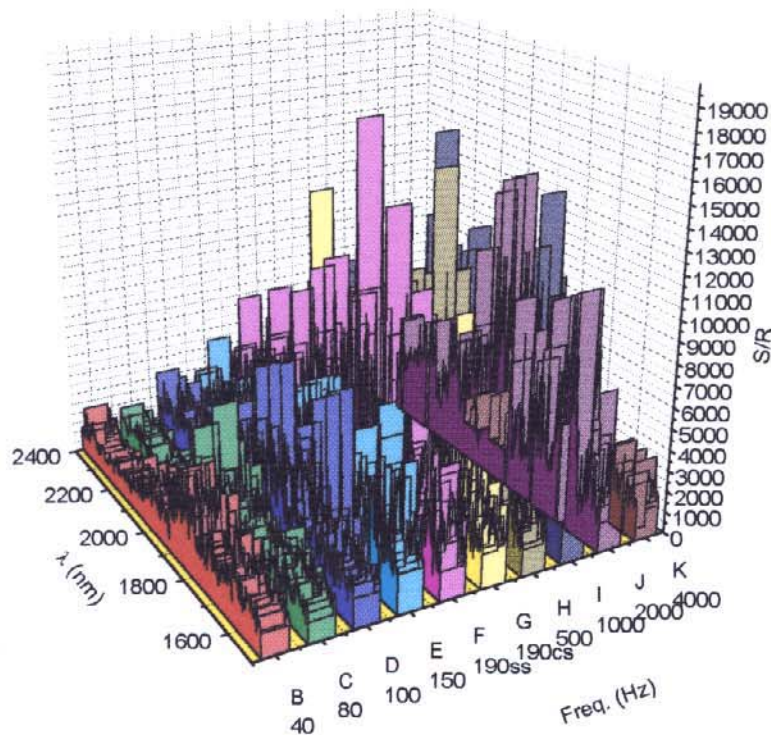


Figura 30. Relação Sinal/Ruído para cada frequência de modulação. Os valores de frequência de modulação seguidos de "ss" foram obtidos sem a utilização do filtro "sync" e os seguidos de "cs" com a utilização deste filtro.

Os gráficos apresentados são calculados mediante a obtenção de 10 espectros para cada frequência.

Pelo primeiro gráfico (Figura 28), nota-se que o sinal diminui consideravelmente em frequências acima de 500 Hz. Isto é consequência do comportamento do detector frente a frequência de modulação (Figura 27). Pelo segundo gráfico (Figura 29) nota-se que abaixo de 100 Hz o desvio do sinal em relação à média (ruído) aumenta. Isto deve-se ao fato de que a constante de tempo fixada não é adequada para estas frequências e pelo fato de que se incorpora ao sinal um maior contribuição do ruído tipo "flicker". Pelo terceiro gráfico (Figura 30) nota-se que as frequências de 190 e 500 Hz levam a maiores relações sinal/ruído. Como abaixo de 200 Hz o amplificador lock-in utilizado dispõe de um filtro "sync" que acelera a aquisição de dados amostrando o sinal de maneira síncrona, optou-se por utilizar a frequência de 190 Hz e mediram-se os espectros com (F190CS) e sem (F190SS) este filtro. O gráfico abaixo (Figura 31) foi montado considerando-se a média

dos sinais como um valor de referência (branco) e assim calculou-se a absorvância das medidas, o que representa um desvio em relação à média, o gráfico mostra que a presença do filtro “sync” não altera significativamente os resultados.

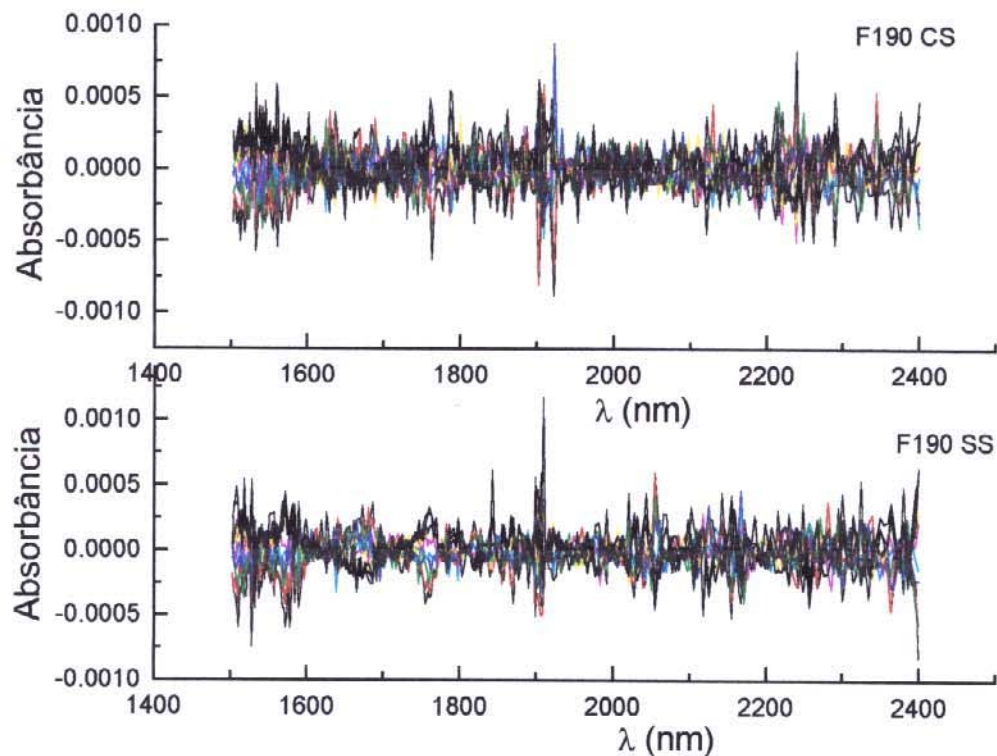


Figura 31. Desvios para medidas com e sem o filtro "sync" à frequência de modulação igual a 190 Hz. Os desvios de 10 medidas em relação a absorvância média em cada comprimento de onda são mostrados.

Os desvios padrões ($s = (\sum(a_i)^2 / n)^{1/2}$) para cada comprimento de onda são apresentados na Figura 32. Observa-se nesta Figura os seguintes valores de s , máximos: 4.92×10^{-4} (1902 nm) e 5.15×10^{-4} (2400 nm), mínimos: 3.17×10^{-5} (2168 nm) e 2.24×10^{-5} (1809 nm) e as médias para toda a faixa de comprimentos de onda é de 1.4×10^{-4} e 1.3×10^{-4} para as medidas com e sem filtro “sync”, respectivamente.

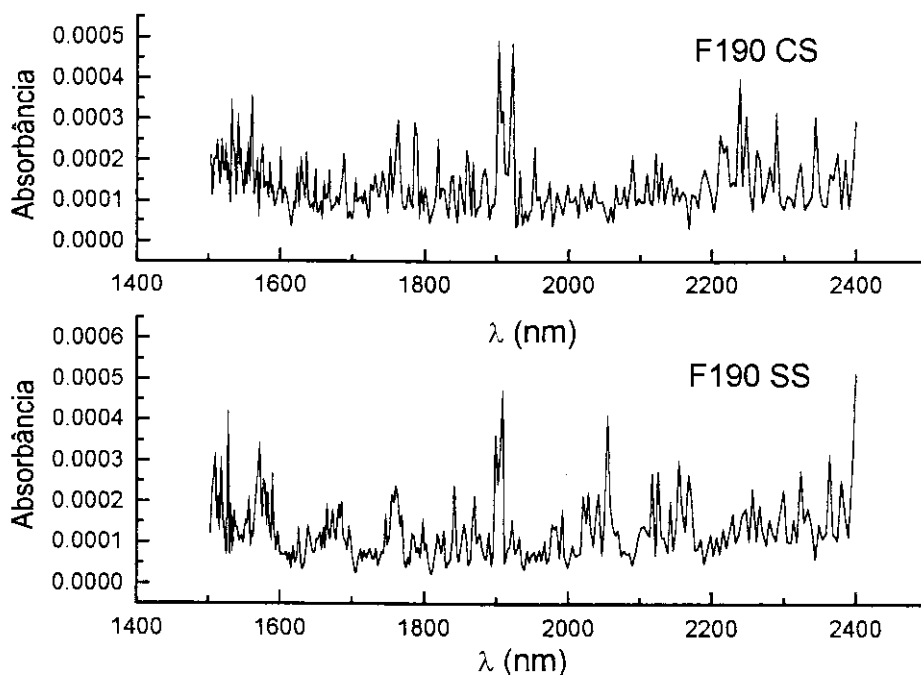


Figura 32. Desvio padrão para cada comprimento de onda.

Com base neste estudo os espectros apresentados neste trabalho, quando não comentado, tem as seguintes condições de obtenção: frequência de modulação de 190 Hz com filtro “sync”; tempo de integração de 10 ms; cada ponto representa a média de 5 medidas.

3.3. Estudo das propriedades dos feixes difratados.

Após passar pelo AOTF, a luz de comprimento de onda selecionado divide-se em dois feixes. Nesta seção pretende-se estudar as propriedades dos feixes.

3.3.1. Concordância dos feixes de luz difratados.

Obteve-se o espectro do PET posicionando-se o detector primeiro no feixe que emerge pelo lado esquerdo e depois pelo que emerge pelo lado direito, em relação à direção do feixe incidente. A Figura 33 apresenta os espectros obtidos.

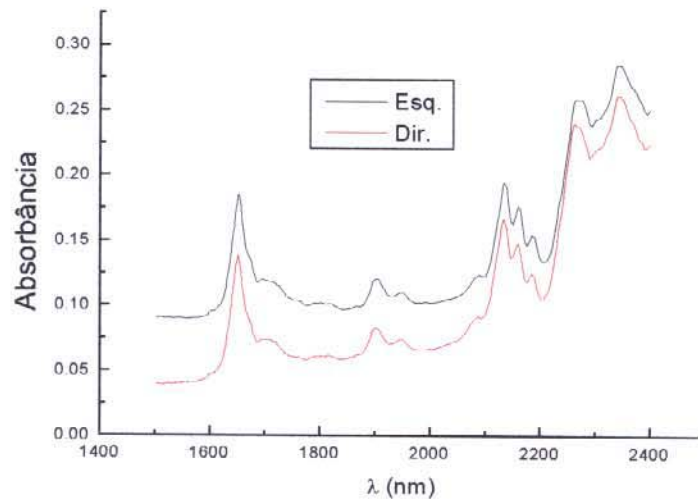


Figura 33. Espectro do PET obtido para os dois feixes difratados pelo AOTF.

Para retirar o efeito de deslocamento da linha base das medidas de absorção causada pelo posicionamento do detector, normalizaram-se os espectros subtraindo-se o primeiro ponto de todos os demais do espectro (Figura 34). Nota-se que o deslocamento no eixo de absorvâncias apresenta anomalias nas regiões dos picos de absorção. Isto é devido a um pequeno deslocamento no comprimento de onda de ocorrência dos picos de absorção, o que ocasiona uma grande diferença de absorvância nas regiões próximas a estes picos (Figura 35) e também pode indicar uma resposta diferente da amostra em função da polarização da luz incidente. Apesar disto, é possível, mediante estudos futuros, utilizar os dois feixes para construção de um equipamento duplo feixe, compensando as diferenças de comprimento de onda através do programa de controle e aquisição de dados.

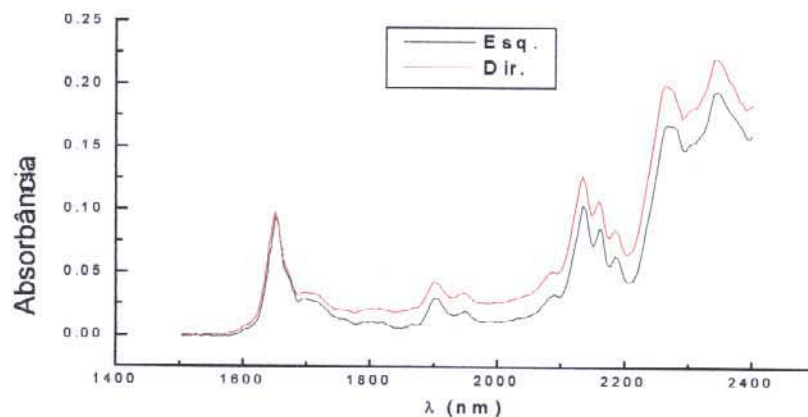


Figura 34. Espectro do PET normalizado nos dois feixes.

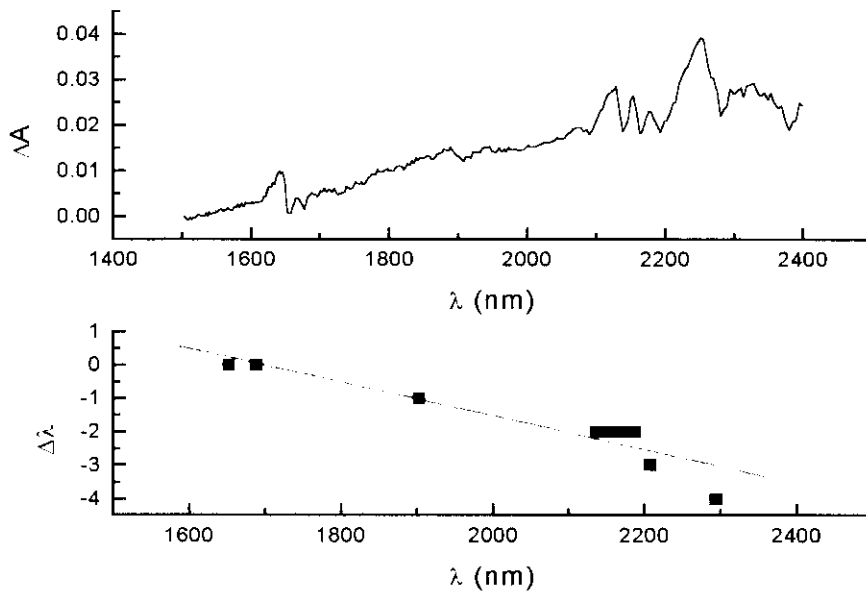


Figura 35. Diferenças entre os espectros apresentados na Figura 34. Considerou-se o feixe esquerdo como referência nos cálculos.

3.3.2. Polarização dos feixes

Devido ao efeito foto-acústico, os dois feixes emergentes são polarizados perpendicularmente. Montou-se o experimento, cujo esquema está na Figura 36, para verificação da polarização.

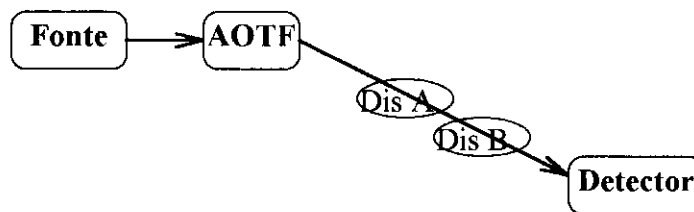


Figura 36. Esquema para o estudo da polarização.

Primeiro, sem o disco polarizador B, retiraram-se espectros girando o disco A entre cada espectro e todos foram muito similares, independente da posição do disco A (Figura 37).

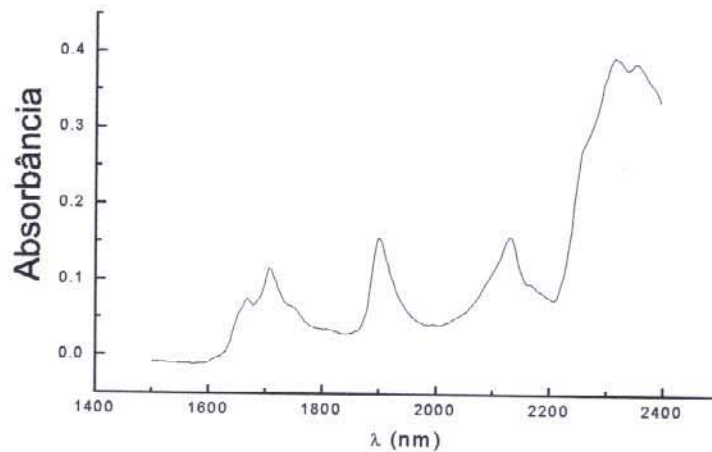


Figura 37. Espectro obtido com o disco polarizador A em várias posições.

Colocou-se também o disco B entre o AOTF e o detector e obtiveram-se dois espectros, o primeiro com os discos paralelos e o segundo com os discos perpendiculares. Neste último caso, a luz visível não passava através dos discos. A Figura 38 apresenta os espectros.

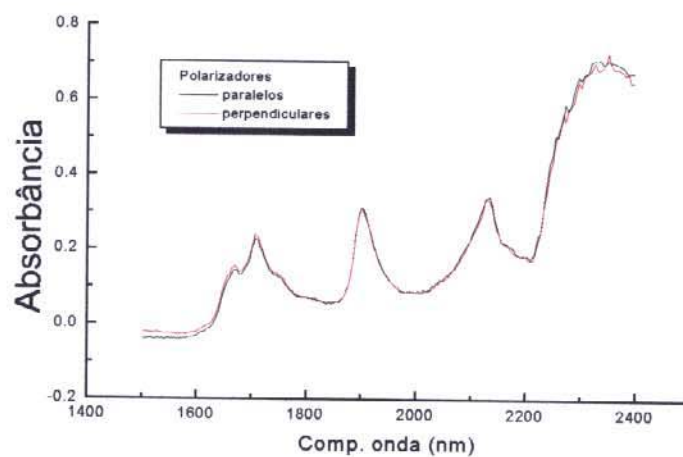


Figura 38. Espectros obtidos com os discos polarizadores.

A Figura 38 mostra que não há qualquer efeito da posição dos discos polarizadores sobre a luz da região do infravermelho próximo. Os espectros obtidos são espectros do material que constitui os discos, um polímero que apresenta absorções nesta região.

Não foi possível verificar a polarização dos feixes de luz, pois o material polimérico utilizado não apresenta efeito polarizador nesta região do espectro. No

entanto, polarizadores deste tipo poderiam ser empregados para minimizar a incidência de luz visível sobre a amostra.

3.4. Efeito do uso de filtro de corte para a região visível do espectro.

Obteve-se o espectro de um filtro que impede a passagem de luz visível ($\lambda_{\text{corte}} = 750\text{nm}$) e comparou-se com o espectro da fonte (Figura 39)

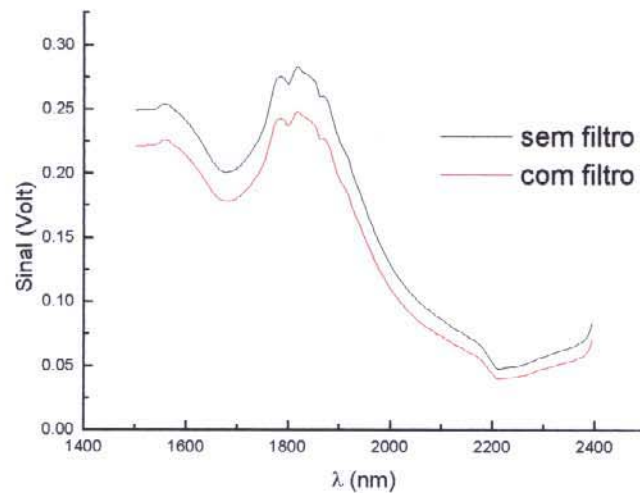


Figura 39. Espectro da fonte com e sem o filtro corta visível.

Nota-se que a intensidade luminosa apenas diminuiu ligeiramente mantendo-se, porém, o perfil do espectro. A Figura 40 mostra a razão do sinal com filtro/sem filtro.

Pela Figura 35, nota-se que o filtro não atenua toda a faixa de comprimentos de onda uniformemente uma vez que a razão varia de 89 a 82% da intensidade original.

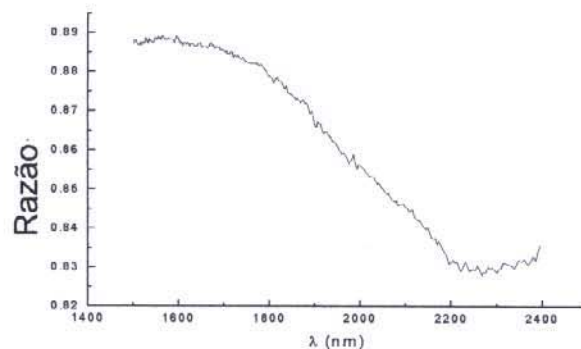


Figura 40. Razão entre as medidas com e sem filtro.

3.5. Espectros de Reflectância

Montou-se o sistema para obtenção de espectros de reflectância, conforme mostra a Figura 41.

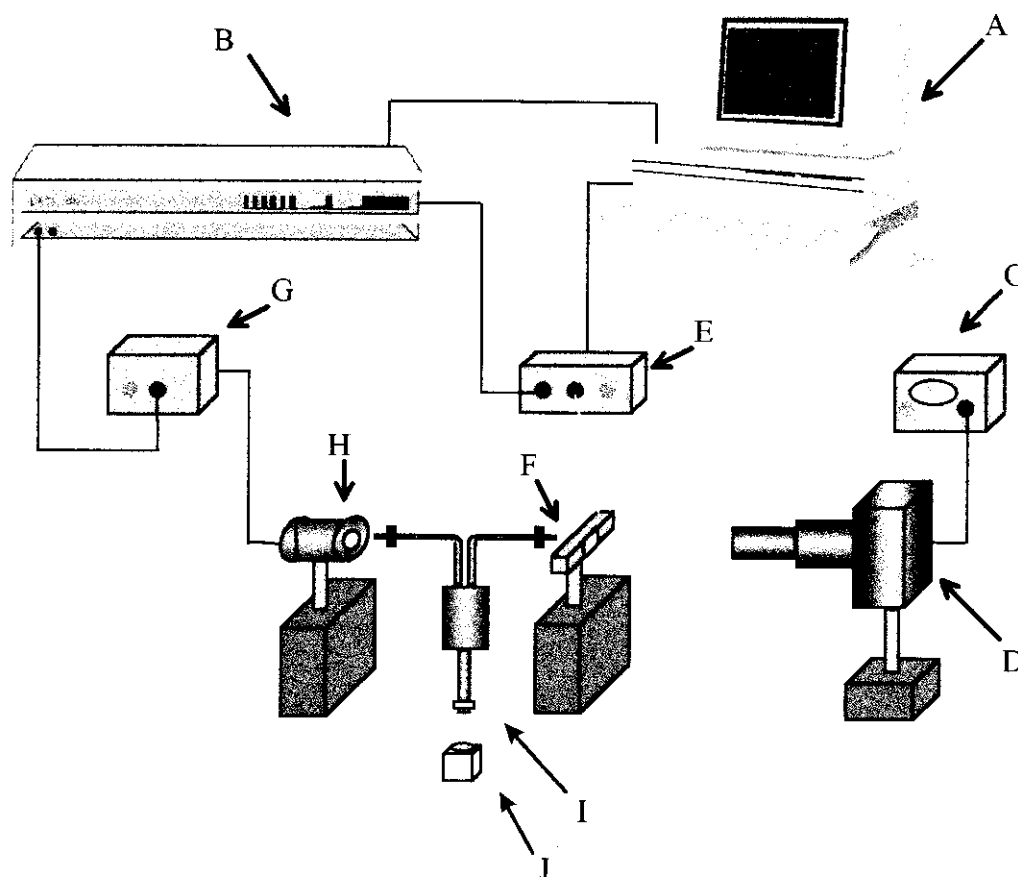


Figura 41. Esquema do instrumento utilizado para obtenção de espectros de reflectância. I, fibra óptica bifurcada; J, suporte para amostra; A-H, como descrito na Figura 11.

Adaptou-se uma fibra óptica bifurcada (ORIEL) na saída do AOTF e na entrada do detector, ficando uma extremidade para a amostra. Esta montagem foi utilizada para obtenção de espectros de reflectância.

3.5.1. Espectros de padrões de reflectância

Para obtenção dos espectros de reflectância é necessário um padrão de reflectância para ser utilizado como referência nos cálculos. Adquiriram-se padrões que apresentam reflectância constante em toda a faixa (discos de Teflon, nome comercial Spectralon, fabricante LabSphere) de operação do equipamento e obtiveram-se os espectros. A Figura 42 mostra o espectro do padrão que apresenta 99% de reflectância.

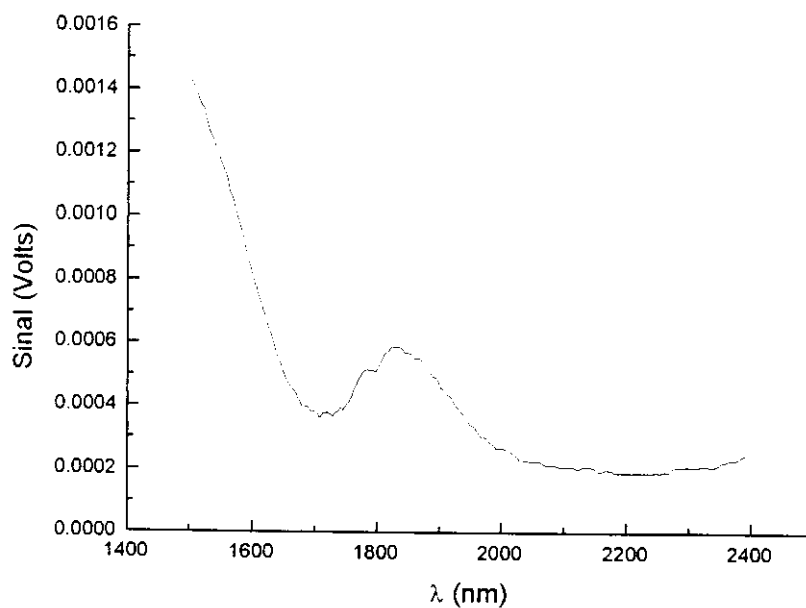


Figura 42. Espectro de Reflectância do padrão de 99% de reflectância.

Dividiu-se o sinal obtido com este padrão por 0.99, para determinar um padrão absoluto de reflectância igual a 1, obtendo-se assim os valores utilizados nos cálculos da reflectância dos outros padrões. A Figura 43 apresenta os espectros dos diversos padrões.

Na Figura 42 nota-se que o sinal obtido é baixo. Acima de 1600 nm, o sinal é menor que 1mV. Para os outros padrões, que têm menor reflectância, o sinal é sempre menor que 1mV chegando, em alguns casos, a alguns microvolts (μ V). Isto explica o comportamento dos gráficos na Figura 43, nos quais se pode observar que em comprimentos de onda superiores a 1700nm, o valor da reflectância apresenta grandes oscilações quando comparado ao valor padrão de maior reflectância.

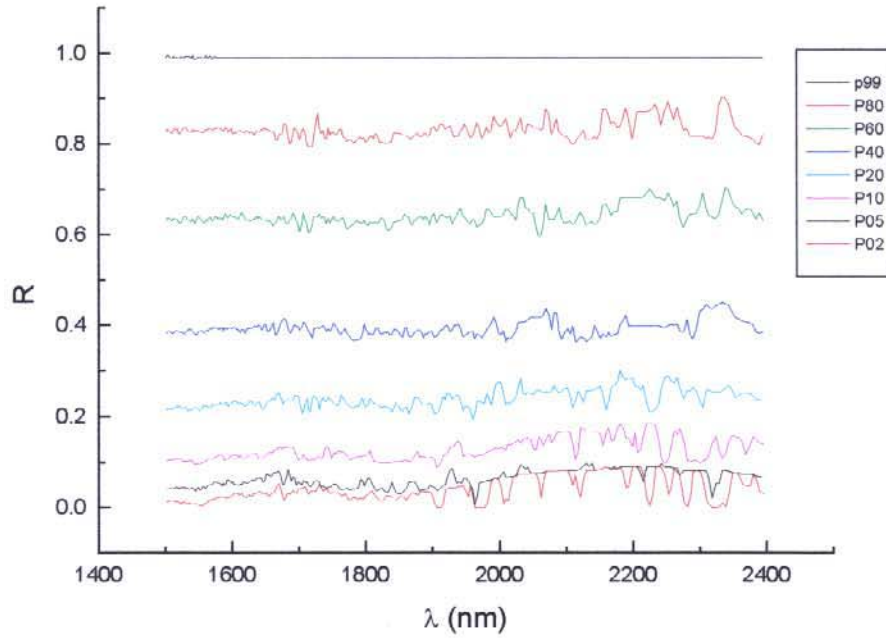


Figura 43. Espectros de reflectância dos padrões.

3.5.2. Espectro de Reflectância do Polietilenotereftalato (PET).

Obeve-se o espectro de reflectância do PET, o qual é apresentado na Figura 44.

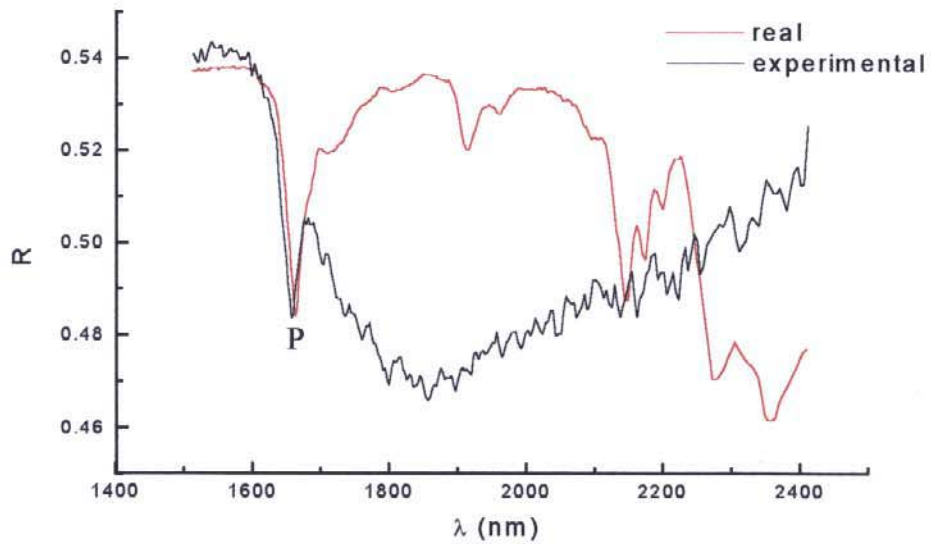


Figura 44. Espectro de reflectância do PET.

Nota-se novamente que acima de 1700 nm, o sinal é baixo e por esta razão, o espectro fica distorcido devido ao alto nível de ruído presente nas medidas. O pico **P** apresenta um mínimo em 1656 nm, o que concorda, dentro do erro esperado, com o espectro de absorbância.

3.5.3. Espectro de Reflectância do Óxido de Disprósio.

Obteve-se o espectro do óxido de disprósio (padrão LabSphere) que é apresentado na Figura 45.

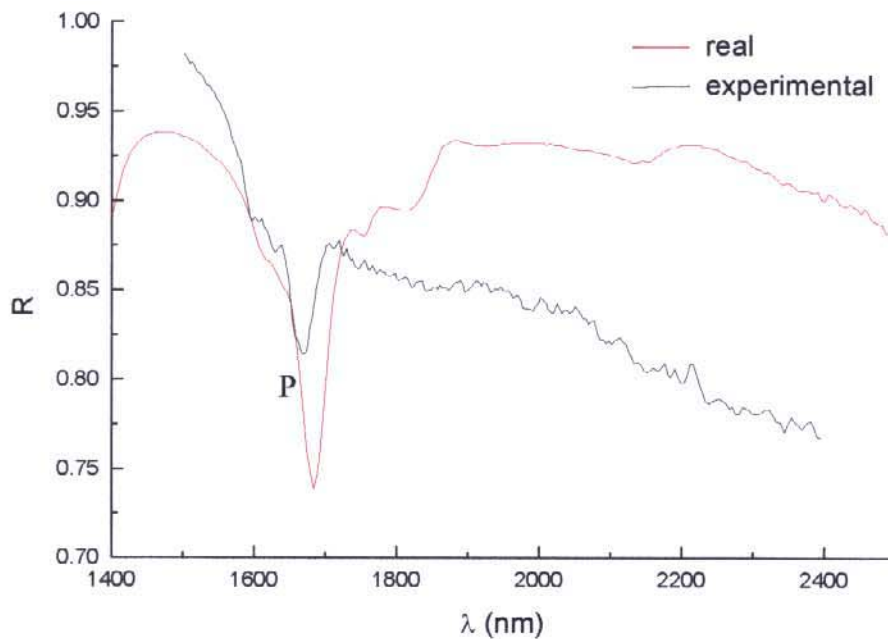


Figura 45. Espectro de reflectância do óxido de disprósio.

Nota-se, mais uma vez, que o espectro está correto apenas até 1700 nm. Acima desse valor, o sinal do detector é baixo e o espectro não corresponde ao fornecido pelo fabricante. O pico “P” marcado no espectro tem mínimo de reflectância a 1681 nm próximo ao relatado pelo fabricante do padrão ($\lambda = 1683,6$ nm).

3.5.4. Fatores determinantes no sinal para medidas de reflectância.

Os fatores que causam baixa intensidade do sinal obtido e a dificuldade de obtenção de espectros de reflectância a comprimentos de onda maiores que 1700 nm são:

- A lâmpada disponível
- A fibra óptica disponível.

3.5.4.1. Lâmpada utilizada.

A lâmpada utilizada contém um bulbo de quartzo ⁴⁴. Este material absorve acima de 2000 nm, diminuindo assim a intensidade luminosa emitida nesta região. A Figura 46 apresenta o espectro de emissão da lâmpada.

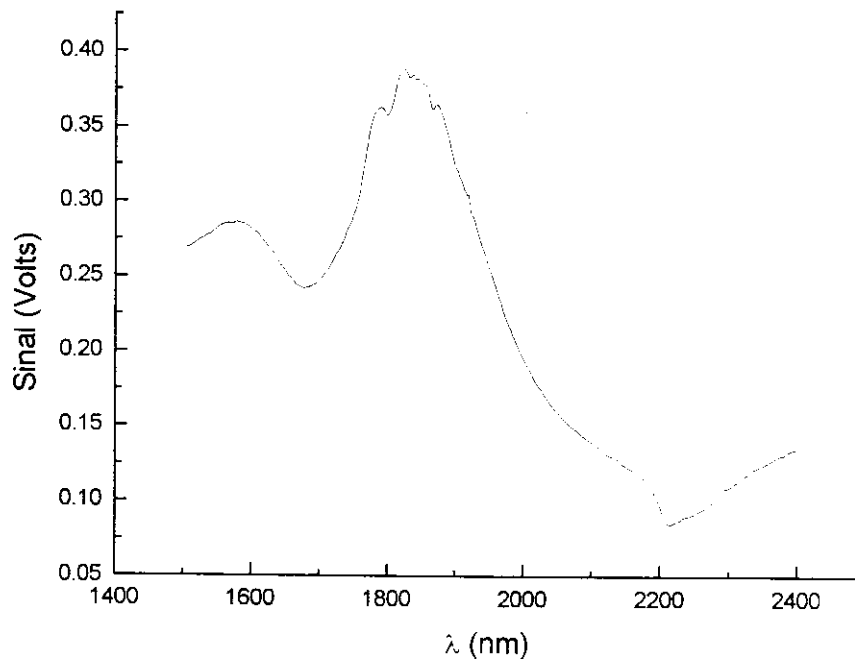


Figura 46. Espectro de emissão da lâmpada de tungstênio (EALING ELETRO-OPTICS) utilizada no espectrofotômetro.

3.5.4.2 Fibra Óptica utilizada

A fibra óptica utilizada foi confeccionada pelo fabricante para operar na região do visível. Na região do infravermelho próximo, ocorre absorção dos grupos OH presentes na sílica. As fibras utilizadas nesta região devem conter um baixo teor de OH⁴⁵. A Figura 47 apresenta o espectro de atenuação da fibra óptica utilizada.

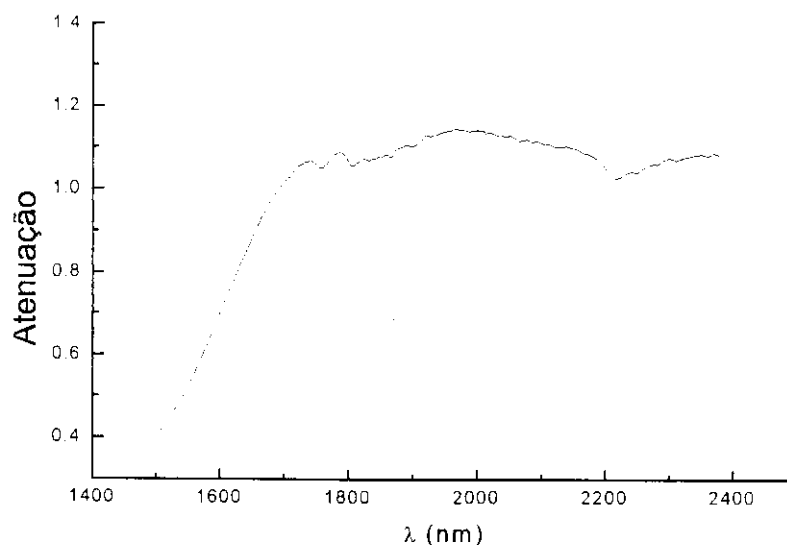


Figura 47. Atenuação da fibra óptica.

Nota-se que acima de 1700 nm, a atenuação é maior que uma unidade (em absorbância), o que indica uma atenuação de 10 vezes. Portanto, de toda luz emitida apenas 10% chega à amostra. Desta uma pequena fração é refletida, e desta luz apenas 10% chega ao detector, o que explica os resultados obtidos por reflectância. Portanto, conclui-se que não é possível explorar adequadamente a técnica de reflectância com os materiais atualmente disponíveis no laboratório.

3.6. Desenvolvimento de Metodologias Analíticas para o Infravermelho Próximo.

Utilizou-se o espectrofotômetro construído, adaptando-se um suporte para cela de quartzo de 1cm (Figura 48), para o desenvolvimento de três métodos analíticos baseados em medidas de transmitância na região de 1500 a 2400 nm:

- Determinação de água em etanol.
- Determinação de etanol em gasolina.
- Determinação da mistura etanol-metil terc butil éter (MTBE) em gasolina.

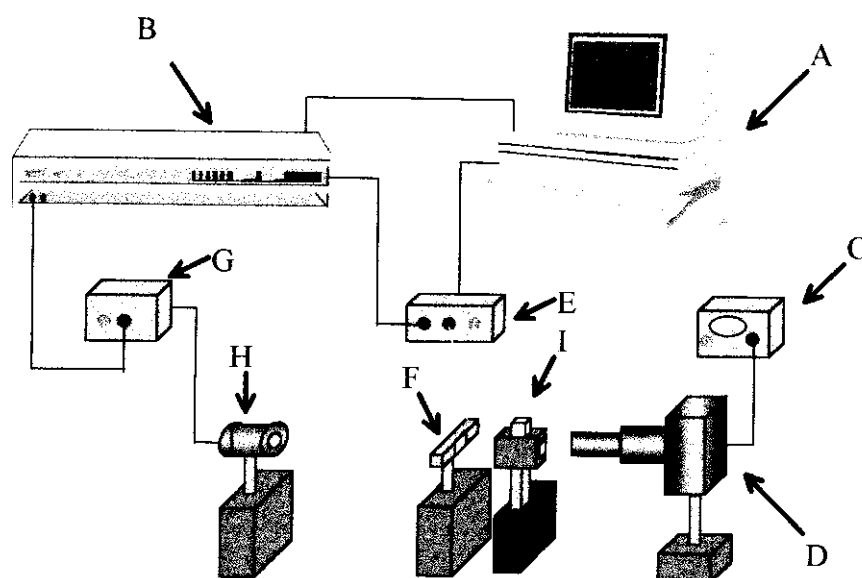


Figura 48. Montagem utilizada para obtenção de espectros de transmitância de soluções. I, suporte para cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico; A-H, como descrito na Figura 11.

3.6.1. Determinação de água em etanol

3.6.1.1. Introdução.

A determinação de água em etanol tornou-se de grande importância à medida que este foi sendo adicionado à gasolina ou mesmo substituiu esta como combustível. Vários são os métodos propostos para esta determinação como: titulométrico (método Karl Fischer)⁴⁶, cromatográfico⁴⁸, entalpimétrico⁴⁶, espectrofotométrico na região do UV⁴⁹, espectrofotométrico na região do visível⁴⁷. Estes métodos ou têm uma pequena faixa de uso (até 5 ou 10% de concentração de água) ou, por questões técnicas, são de difícil implantação em medidas do tipo “on-line”. Um método utilizando o infravermelho próximo com monocromador do tipo AOTF é relatado na literatura⁵⁰. O trabalho aqui descrito visa a determinação de água a nível de traços e faz-se uso da região do segundo harmônico do grupo OH (1400 a 1500 nm).

O métodos utilizados para medidas em unidades de produção baseiam-se em densitometria, pois álcoois com diferentes teores de água tem diferentes densidades, ou refratometria, pois álcoois com diferentes teores de água têm diferentes índices de

refração. O método apresentado a seguir é uma alternativa para estes sendo possível a sua implantação em medidas “on-line” através da utilização de janelas e fibras ópticas adequadas.

3.6.1.2. Parte Experimental.

Prepararam-se soluções padrão com etanol anidro conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4: Soluções preparados a partir de etanol anidro.

Espectro	Massa etanol (g)	Massa água (g)	% água(m/m)
P1	1.5546	0.0271	1.71
P2	1.5546	0.0810	4.95
P3	1.5546	0.1382	8.164
P4	1.5546	0.1940	11.09
P5	1.5546	0.2333	13.05
P6	1.5546	0.2595	14.30
V1	1.5546	0.0539	3.35
V2	1.5546	0.1117	6.703
V3	1.5546	0.1628	9.479
V4	1.5546	0.2138	12.09

As siglas **P** e **V** indicam se a amostra será utilizada como padrão para a calibração ou amostra de validação. Como o espectrofotômetro construído é de feixe único é mais simples utilizar-se como branco o espectro de emissão da lâmpada. Por outro, lado os espectros obtidos para as amostras não são os espectros reais da solução água-etanol pois não foi compensada a luz absorvida (ou refletida) pela cubeta. A Figura 49 apresenta os espectros utilizando o espectro de emissão da lâmpada como referência.

Mediu-se o espectro da cubeta vazia e calcularam-se os espectros reais (Figura 50). Nota-se que não há uma diferença significativa entre os gráficos das Figuras 49 e 50, o que indica que a cubeta apresenta uma baixa absorção (reflexão) da luz.

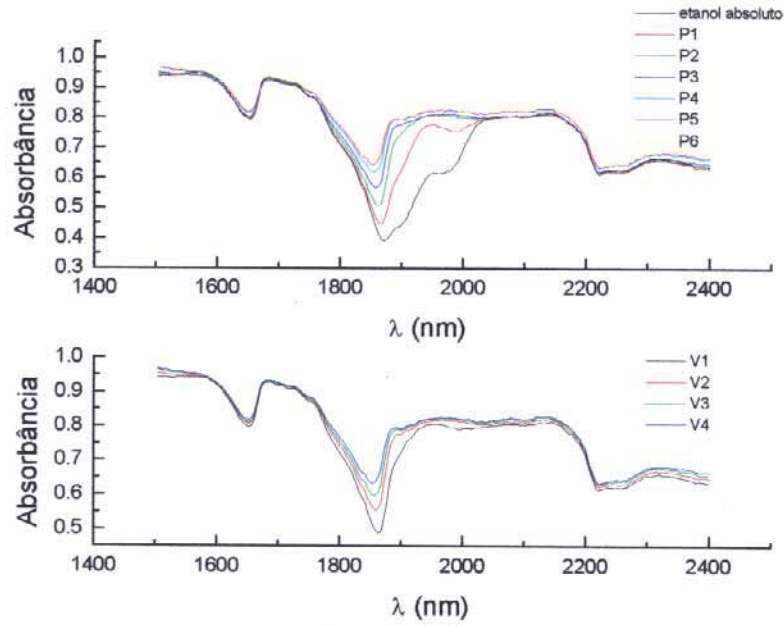


Figura 49. Espectros de soluções água-etanol.

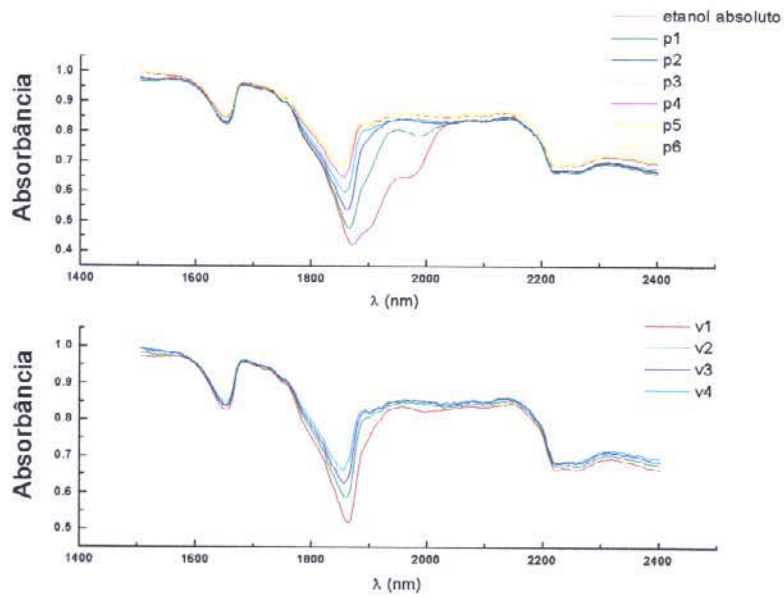


Figura 50. Espectros reais de Soluções água-etanol.

É possível determinar o espectro da água no álcool, utilizando-se o espectro do álcool puro como referência. A Figura 51 apresenta o espectro da água no álcool. Nota-se

que a região onde ocorre a absorção da água situa-se entre 1800 e 2000nm, o que corresponde à banda de combinação do OH (estiramento de O-H com deformação angular de O-H).^{5,51, 52, 53}

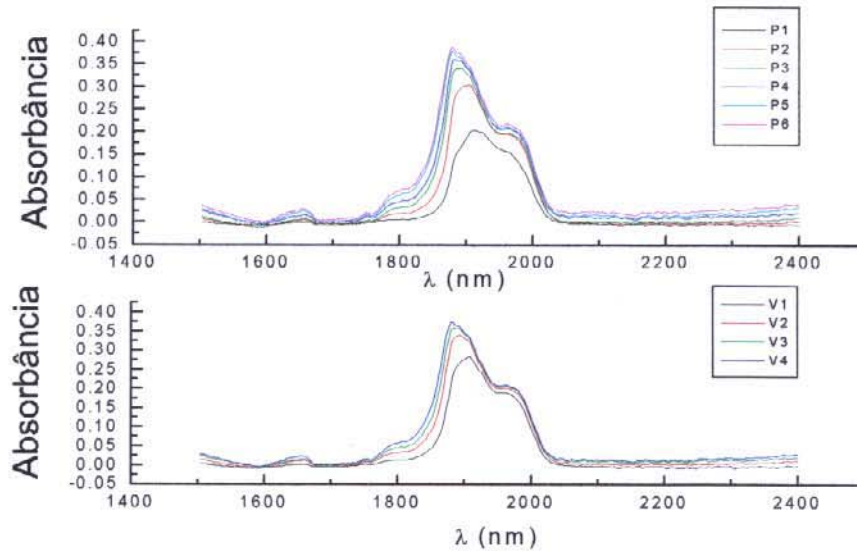


Figura 51. Espectros da água em etanol.

A partir dos gráficos da Figura 49 realizou-se uma calibração multivariada pelo método dos mínimos quadrados parciais (PLS)⁵⁴, usando o programa MATLAB (The MathWorks, Inc.), utilizando-se 3 componentes principais. Os resultados estão na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados obtidos com a calibração por PLS com 3 componentes principais.

Amostra	%água (m/m)		
	real	Calculado	erro relativo (%)
P1	1.71	1.8	4.7
P2	4.95	4.6	-7.1
P3	8.164	8.43	3.2
P4	11.09	11.5	3.2
P5	13.05	13.1	0.31
P6	14.30	13.9	-2.7
V1	3.35	3.4	2.6
V2	6.703	7.5	11.8
V3	9.479	10.1	6.4
V4	12.09	12.4	2.5

Utilizou o mesmo método de calibração para relacionar a primeira derivada dos espectros (Figura 52), calculada pelo método de Savitzky-Golay^{55,56} (largura 11, polinômio 3^a. ordem, 1^a. derivada), com a concentração de água. Os resultados encontram-se na Tabela 6a.

Tabela 6a: Resultados obtidos aplicando-se o PLS (3CP) aos espectros da primeira derivada.

Amostra	%água (m/m)		
	real	Calculado	erro relativo (%)
P1	1.71	2.1	19
P2	4.95	4.0	-19
P3	8.164	8.9	8.9
P4	11.09	12.0	7.8
P5	13.05	12.9	-1.0
P6	14.30	13.4	-6.2
V1	3.35	2.8	-15.3
V2	6.703	7.51	12.1
V3	9.479	10.7	12.8
V4	12.09	12.5	3.7

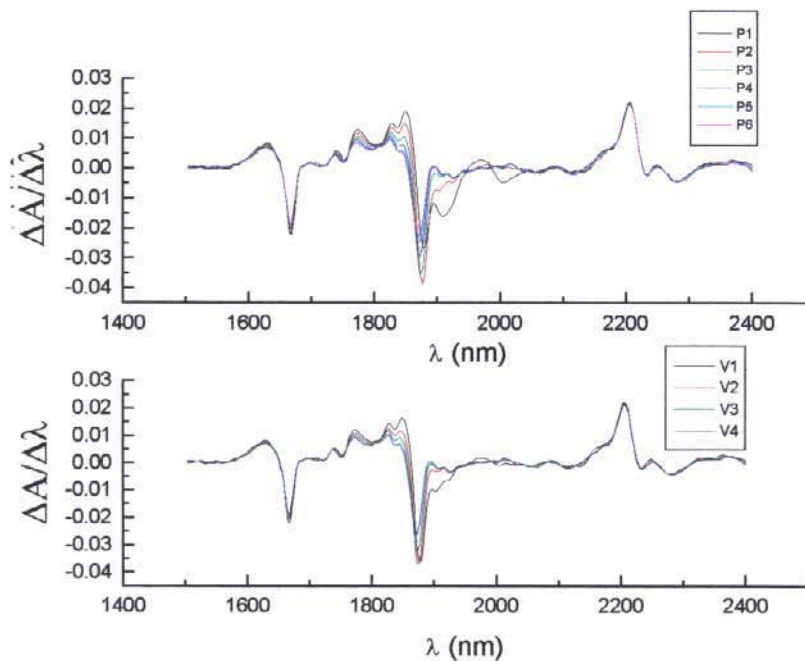


Figura 52. Primeira derivada dos espectros das soluções de água-etanol.

Nota-se que os resultados com os espectros originais são melhores que os com a derivada.

Observando os gráficos das Figuras 50, 51 e 52, nota-se que as soluções com menores teores de água (P1, P2, V1) apresentam espectros e derivadas diferentes das demais amostras. Observa-se também que em comprimentos de onda acima de 2000 nm, não há informações nos espectros que diferenciem as amostras. Com base nestas observações, modelou-se novamente o sistema pelo método PLS, excluindo-se, desta vez, as amostras com baixo teor de água e a parte do espectro acima de 2000 nm. Os resultados encontrados são apresentados na Tabela 6b.

Tabela 6b: Resultados obtidos pelo método PLS com 3 componentes principais excluindo-se as amostras com baixo teor de água e a parte do espectro acima de 2000 nm.

%água			
Amostra	real	Calculado	erro relativo(%)
P3	8.164	8.0209	-1.753
P4	11.09	11.3755	2.53
P5	13.05	13.154	0.81
P6	14.30	14.0533	-1.76
V2	6.703	7.4344	10.904
V3	9.479	9.5507	0.752
V4	12.09	12.2991	1.73

Nota-se que os erros apresentados na Tabela 6b (modelo sem as amostras com baixo teor e sem a parte do espectro acima de 2000 nm) são menores que os apresentados na Tabela 5 (modelo aplicado a todas as amostras e toda faixa de comprimentos de onda do espectro obtido). Este fato mostra que um melhor resultado é obtido utilizando-se apenas amostras com um teor de álcool acima de 5% pois, abaixo deste valor, os espectros apresentam diferenças significativas e, caso seja de interesse, devem ser modelados em um subconjunto à parte visando uma melhor previsão.

Mediu-se a amostra P6 quatro vezes para se avaliar a repetibilidade do método. Os valores obtidos (PLS no espectro puro) encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7: Valores de repetibilidade obtidos.

% de água			
Amostra	real	Calculado	erro relativo (%)
P6	14.30	13.92	-2.69
P6	14.30	13.97	-2.37
P6	14.30	13.81	-3.47
P6	14.30	13.85	-3.15
	Média	13.89	-2.92
	Desvio padrão	0.07	

3.6.2. Determinação de etanol em gasolina

3.6.2.1 Introdução.

A gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos alifáticos de cadeia normal ou ramificada de 5 a 12 carbonos (para alcanos) e alguns hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno e xileno.⁵⁷ A gasolina hoje é um dos combustíveis mais utilizado por veículos automotores. A adição de álcool à gasolina é necessária para aumentar a octanagem (nº de octanas). A octanagem é uma medida relacionada com a compressão máxima da mistura combustível-ar possível de ser obtida sem que ocorra a explosão espontânea. Sendo assim, um combustível de baixa octanagem explode durante a compressão do pistão (antes da faísca da vela), o que resulta em um trabalho mal aproveitado e causa o efeito conhecido como “bater pino”, ilustrado na Figura 53.

A adição de substâncias que contêm oxigênio também é utilizada como fonte deste elemento visando diminuir a emissão de monóxido de carbono CO.

Há várias sugestões de métodos para a determinação de etanol em gasolina como por exemplo: determinação por ressonância magnética nuclear⁵⁷, por cromatografia gasosa com sistema de detecção do tipo “ion trap” (GC- ITDS)⁵⁸, por cromatografia gasosa com sistema de detecção por quimioluminescência⁵⁹, por fluorescência no ultravioleta⁶⁰, por infravermelho^{61,62} e por infravermelho próximo⁶³. Este último baseia-se na medida de absorvância da solução em 1588 nm e a relação linear desta com a concentração de etanol. Por tratar se de um método univariado, este apresenta grandes erros caso haja baixa reprodutibilidade na seleção do comprimento de onda.

A entidade considerada internacionalmente como órgão regulamentador nesta área é a American Society for Testing and Materials (ASTM) o método atualmente aceito para determinação de etanol em gasolina é o método ASTM D 4815, que é um método cromatográfico e aplicável em amostras com até 10% de etanol. No Brasil, adiciona-se em geral, 22% de etanol a gasolina e para análise utiliza-se o método da proveta, que consiste em adicionar 50ml de água e 50ml da amostra em uma proveta com tampa, agita-se a mistura e mede-se a variação do volume de água (considera-se que todo o etanol passa para a fase aquosa). O método apresentado a seguir é uma alternativa ao método da proveta podendo ser utilizado em uma larga faixa de concentração de etanol.

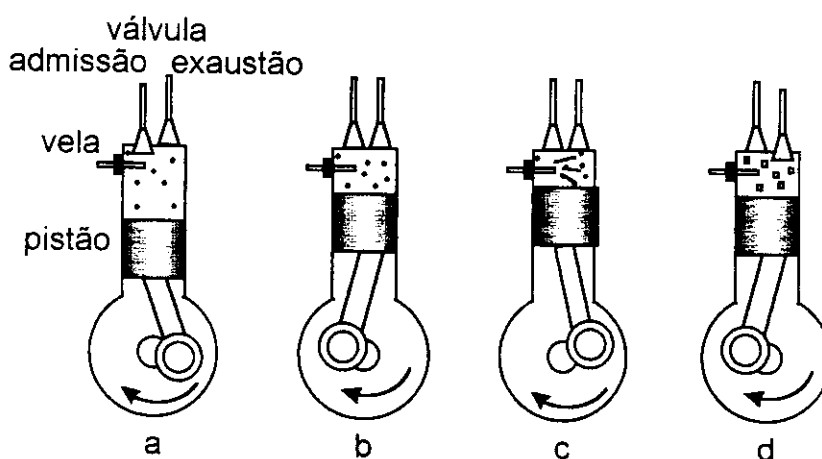


Figura 53. Ciclo de um motor de quatro tempos; **a**, admissão da mistura ar-combustível; **b**, compressão da mistura; **c**, faísca da vela e detonação; **d**, exaustão dos gases resultantes.

3.6.2.2. Parte Experimental.

Prepararam-se soluções padrão com gasolina sem etanol fornecida pela REPLAN-PETROBRÁS (Tabela 8) e obtiveram-se os respectivos espectros (Figura 54).

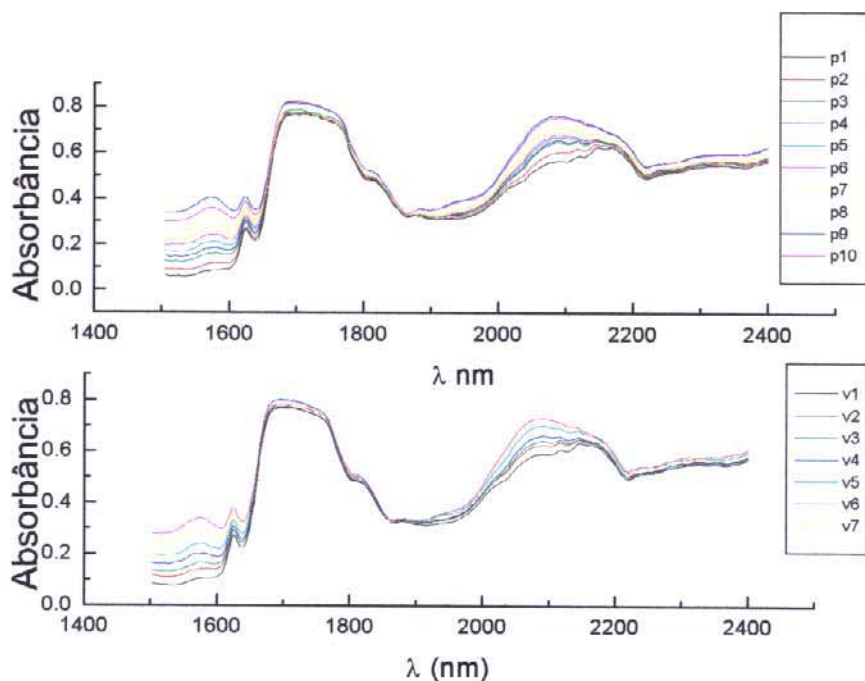


Figura 54. Espectros das amostras de gasolina com concentração de etanol conhecida.

Tabela 8: Soluções padrão preparadas com gasolina sem álcool.

	Álcool(g)	gasolina(g)	%massa	%volume*
p1	1.8650	16.9678	9.9029	9.3921
p2	2.2616	16.5064	12.050	11.443
p3	2.7411	15.9968	14.629	13.912
p4	2.9653	15.7347	15.857	15.091
p5	3.3221	15.4148	17.730	16.891
p6	3.7252	15.1397	19.747	18.834
p7	4.0779	14.7990	21.603	20.626
p8	4.4473	14.4059	23.589	22.549
p9	1.7616	4.1537	29.780	28.569
p10	1.4728	4.0073	26.875	25.739
v1	8.2240	65.4336	11.165	10.597
v2	9.7447	64.4045	13.142	12.487
v3	11.2220	62.6842	15.1841	14.4445
v4	12.7050	61.7856	17.0558	16.2425
v5	14.4994	59.9172	19.4841	18.5809
v6	20.1205	58.7581	25.5082	24.4104
v7	17.3848	57.1558	23.3226	22.2908

* a porcentagem em volume foi calculada mediante ao cálculo da densidade média da gasolina (0.7445 g/ml) e a densidade do álcool (0.7894 g/ml).

Obteve-se também o espectro da gasolina pura (Figura 55) e, através deste, o espectro do etanol na gasolina (Figura 56).

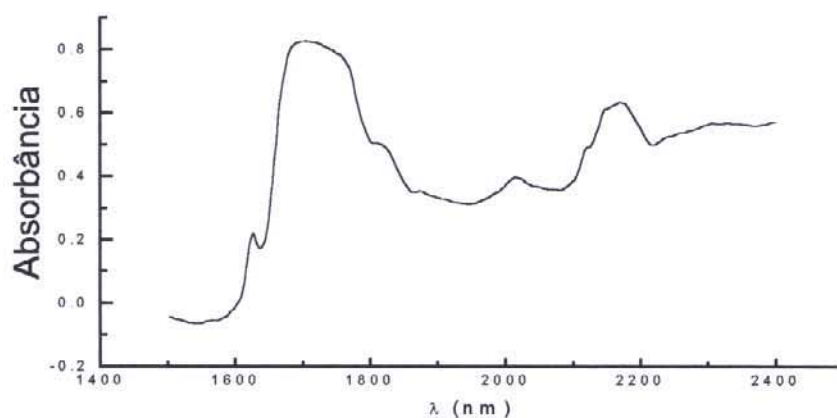


Figura 55. Espectro da gasolina sem álcool

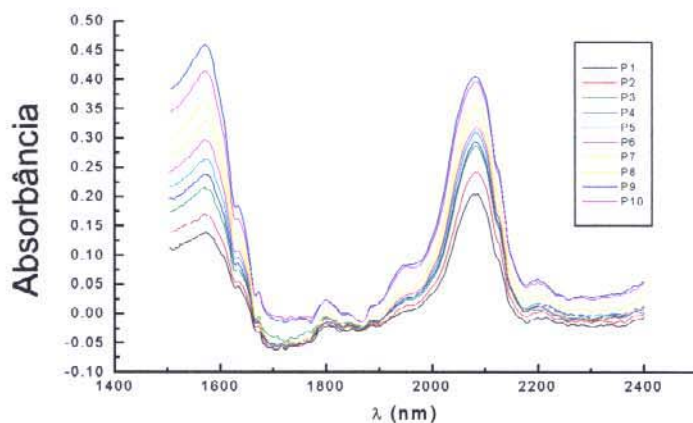


Figura 56. Espectro do etanol em gasolina.

Nota-se na Figura 55 duas regiões de absorção do etanol, uma entre 1400 a 1700nm devido ao segundo harmônico do R-OH, e a outra entre 2000 e 2150nm devido a banda de combinação do mesmo grupo (estiramento e deformação angular).^{5,51}

Aplicou-se o PLS aos espectros da Figura 54, utilizando as amostras P como padrão e V como validação e obtiveram-se os resultados mostrados na Tabela 9. Analisaram-se também oito amostras de diferentes distribuidores. Os espectros são similares aos mostrados na Figura 54 e a Tabela 10 apresenta os resultados.

Tabela 9: Resultados obtidos para a calibração de etanol em gasolina utilizando-se o PLS com 3 componentes principais.

	%massa			%volume		
	real	Calculado	erro rel.(%)	real	Calculado	erro rel.(%)
p1	9.9029	9.94	0.416	9.3921	9.43	0.37
p2	12.0503	11.93	-0.977	11.4428	11.32	-1.0
p3	14.6286	14.71	0.538	13.9117	13.99	0.54
p4	15.8572	16.07	1.312	15.0907	15.29	1.3
p5	17.7303	17.68	-0.268	16.8913	16.85	-0.26
p6	19.7467	19.61	-0.708	18.8342	18.71	-0.67
p7	21.6026	21.42	-0.823	20.6264	20.47	-0.77
p8	23.5891	23.57	-0.0729	22.5489	22.53	-0.07
p9	29.7804	29.75	-0.0917	28.5693	28.53	-0.14
p10	26.8754	27.06	0.702	25.7392	25.92	0.71
v1	11.1652	11.28	1.072	10.5969	10.71	1.0
v2	13.1420	13.74	4.54	12.4872	13.06	4.6
v3	15.1841	15.08	-0.700	14.4445	14.35	-0.66
v4	17.0558	17.16	0.639	16.2425	16.36	0.71
v5	19.4841	19.62	0.684	18.5809	18.72	0.73
v6	25.5082	25.71	0.793	24.4104	24.61	0.80
v7	23.3226	23.19	-0.565	22.2908	22.16	-0.57

Tabela 10: Análise de amostras reais de gasolina.

amostra	%volume	%massa	cor
Atlantic comum	22.75	23.79	amarela
Atlantic aditivada	22.27	23.28	vermelha
Texaco comum	23.15	24.20	amarela
Texaco aditivada	23.24	24.29	verde
Esso comum	22.80	23.84	amarela
Esso aditivada	22.75	23.79	verde
Shell comum	22.67	23.71	amarela
Shell aditivada	22.93	23.98	verde

As amostras também foram analisadas pelo método da proveta e os resultados comparativos estão descritos na Tabela 11. Nota-se que todas as medidas com a proveta apresentam um valor menor que o obtido por infravermelho próximo. Isto se deve ao fato que nem todo o etanol contido na gasolina passa para a fase aquosa durante a extração⁶³. A Figura 57 apresenta o espectro da gasolina sem etanol e o espectro de uma amostra

após a análise com a proveta. Deve-se ressaltar também que o erro absoluto na medida da proveta é de 1.4% (duas medidas em uma proveta com erro de 0.5ml).

Tabela 11: Comparação dos métodos para determinação de etanol em gasolina.

% volume				
amostras	real	proveta	Calculado	cor
Atlantic comum	22*	20	22.75	amarela
Atlantic aditivada	22*	20	22.27	vermelha
Texaco comum	22*	20	23.15	amarela
Texaco aditivada	22*	20	23.24	verde
Esso comum	22*	20	22.80	amarela
Esso aditivada	22*	20	22.75	verde
Shell comum	22*	20	22.67	amarela
Shell aditivada	22*	20	22.93	verde
v1	10.5969	10	10.71	amarela
v2	12.4872	12	13.06	amarela
v3	14.4445	13	14.35	amarela
v4	16.2425	15	16.36	amarela
v5	18.5809	16	18.72	amarela
v6	24.4104	22	24.61	amarela
v7	22.2908	20	22.16	amarela

* Valores fornecidos pelos distribuidores.

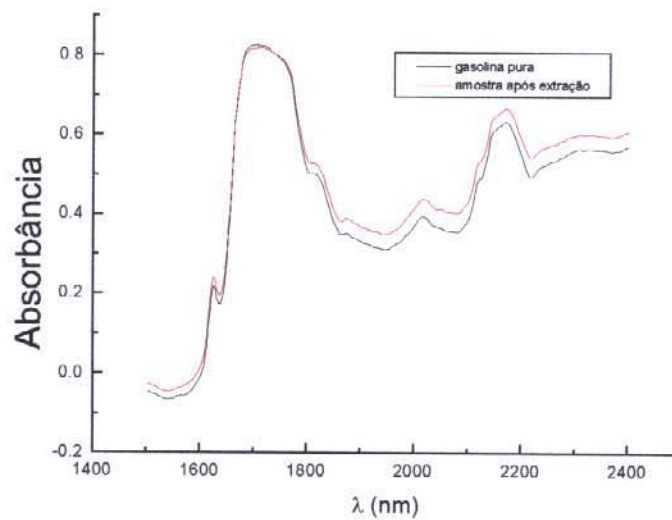


Figura 57. Espectros da gasolina sem etanol e de uma amostra após extração.

Avaliou-se a repetibilidade do método através do desvio padrão de 5 medidas da amostra V5. A Tabela 12a apresenta os resultados sem retirar a cubeta e a Tabela 12b apresenta os resultados retirando a cubeta entre as medidas.

Tabela 12a : Resultados das replicatas sem retirar a cela do suporte.

replicatas sem tirar a cela			
amostra	%massa (real)	Calculado	erro relativo (%)
v5	19.48	19.6	0.68
v5	19.48	19.4	-0.58
v5	19.48	19.4	-0.58
v5	19.48	19.5	0.14
v5	19.48	19.4	-0.28
	média	19.5	0.14
	desvio padrão	0.10	

Tabela 12b : Resultados das replicatas retirando a cela do suporte entre as medidas.

replicatas tirando a cela			
	%massa (real)	Calculado (3CP)	erro(%)
v5	19.48	19.68	0.55
v5	19.48	21.2	8.6
v5	19.48	20.1	3.2
v5	19.48	20.8	6.6
v5	19.48	20.8	6.8
	média	20.5	5.6
	desvio padrão	0.63	

Sem tirar a cela, o que influi na precisão é a variação na intensidade luminosa da fonte. Tirando-se a cela o operador pode mover ligeiramente o compartimento da cela ou sua posição, o que explica a variação entre as medidas.

Realizou-se teste de recuperação para avaliar o efeito da matriz. Os resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Teste de recuperação.

Amostras	%massa inicial	álcool (g)	gasolina (c/álcool)	%massa final	variação (%)	encontrado (%)	desvio (abs.)
Atlantic Ad.	23.2808	0.9035	20.527	26.52	3.23	4.19	0.96
Esso C.	23.8377	0.8220	18.114	27.14	3.31	3.19	-0.11
Esso Ad.	23.7887	1.0624	17.6447	28.12	4.33	3.96	-0.37
Shell C.	23.7105	0.4191	18.5185	25.40	1.69	1.61	-0.076
Shell Ad.	23.9808	0.2422	18.5751	24.96	0.98	1.10	0.12

Nota-se que os erros encontrados estão dentro da repetibilidade, portanto o método pode ser aplicado a amostras reais, não sendo observados efeitos significativos de matriz.

Analisando-se os pesos das variáveis no modelo de regressão (loadings)⁵⁴ obteve-se a Figura 58.

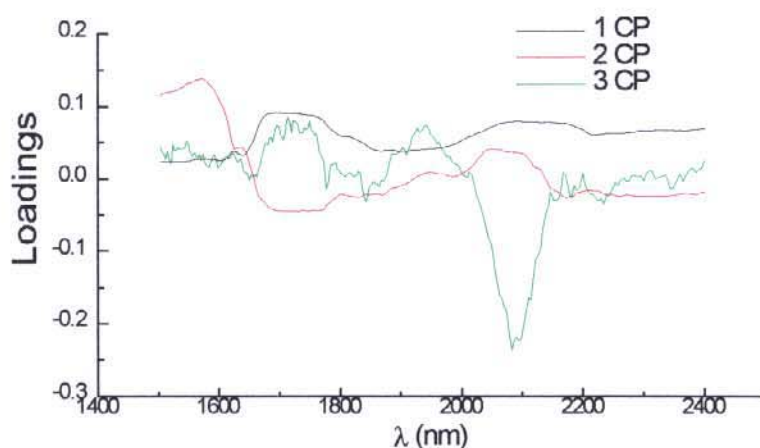


Figura 58. Peso das variáveis (Loadings) em função do comprimento de onda para determinação de álcool em gasolina.

Pela Figura 53 nota-se que o primeiro componente representa a média dos espectros, o segundo componente tem um alto valor na região entre 1500 e 1600 nm (segundo harmônico do R-O-H)⁵¹ e o terceiro componente apresenta um alto valor (em módulo) na região entre 2000 e 2150 nm (banda de combinação do R-O-H, estiramento com deformação angular)^{5,51}. Em vista deste comportamento, modelou-se o sistema com o método de regressão linear múltipla.⁵⁴ Utilizou-se a absorvância em 6 comprimentos de

onda, 2090 (λ_1), 2082 (λ_2), 2074 (λ_3), 1578 (λ_4), 1574 (λ_5), 1570nm (λ_6) e obteve-se a equação abaixo:

$$\%Etanol = 9.9544083 + 30.44534*\lambda_1 - 11.3041*\lambda_2 - 29.9915*\lambda_3 + 77.93082*\lambda_4 - 51.0590*\lambda_5 + 42.42351*\lambda_6$$

Nota-se que os resultados obtidos, mostrados na Tabela 14, apresentam erros superiores aos obtidos por PLS (Tabela 9) mas, o modelo é significativamente mais simples. Tal fato mostra a possibilidade de utilizar-se apenas alguns pontos do espectro na metodologia analítica apontando, também, a necessidade de se aperfeiçoar métodos de seleção de variáveis visando a simplificação dos modelos empregados em determinações quantitativas através de espectrometria NIR.

Tabela 14: Resultados obtidos modelando-se o sistema por MLR.

Amostra	%massa	Calculado (MRL)	Erro relativo (%)
p1	9.9029	9.90	0.00
p2	12.0503	11.92	-1.1
p3	14.6286	14.59	-0.24
p4	15.8572	15.92	0.37
p5	17.7303	17.61	-0.68
p6	19.7467	19.79	0.22
p7	21.6026	21.60	0.009
p8	23.5891	23.49	-0.40
p9	29.7804	29.71	-0.23
p10	26.8754	26.88	-0.001
v1	11.1652	10.92	-2.2
v2	13.1420	13.12	-0.17
v3	15.1841	14.75	-2.9
v4	17.0558	16.66	-2.3
v5	19.4841	18.70	-4.0
v6	25.5082	25.16	-1.4
v7	23.3226	22.67	-2.8

Realizou-se, também, uma calibração por PLS utilizando apenas as faixas que apresentam informação relevante (alto peso no gráfico de Loading), 1500 a 1700nm e 2000 a 2150nm. Os resultados são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Resultados utilizando PLS apenas nas regiões de 1500 a 1700 e 2000 a 2150nm.

Amostra	%massa	Calculado (PLS)	Erro relativo(%)
p1	9.9029	9.93	0.28
p2	12.0503	11.93	-1.0
p3	14.6286	14.71	0.55
p4	15.8572	16.07	1.4
p5	17.7303	17.69	-0.22
p6	19.7467	19.61	-0.70
p7	21.6026	21.43	-0.79
p8	23.5891	23.59	-0.0059
p9	29.7804	29.74	-0.12
p10	26.8754	27.05	0.65
v1	11.1652	11.27	0.97
v2	13.1420	13.72	4.4
v3	15.1841	15.05	-0.88
v4	17.0558	17.16	0.60
v5	19.4841	19.62	0.67
v6	25.5082	25.74	0.91
v7	23.3226	23.21	-0.47

Nota-se que os valores encontrados são similares aos da Tabela 9, o que mostra, também, a possibilidade de se utilizar apenas alguns intervalos do espectro.

Analisou-se também a possibilidade de se empregar a primeira derivada do espectro (Figura 59) na obtenção do modelo através do PLS. Os valores obtidos estão na Tabela 16.

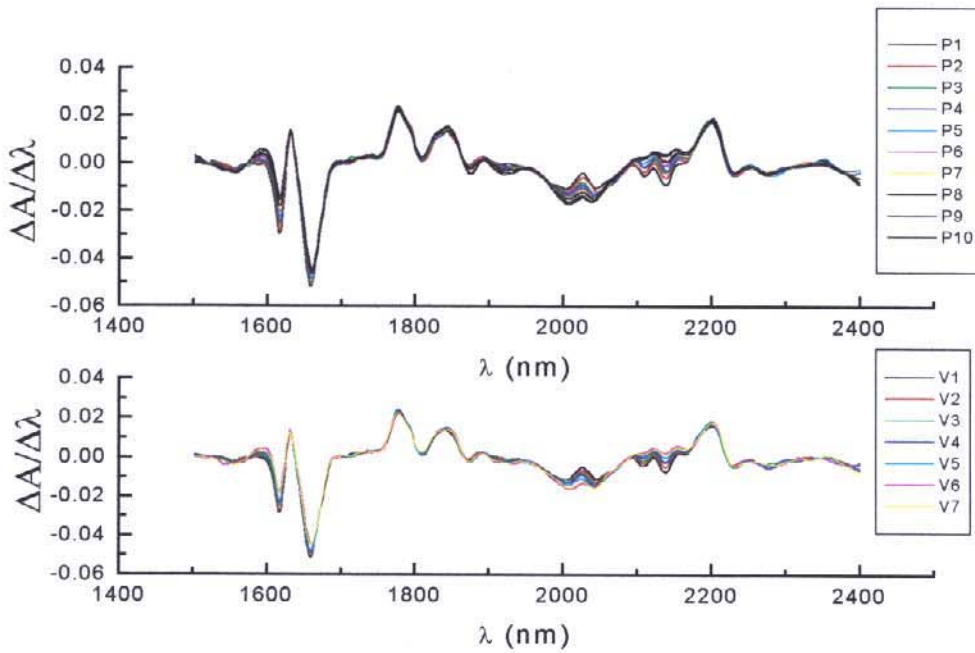


Figura 59. Primeira derivada dos espectros de etanol em gasolina.

Tabela 16: Resultados obtidos com o PLS utilizando-se a primeira derivada dos espectros.

Amostra	%massa	Calculado (PLS)	Erro relativo(%)
p1	9.9029	9.88	-0.25
p2	12.0503	12.04	-0.11
p3	14.6286	15.01	2.60
p4	15.8572	15.74	-0.72
p5	17.7303	17.76	0.17
p6	19.7467	19.51	-1.2
p7	21.6026	21.47	-0.62
p8	23.5891	23.11	-2.0
p9	29.7804	29.56	-0.74
p10	26.8754	27.63	2.8
v1	11.1652	11.13	-0.36
v2	13.1420	13.49	2.7
v3	15.1841	15.44	1.7
v4	17.0558	17.38	1.9
v5	19.4841	20.53	5.4
v6	25.5082	25.10	-1.6
v7	23.3226	23.79	2.0

Nota-se que os erros obtidos são superiores aos calculados com o PLS aplicado aos espectros originais (Tabela 9).

3.6.3. Determinação da mistura ternária etanol-metil terc-butil éter (MTBE)-gasolina.

3.6.3.1. Introdução.

A adição de metil terc-butil éter (MTBE) à gasolina tem a função de aumentar a octanagem da mistura. Como o etanol, o MTBE substituiu o chumbo tetraetila utilizado nos anos 70 e proibido por causar grande contaminação ambiental.⁶⁴

Há várias propostas de métodos descritos na literatura como por exemplo: por infravermelho⁶³, por cromatografia com detector de IV⁶⁵, por ressonância magnética nuclear⁶⁶, por CG/MS⁶⁷. O método ASTM para a determinação de MTBE é o método cromatográfico ASTM D 4815. No Brasil, houve um curto período de tempo em que, devido a escassez de álcool, utilizou-se o MTBE (puro ou com etanol) como aditivo para gasolina. Sendo o MTBE um éter, não é possível sua determinação pelo método da proveta pois, não é solúvel em fase aquosa. O método a seguir é uma sugestão para a determinação simultânea de etanol e MTBE em gasolina.

3.6.3.2. Parte Experimental.

Prepararam-se soluções padrão da mistura ternária etanol-MTBE-gasolina, conforme descrito na Tabela 17, que é um planejamento fatorial de duas variáveis com três níveis (3^2) ilustrado na figura 60 e obtiveram-se os espectros mostrados na Figura 61.

Tabela 17: Padrões da mistura ternária etanol-MTBE-gasolina.

Amostra	álcool (g)	MTBE (g)	gasolina (g)	% álcool	% MTBE
p1	1.0062	0.9562	16.5138	5.446	5.175
p2	0.9358	1.8665	15.8881	5.007	9.986
p3	0.9283	2.8855	14.7846	4.991	15.510
p4	1.8564	0.9412	15.8227	9.970	5.055
p5	1.8825	1.8903	14.9744	10.041	10.083
p6	1.9051	2.8811	13.9263	10.181	15.397
p7	2.8414	1.0141	14.8338	15.203	5.426
p8	2.7874	1.8918	14.0517	14.881	10.100
p9	2.8444	2.9503	12.7810	15.312	15.883
v1	1.4209	1.5108	15.5721	7.6790	8.165
v2	1.4906	2.4164	15.3569	7.7378	12.544
v3	2.4675	1.3937	14.7430	13.263	7.491
v4	2.3161	2.4220	13.6400	12.602	13.179
v5	2.1759	2.0112	15.0930	11.286	10.431

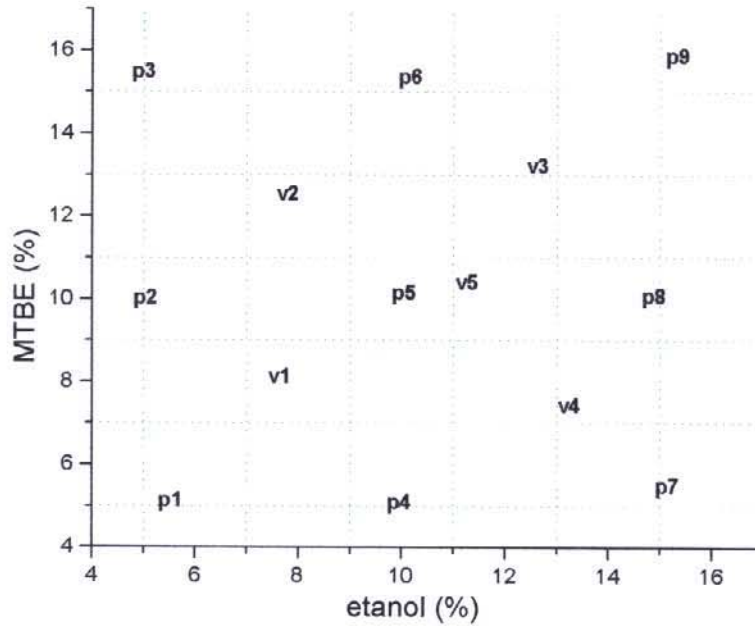


Figura 60. Planejamento fatorial utilizado.

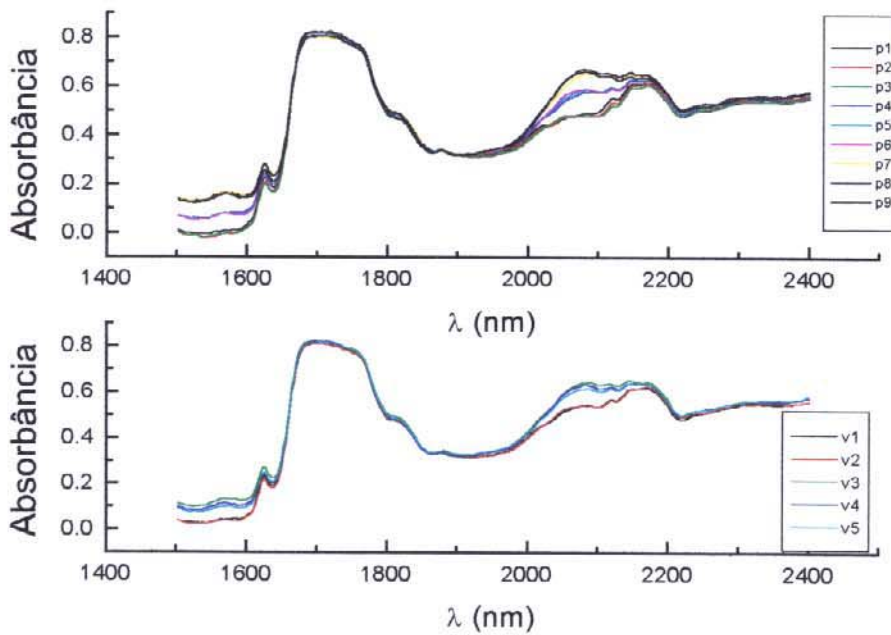


Figura 61. Espectros de absorção dos padrões apresentados na Tabela 17.

Obtiveram-se os espectros das soluções etanol-MTBE em gasolina (Figura 62) empregando-se o espectro da gasolina pura (Figura 55).

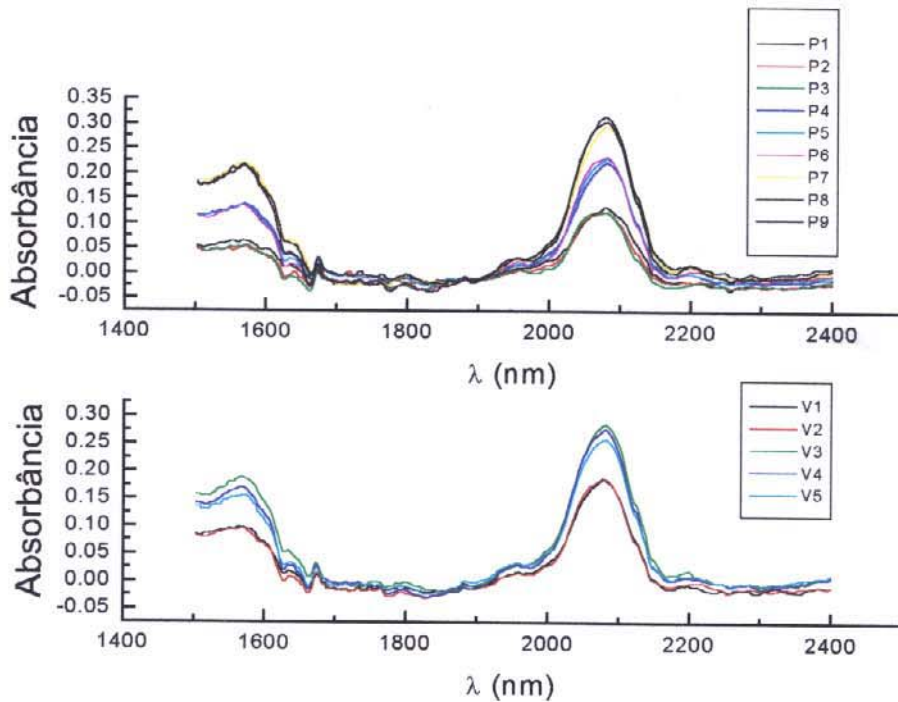


Figura 62. Espectros das misturas etanol-MTBE em gasolina.

Nota-se que estes espectros são similares aos da Figura 50 que não apresenta MTBE. Isto deve-se ao fato que a ligação R-O-R não apresenta absorção nesta região mas, há pequenas diferenças nos espectros devido à absorção do C-H, segundo harmônico entre 1600 e 1800nm e banda de combinação (estiramento com deformação angular) entre 2000 e 2400nm.^{5,51}

Utilizou-se as amostras **P** como padrões para o modelamento do sistema pelo método PLS e as amostras **V** para validação. A Tabela 18 apresenta os resultados utilizando-se 4 componentes principais.

Avaliou-se também a repetibilidade do método através de replicatas da amostra v4. A Tabela 19a apresenta os valores das replicatas sem tirar a cubeta do lugar e a Tabela 19b apresenta os valores tirando-se a cubeta do suporte entre as medidas.

Tabela 18: Resultados obtidos pelo PLS empregando-se 4 componentes principais (4CP) na construção do modelo.

Amostra	real		encontrado		Erro relativo(%)	
	% etanol	% MTBE	% etanol	% MTBE	etanol	MTBE
p1	5.446	5.175	5.46	5.05	0.24	-2.4
p2	5.007	9.986	4.75	10.43	-5.1	4.5
p3	4.991	15.510	5.17	15.12	3.7	-2.6
p4	9.970	5.055	10.02	5.33	0.55	5.5
p5	10.041	10.083	10.04	9.78	-0.0080	-3.0
p6	10.181	15.397	10.27	15.57	0.90	1.2
p7	15.203	5.426	15.19	5.62	-0.075	3.5
p8	14.881	10.100	14.97	9.52	0.63	-5.7
p9	15.312	15.883	15.15	16.20	-1.1	2.0
v1	7.6790	8.165	7.757	9.17	1.0	12.4
v2	7.7378	12.544	7.764	13.49	0.33	7.5
v3	13.263	7.491	13.29	7.43	0.23	-0.80
v4	12.602	13.179	12.31	14.4	-2.3	9.3
v5	11.286	10.431	11.60	12.2	2.8	17.2

Tabela 19a : Valores de repetibilidade sem tirar a cubeta do suporte.

replicatas	real		encontrado 4CP		Erro relativo(%)	
	% etanol	% MTBE	% etanol	% MTBE	etanol	MTBE
v4as	12.6025	13.1787	12.51	14.90	-0.76	13.1
v4bs	12.6025	13.1787	12.34	14.57	-2.1	10.6
v4cs	12.6025	13.1787	12.74	13.54	1.1	2.7
v4ds	12.6025	13.1787	12.86	13.89	2.1	5.4
v4es	12.6025	13.1787	13.39	13.23	6.3	0.37
		Média	12.77	14.03	1.3	6.4
		Desvio P.	0.40	0.70		

Tabela 19b : Valores de repetibilidade tirando-se a cubeta do suporte.

replicatas	real		encontrado 4CP		Erro relativo(%)	
	% etanol	% MTBE	% etanol	% MTBE	etanol	MTBE
v4at	12.6025	13.1787	12.52	14.05	-0.64	6.6
v4bt	12.6025	13.1787	12.47	13.80	-1.1	4.7
v4ct	12.6025	13.1787	12.56	13.93	-0.34	5.7
v4dt	12.6025	13.1787	12.25	14.50	-2.8	10.1
v4et	12.6025	13.1787	12.43	14.90	-1.4	13.0
		Média	12.45	14.24	-1.2	8.0
		Desvio P.	0.12	0.45		

Os dados obtidos retirando-se a cubeta do suporte entre as medidas apresentam um menor desvio padrão; isto porque, sendo o equipamento de feixe único, permitia a obtenção do branco para corrigir variações na intensidade luminosa da fonte, o que não é possível de ser efetuado sem tirar a cela. Comparando-se com o método de determinação de álcool em gasolina, o desvio padrão das medidas nesse caso é menor tirando-se a cubeta, desde que não haja desvios significativos na posição desta entre as medidas (o que é aleatório). No entanto, o erro em relação ao valor real é sempre menor quando é efetuada a medida sem tirar a cela.

Os valores de erro obtidos na determinação do etanol são satisfatórios mas, no caso do MTBE os erros são maiores devido à pequena variação do sinal obtido para as diversas concentrações desta espécie. Para tentar melhorar os resultados, analisou-se a primeira derivada dos espectros (Figura 63) e obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 20.

Nota-se que os resultados obtidos para o MTBE tiveram uma significativa melhora enquanto os obtidos para o etanol tornaram-se piores.

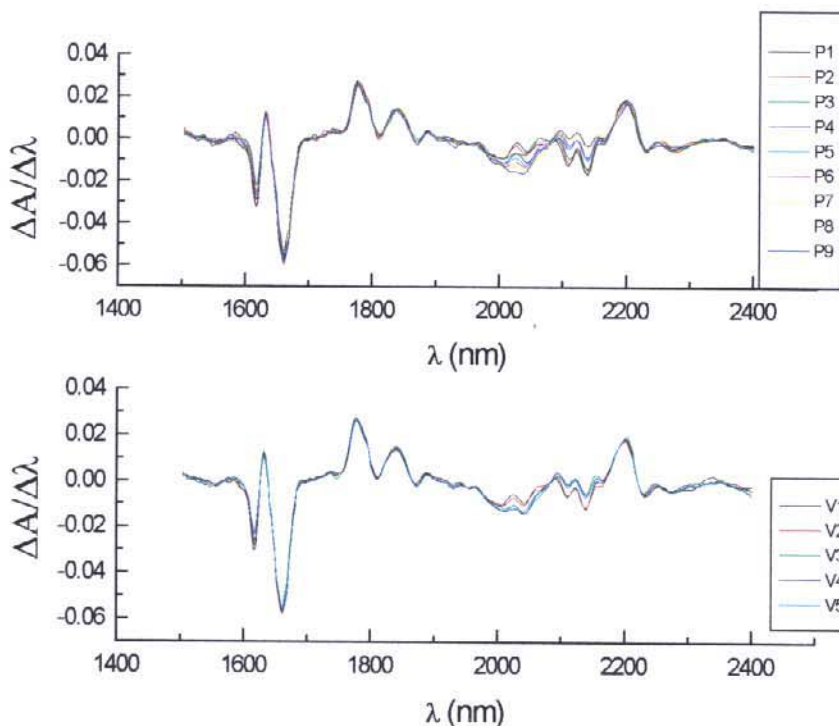


Figura 63. Primeira derivada dos espectros das misturas ternária álcool-MTBE-gasolina.

Tabela 20: Resultados obtidos aplicando-se o PLS à primeira derivada dos espectros.

Amostra	real		encontrado 4CP		Erro relativo(%)	
	% etanol	% MTBE	% etanol	% MTBE	etanol	MTBE
p1	5.446	5.175	5.63	4.63	3.45	-10.58
p2	5.007	9.986	4.75	10.50	-5.11	5.17
p3	4.991	15.51	4.91	15.58	-1.59	0.40
p4	9.970	5.055	10.29	4.90	3.19	-3.09
p5	10.041	10.083	10.04	10.31	-0.03	2.23
p6	10.181	15.397	10.27	15.11	0.88	-1.87
p7	15.203	5.4261	14.86	5.90	-2.24	8.69
p8	14.881	10.100	14.74	9.98	-0.98	-1.19
p9	15.312	15.883	15.54	15.72	1.51	-1.05
v1	7.6790	8.1648	8.17	7.85	6.42	-3.86
v2	7.7378	12.544	7.93	12.48	2.49	-0.49
v3	13.263	7.4913	13.78	7.62	3.87	1.78
v4	12.602	13.179	12.77	13.08	1.34	-0.75
v5	11.286	10.431	11.79	11.13	4.43	6.65

4. Conclusões

4.1. O Espectrofotômetro

O espectrofotômetro construído mostrou-se versátil e de simples operação. Os programas escritos em Visual Basic (bem como as DLLs em Visual C++) para controle do gerador de rf e aquisição de espectros, funcionam corretamente e tornam a interface com o usuário mais amigável. Como o controle do equipamento é feito pelo microcomputador, torna-se simples gravar os espectros obtidos para futuro tratamento com programas que executem calibração multivariada, necessária às metodologias analíticas que utilizam esta região do espectro.

O ponto fraco do instrumento construído é o fato de este ser de feixe único, pois qualquer variação da intensidade luminosa, devido a variações na diferença de potencial da rede elétrica, por exemplo, que ocorra entre a medida do branco e da amostra, ocasiona uma medida errada.

O espectro obtido do polietilenotereftalato (PET) é equivalente ao encontrado na literatura^{40.41.42}, o que mostra que o equipamento funciona corretamente. A precisão média obtida (1.3×10^{-4}) mostra-se adequada para a maioria das aplicações analíticas envolvendo a faixa de comprimentos de onda de 1500 a 2400 nm.

4.2. Modulação da luz

Como apenas o comprimento de onda da luz selecionada é modulada pelo AOTF, a luz ambiente e luz de outros comprimentos de onda provenientes da fonte não exercem efeito sobre a medida, o que permite a obtenção de medidas sem a necessidade de se isolar todos os componentes da luz ambiente. Este fato junto com a ausência de partes móveis faz o AOTF ideal para monitoramento em unidades de produção.

4.2.1. Frequência de Modulação da luz: Uma questão sinal x tempo.

O tempo para obtenção de um espectro de 278 pontos (cada valor como média de 5 medidas) é cerca de 3 minutos. Os fatores limitantes para este valor são: a velocidade da

comunicação através da porta serial (RS) entre o amplificador síncrono e o microcomputador e o tempo de integração do amplificador síncrono (“lock in”).

Utilizou-se o valor de 10ms para o tempo de integração que é 1.9 vezes maior que o inverso da frequência (190 Hz). Quanto maior este fator (tempo/F), menor é o ruído da medida⁶⁸. Para aumentar este valor, deve-se aumentar o tempo de integração, que aumenta o tempo de coleta do espectro; ou aumentar a frequência, que diminui o sinal do detector. Portanto, deve-se sacrificar um pouco um parâmetro para melhorar o outro e tornar o desempenho total adequado a determinado objetivo.

Há métodos que propõem-se a resolver este antagonismo entre sinal e tempo, como a transformada de HADAMAR, que se fundamenta na medida multiplexada de vários comprimentos de onda ao mesmo tempo e depois a resolução destes através de uma equação matricial. Alguns pesquisadores começaram a aplicar este método ao AOTF⁶⁹ utilizando geradores de rf multifrequenciais (a onda de rf gerada é a soma de várias frequências). Isto pode vir a ser um tema de um futuro trabalho.

4.3. Estudo dos feixes

Os feixes de luz emergentes do AOTF não apresentam total concordância (intensidade e comprimento de onda). Nota-se que as diferenças não são muito grandes e pode-se vir a corrigir esta diferença por meio de “software” num futuro trabalho cujo tema fosse a implementação de um espectrofômetro duplo feixe utilizando-se os dois feixes emergentes do AOTF.

Não foi possível a verificação da polarização dos feixes emergentes do AOTF pois os discos polarizadores disponíveis (polímeros) não apresentaram propriedade de polarização nesta região do espectro. Deve-se estudar novos materiais que possam apresentar tal propriedade nesta região.

4.4. Filtro corta visível

Apesar de a luz visível não causar interferência na medida, pois não é modulada, é importante a presença deste filtro para evitar fotodegradação da amostra e a saturação da reserva dinâmica do amplificador síncrono (o sinal modulado oscila em cima de um sinal

constante e/ou de oscilação diferente e a soma destes não deve ultrapassar a capacidade do amplificador síncrono).

4.5. Espectros de Reflectância

Não foi possível a obtenção de espectros de reflectância pois:

a) a lâmpada não é adequada, ou seja, seu bulbo é de quartzo, material que absorve fortemente acima de 2000 nm⁴⁴;

b) a fibra óptica não é do tipo que contém baixo nível de OH, o que provoca uma grande absorção acima de 1650 nm.⁴⁵

Deve-se adquirir componentes adequados para a obtenção de espectros de reflectância.

4.6. Métodos desenvolvidos

Desenvolveram-se 3 métodos que apresentaram bons resultados e que foram elaborados com base nos espectros originais de absorbância NIR tratados pelo método de mínimo quadrados parciais (PLS). Um resumo dos resultados obtidos é mostrado na Tabela 21

Tabela 21: Resumo dos resultados obtidos pelos métodos desenvolvidos.

Método	Faixa (%) (m/m)	Exatidão média absoluta (%)	Precisão média absoluta (%)
Água em etanol	2 - 14	0.33	0.07
Etanol em gasolina	10 - 30	0.14	0.10
Etanol (na presença de MTBE) em gasolina	5 - 15	0.11	0.40
MTBE(na presença de álcool) em gasolina	5 - 15	0.56	0.70

5. Perspectivas futuras

As medidas obtidas por infravermelho próximo estão substituindo diversas técnicas clássicas em vários países, diminuindo assim o tempo, os custos e os resíduos produzidos nas análises. No Canadá, desde o começo desta década o método Kjeldahl para determinação de proteína em farinhas foi substituído pelo método envolvendo NIR.⁵

No Brasil, estas substituições devem ocorrer nos próximos anos exigindo assim pessoas capacitadas para a implantação e o gerenciamento de sistema NIRs de bancada e/ou “in/on line”.⁷⁰

Infelizmente, poucos são os fabricantes de equipamentos nacionais que tentam competir no mercado dos espectrofotômetros NIR. Novamente é mais simples e menos arriscado revender um produto importado do que dominar uma nova tecnologia.

A construção deste primeiro espectrofotômetro com monocromador baseado em filtro óptico-acústico no Brasil coloca este país em condições de brigar por um espaço no mercado de espectrofotômetros e, caso algum grupo brasileiro de pesquisa em materiais consiga produzir o AOTF, será possível construir um espectrofotômetro com monocromador baseado em AOTF com tecnologia quase totalmente brasileira (existem alguns componentes eletrônicos que ainda não são fabricados no país)!

Ultrapassando os limites acadêmico o AOTF já se firmou como dispositivo monocromador. Foi utilizado pelo exército norte americano durante a guerra do golfo para verificação da presença de gases tóxicos no ar e será enviado (antes de qualquer ser humano) na próxima missão a Marte. Nos próximos anos, devemos ver o AOTF em vários instrumentos como espectrofotômetros UV, Vis, NIR (já existente), espectrofotômetros de absorção atômica, espectrômetros, espectrofotômetro de imagem, etc. As principais vantagens do AOTF que serão exploradas por estes equipamentos são:

- não ter partes móveis;
- modulação apenas do λ selecionado;
- modulação a altas frequências (50 kHz);
- varredura aleatória de comprimentos de onda.

Aliada à modulação utilizando altas frequências (o que permite a utilização de dispositivos eletrônicos mais rápidos), a possibilidade de utilização de sintetizadores de onda permitem a utilização da técnica de HADAMARD com máscara “digital” (sem partes móveis e sem a existência física de uma máscara de HADAMARD).

A região do infravermelho próximo começa a ser mais explorada em sistemas biológicos, em monitoramento ambiental e em espectrofotometria de imagem. Alguns pesquisadores estão medindo o poder de penetração da radiação NIR na pele para que num futuro próximo, talvez, seja possível realizar exames de sangue com medidas não invasivas.

A quimiometria, por sua vez, busca métodos de seleção de variáveis, como o algoritmo genético, que permitem a utilização de ferramentas mais simples como a regressão linear múltipla (MLR) para o modelamento do sistema. Novamente o AOTF é altamente indicado pois ele pode monitorar diversos comprimentos de onda sem ter que passar pelos valores intermediários.

Com os conhecimentos adquiridos durante a execução deste trabalho avalia-se que o espectrofotômetro construído poderá ser melhorado utilizando-se:

- novos detectores de InAs ou InGaAs que são mais rápidos e respondem uniformemente para a luz com modulação de até 100 kHz;
- fibra óptica com baixo teor de OH, o que permitirá a obtenção de espectros de reflectância;
- confecção de um sistema duplo feixe, utilizando-se um divisor de feixe (beam splitter) ou os dois feixes emergentes do AOTF.

Com estas alterações, o equipamento ficará mais rápido, apresentará um menor desvio padrão entre as medidas e será possível a obtenção de espectros de reflectância.

6. Referências bibliográficas

1. Ciurczak, Emil W.; Analytical applications of near-infrared spectroscopy, *Chemtech* **1992**, 374
2. Brimrose, Baltimore (MD), Estados Unidos da América, catálogo, Janeiro **1995**
3. Wetzel, David L.; Near-infrared reflectance Analysis Sleeper among Spectroscopic Techniques, *Analchem* **1983**, 55(12), 1165A
4. Rotolo, P.; Near infrared reflectance instrumentation, *Cereal Foods World*, **1979**, 24(3), 94
5. Norris, K.; Williams, P; Near-Infrared Technology in the Agriculture and Food Industries, Minnesota, **1990**, 2ª. edição
6. Mroczyk, W. B.; Michalski, K. M.; Quantitative and qualitative analyses in near infrared analysis of basic compounds in sugar beet leaf, *Computers Chem.*; **1995**, 19(3), 299-301
7. Twomey, M.; Downey, G.; McNulty, P. B.; The potencial of NIR spectroscopy for the detection of the adulteration of orange juice, *J. Sci. Food Agric.*; **1995**, 67, 77-84
8. McQueen, D. H.; Wilson, R.; Kinnunen, A.; Jensen, P. J.; Compariason of two infrared spectroscopy methods for cheese analysis, *Talanta*; **1995**, 42, 2007-2015
9. McQueen; D. H. Wilson, R.; Kinnunen, A.; Near and mid-infrared photoacoustic analysis of pricipal components of foodstuffs, *Trends in Analytical Chemistry*; **1995**, 14(10), 482-492
10. Lambert, D.; Descartes B.; Llinas, J.R.; Espinosa, A.; Osta, S.; Sanchez, M.; Martens, A.; On-line NIR monitoring and optimisation for refining and petrochemical processes, *Analusis*; **1995**, 23(4), M9-M13
11. Prüfer, H.; Mamma, D.; Near infrared on-line analysis of motor octane number in gasoline with an acousto-optic tunable transmission spectrophotometer, *Analusis*; **1995**, 23(4), M14-M18
12. Lambert, D.; Descartes B.; Espinosa, A.; Sanchez, M.; Osta, S.; Gil, J.; Martens, A.; Valleur, M.; NIR on-line advanced control system for gasoline blender, *Analusis*; **1995**, 23(4), M20-M25

13. Rohrback, B. G.; Computer-assisted rating of gasoline octane, *Trends in Analytical Chemistry*; **1991**, 10(9), 269-271
14. Donkor, K. K.; Kratochvil, B.; Thompson, G. R.; Analysis of Athabasca oil sand by near-infrared-diffuse reflectance spectroscopy, *Analyst*; **1995**, 120, 2713-2717
15. Alam, M. K.; Stanton, S. L.; Hebner, G. A.; Near infrared techniques for resin identification, *NIR News*; **1995**, 6(1), 10-12
16. Xu, L.; Schlup, J. R.; Application of near-infrared attenuated total reflectance spectroscopy for monitoring epoxy resin/amine cure reactions, *Appl. Spec.*; **1996**, 50(1), 109-114
17. Roy, R. B.; Kradjel, C.; McDermott, L.; Determination of moisture in polymers using NIR procedures, *Polym. Mater. Sci. Eng.*; **1988**, 58, 542-546
18. Wienker, D.; Broek, W.; Melssen, W.; Buydens, L.; Feldhoff, R.; Kantimm, T.; Huth-Fehre, T.; Quick, L.; Cammann, K.; Comparison of an adaptive resonance theory based neural network (ART-2a) against other classifiers for rapid sorting of post consumer plastics by remote near-infrared spectroscopic sensing using a InGaAs diode array, *Anal. Chim. Acta*; **1995**, 317, 1-16
19. Wienker, D.; Broek, W.; Buydens, L.; Huth-Fehre, T.; Feldhoff, R.; Kantimm, T.; Cammann, K.; Adaptive resonance theory based neural network for supervised chemical pattern recognition (FuzzyARTMAP), *Chemom. Intell. Lab. Syst.*; **1996**, 32, 165-176
20. Van den Broek, W. H. A. M.; Wienker, D.; Melssen, W. J.; de Crom, C. W. A.; Buydens, L.; Identification of plastics among nonplastics in mixed waste by remote sensing near-infrared imaging spectroscopy. I. Image improvement and analysis by singular value decomposition, *Anal. Chem.*; **1995**, 67(20), 3753-3759
21. Sánchez, F. C.; Toft, J.; Bogaert, B.; Massart, D. L.; Dive, S. S.; Hailey, P.; Monitoring powder blending by NIR spectroscopy, *Fresenius J. Anal. Chem.*; **1995**, 352, 771-778
22. Schulz, U.; Jakobs, S.; Anton, B.; Kaiser, N.; Formation of surface defects on polymer lenses depending on moisture absorption, *Fresenius J. Anal. Chem.*; **1995**, 353, 740-742
23. Davies, A. M. C.; Grant, A.; Gavrel, G. M.; Steeper, R. V.; Rapid analysis of packaging laminates by near-infrared spectroscopy, *Analyst*; **1985**, 110, 643-647

24. Hall, J. W.; Grzybowski, D. E.; Monfre, S. L.; Analysis of polymer pellets obtained from two extruders using near infrared spectroscopy, *J. Near Infrared Spectrosc.*; **1993**, 1, 55-62
25. Ashworth, C. M.; Kirkbright G. F.; Spillane, D. E. M.; Quantitative examination of polyester-cotton by near-infrared photoacoustic spectroscopy, *Analyst*; **1983**, 108, 1481-1484
26. Dreassi, E.; Ceramelli, G.; Corti, P.; Perruccio, P. L.; Lonard, S.; Application of near-infrared reflectance spectrometry to the analytical control of pharmaceuticals: Ranitidine Hydrochloride tablet production, *Analyst*; **1996**, 121, 219-222
27. Wu, W.; Walczak, B.; Massart, D. L.; Prebble, K. A.; Last, I. R.; Spectral transformation and wavelength selection in near-infrared spectra classification, *Anal. Chim. Acta*; **1995**, 315, 243-255
28. Jouan-Rimbaud, D.; Khots, M. S.; Massart, D. L.; Last, I. R.; Prebble, K. A.; Calibration line adjustment to facilitate the use of synthetic calibration samples in near-infrared spectrometric analysis of pharmaceutical production samples, *Anal. Chim. Acta*; **1995**, 315, 257-266
29. Dreassi, E.; Ceramelli, G.; Corti, P.; Massacesi, M.; Perruccio, P. L.; Quantitative Fourier transform near-infrared spectroscopy in the quality control of solid pharmaceutical formulations, *Analyst*; **1995**, 120, 2361-2365
30. Williams, D. C.; Soper, S. A.; Ultrasensitive near-ir fluorescence detection for capillary gel eletrophoresis and DNA sequencing applications, *Anal. Chem.*; **1995**, 67(19), 3427-3432
31. Pan, S.; Chung, H.; Arnold, M. A.; Near-infrared spectroscopic measurement of physiological glucose levels in variable matrices of protein and triglycerides, *Anal. Chem.*; **1996**, 68(7), 1124-1135
32. Marquardt L. A.; Arnold, M. A.; Small, G. W.; Near-infrared spectroscopic measurement of glucose in a protein matrix, *Anal. Chem.*; **1993**, 65(22), 3271-3278
33. Hall, J. W. *et al*; Near-infrared spectroscopic determination of acetate, ammonium, biomass, and glycerol in na *Escherichia coli* fermentation, *Appl. Spec.*; **1996**, 50(1), 102-108

34. Tran, Chieu D.; Acousto-Optic devices Optical elements for spectroscopy, *Anal. Chem.*; **1992**, 64(20), 971A.
35. Xu, J.; Stroud R.; Acousto-Optic Devices: Principles, Design, and Applications; New York, Wiley-Interscience publication, 1992.
- 36 Kurtz, I.; Dwelle, R.; Katzka, P.; Rapid scanning fluorescence spectroscopy using an acoust-optic tunable filter; *Rev. Sci. Instrum.*; **1987**, 58(11), 1996.
- 37 Chang, I. C.; Noncollinear acousto-optic filter with large angular aperture, *Appl. Phys. Lett.*; **1974**, 25(7), 370.
38. <http://www.middlebury.edu/~beeson/physics/acousto.html> - página na internet do Department of Physics, Middlebury College.
39. Cabral, F.; A linguagem C e o PC-BIOS, Rio de Janeiro, **1989**, 79-82
40. Scott, D.M.; A two-colour near-infrared sensor for sorting recycled plastic waste, *Meas. Sci. Technol.*; **1995**, 6, 156-159
41. Wienke, D; Broek, V. D. ; Buydens, L.; Identification of plastics among nonplastics in mixed waste by remote sensing near-infrared imaging spectroscopy. 2. Multivariate image rank analysis for rapid classification, *Anal. Chem.*; **1995**, 67, 3760-3766
42. Siesler, H. W.; Near infrared spectroscopy for polymer reaction and process control: Synthesis, processing and recycling, *NIR News*; **1995**, 6(1), 3-6
43. Ealing Electro-optics; Product Guide, F20
44. Ealing Electro-optics; Product Guide, D19
45. Muehlemann, M.; *The Photonics Design & Applications Handbook*, **1991**, 39-43
46. Liang, C.; Vácha, P.; van der Linden; W. E.; Determination of water in organic solvents by flow-injection analysis with Karl Fisher reagent and a biamperometric detection, *Talanta*; **1988**, 35(1), 59
47. Pirzada, I. M.; Hills, J. H.; Determination of water in ethanol and moist air, *Analyst*, **1983**, 108, 1096
48. de Oliveira, W. A.; Pasquini, C.; Determination of water in ethanol and acetone by direct injection enthalpimetry based on the heat of dilution, *Talanta*; **1984**, 31(1), 82
49. Jiang, S. M.; Parker, G. A.; Spectrophotometric determination of water in lower alcohols; *Fresenius Z Anal. Chem.*; **1983**, 315, 51.

50. Baptista, M. S.; Tran, C. D.; Gao, G.; Near-Infrared detection of flow injection analysis by acousto optic tunable filter based spectrophometry; *Anal. Chem.*; **1996**, 68(6), 971.
51. Weyer, L. G.; Near-Infrared Spectroscopy of organic substances; *Appl. Spectrosc. Rev.*; **1985**, 21 (1&2), 1
52. Hildrum, K. I.; Isaksson, T.; Naes, T.; Tandberg, A.; Near infra-red spectroscopy. Bridging the gap between data analysis and NIR applications.; **1992**, editora Ellis Horwood
53. Garrigues, S.; Gallignani, M.; Guardia, M.; Flow-injection determination of water in organic solvents by near-infrared spectrometry; *Anal. Chim. Acta.*; **1993**, 281, 259
54. Geladi, P.; Kowalski, B. R.; Partial Least-Squares regression: A tutorial; *Anal. Chim. Acta.*; **1986**, 185, 1
55. Savitzky, M.; Golay, M. J. E.; Smoothing and differentiation of data by simplified least square procedures; *Anal. Chem.*; **1964**, 36(8), 1627.
56. Steiner, J.; Termonia, Y.; Deltour, J.; Comments on smoothing and differentiaton of data by simplified least square procedure; *Anal. Chem.*; **1972**, 44(11), 1906
57. Renzoni, G. E.; Shankland, E. G.; Gaines, J. A.; Callis, J. B.; Determination of Alcohol in gasoline/alcohol blends by nuclear magnetic resonance spectrometry; *Anal. Chem.*; **1985**, 57(14), 2864.
58. Shofstahl, J. H.; Hardly, J. K.; Determination of C₁-C₄ alcohols in gasoline using multiple ion detection; *Anal. Chem.*; **1986**, 58(12), 2412.
59. McNamara, E. A.; Montzka, S. A.; Barkley, R. M.; Sievers, R. E.; Superconductor metal oxide catalyst in a chemiluminescence chromatography detector; *J Chromatogr.*; **1988**, 452, 75.
60. Orellana, G.; Gómez-Carmeros, A. M.; Dios, C.; García-Martínez, A. A.; Moreno-Bondi, M. C.; Reversible fiber-optic fluoresensing of lower alcohols; *Anal. Chem.*; **1995**, 67(13), 2231.
61. Battistle, D. R.; Fry, S. E.; White, F. F.; Scoggins, M. W.; Mcwllllams, T. B.; Determination of ethanol in gasohol by infrared spectroscopy; *Anal. Chem.*; **1981**, 53(7), 1096.

62. Fodor, G. E.; Kohi, K. B.; Mason, R. L.; Analysis of gasolines by FT-IR spectroscopy; *Anal. Chem.*; **1996**, 68(1), 23.
63. Wong, J. L.; Jaselskis, B.; Determination of ethanol in gasoline mixtures by a near-infrared method; *Analyst*; **1982**; 107, 1282.
64. Lin, J. K.; Hendrickson, R. L.; Ladisch, M. R.; Gas chromatographic of dimethyl ether in a mixture containing propane, C₄ hydrocabons n-pentane, methyl tert.-butyl ether and methanol; *J. Chromatogr.*; **1986**, 367, 195.
65. Cochrane, R. A.; Hillman, D. E.; Direct gas chromatographic of alcohols and methyl tert.-butyl ether in gasolines using infrared detection; *J. Chromatogr.*; **1984**, 287, 197.
66. Skloss, T. W.; Kim, A. J.; Haw, J. F.; High-resolution NMR process analyser for oxygenates in gasoline; *Anal. Chem.*; **1994**, 66(4), 536.
67. Kanai, H.; Inouye, V.; Goo, R.; Chow, R.; Yazame, L.; Maka, J.; GC/MS Analysis of MTBE, ETBE, and TAME in gasolines; *Anal. Chem.*; **1994**, 66(6), 924.
68. STANFORD RESEARCH SYSREMS (SRS) catálogo, 1993, seção 3 página 11
69. Turner II, J. F.; Treado, P. J.; Near-infrared acousto-optic tunable filter hadamard transform spectroscopy; *Appl. Spec.*; **1996**, v50 (2), 277.
70. Nothenberg, M.; Infravermelho entra no processo; *Química e derivados*, **1996**, ano 31, nº 344, 20.
71. Lawes, D. J. M.; Microcomputers and Laboratory Instrumentation, editora Plenum, Londres, **1988**, 2ª edição, 179-180.
72. Holzner, S.; Visual Basic for Windows; **1994**, editora Campos, Rio de Janeiro.

Apêndice A

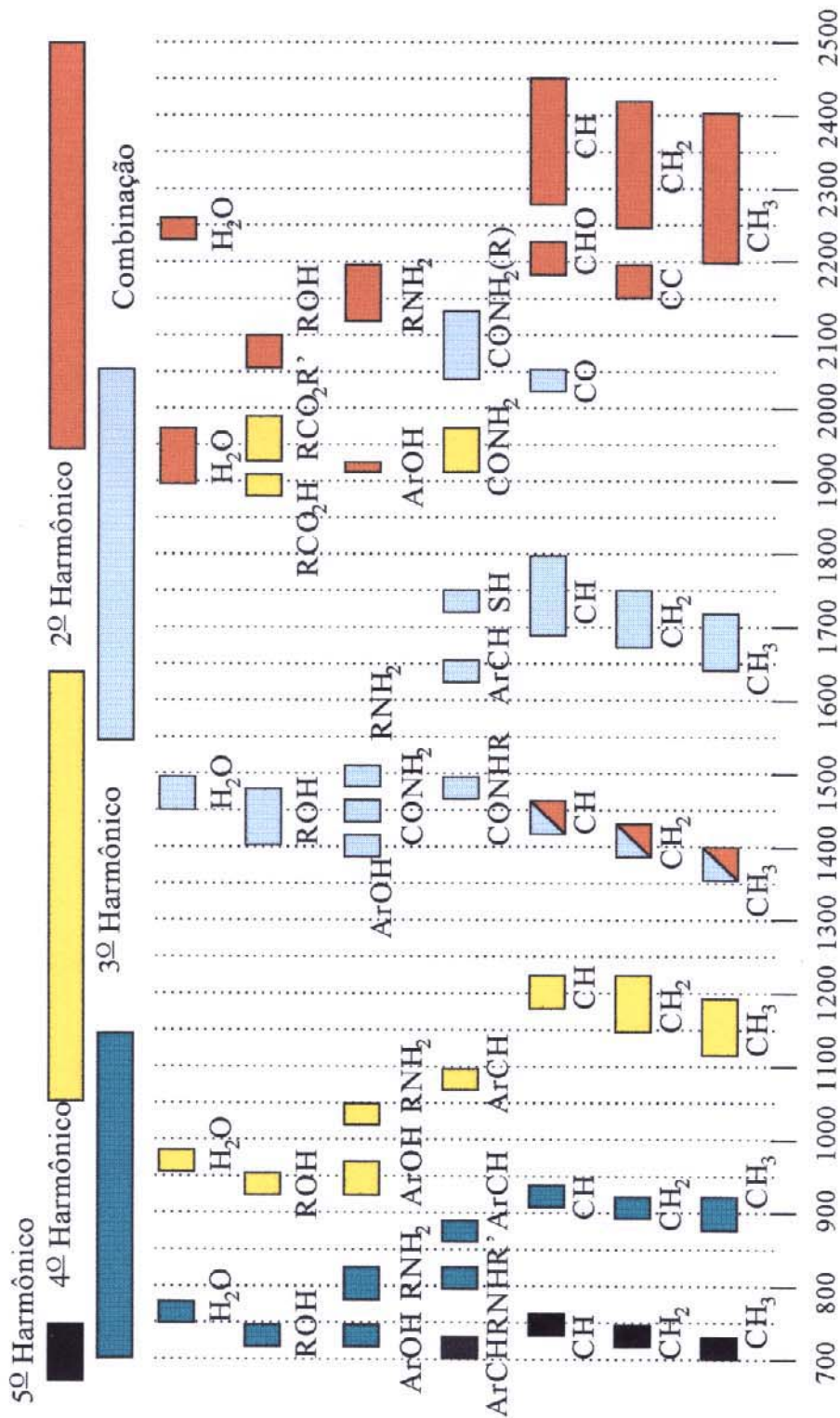


Figura A1. Carta de frequências de grupos no IV próximo.

Apêndice B

Conexão microcomputador - gerador de rf.

A conexão entre o microcomputador e o gerador de rf é feita pela porta paralela, com um cabo do tipo telefone. A Tabela abaixo apresenta a correspondência entre os terminais.

Tabela B1: Correspondência entre os terminais do cabo que faz a conexão microcomputador gerador de rf. ^{2,71}

Pino no micro.	Pino (ou fio) no conector	função
2	fio verde	d1 (dados)
3	fio azul	d2 (clock)
4	fio branco	d3 (enable)
8	ligado ao pino 12	d7
10	fio preto	ack (ack)
11	ligado ao pino 21 com resistor de $1K\Omega$	busy
12	ligado ao pino 8	selected
15	fio vermelho	fault (lock)
18	fio amarelo	(terra)
21	ligado ao pino 11 com resistor de $1K\Omega$	terra

A Figura B1 apresenta o esquema dos pinos na porta paralela do microcomputador.

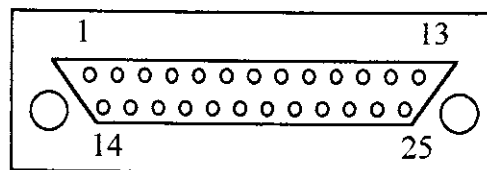


Figura B1. Esquema dos pinos na porta paralela

Apêndice C

DLLs escritas em visual C++

Com o advento do ambiente Windows, a troca de dados entre o microcomputador e a impressora passou a ser controlada pelo gerenciador de impressão. Este gerenciador facilitou a impressão, desvinculando o programa ao drive de impressão mas, tornou-se um intermediário entre o microcomputador e a impressora.

Como a utilização da porta da impressora (porta paralela) para outros fins não é comum muitas linguagens de programação não apresentam muitos recursos para a manipulação desta. O Visual Basic, linguagem escolhida para o programa principal, pode ser facilmente utilizado para o envio de dados à impressora utilizando-se os comandos abaixo.

Open "lpt1" For Binary As #1

Put #1, , *dado a enviar*

Por outro lado, para ler dados enviados pela impressora o Visual Basic tem que fazer uso dos recursos API (Application Programming Interface) ou SDK do Windows, o que deixa o programa lento e a programação, se possível, deverá ser feita por verificação de erros, o que torna o programa menos direto.

O Visual C++ permite a manipulação direta das interrupções da BIOS (Basic Input Output System) e do DOS. Com isto é possível enviar dados diretamente pela parte baixa do acumulador A (AL) e ler através da parte alta (AH). As DLLs são apresentadas abaixo.³⁹

DLL para envio de dados.

LPTSEND.C

```
#include <dos.h>
```

```
unsigned int far pascal ppsend(unsigned int x)
{
    union REGS regs;
        regs.h.ah= regs.x.dx=0;
        regs.h.al = x;
    int86(0x17,&regs,&regs);

    return x;

}
```

LPTSEND.DEF

LIBRARY LPTSEND

EXETYPE WINDOWS

CODE PRELOAD MOVEABLE DISCARDABLE

DATA PRELOAD MOVEABLE SINGLE

HEAPSIZE 1024

EXPORTS

ppsend @1

WEP @2

DLL para leitura da porta.

LPTSTAT.C

#include <dos.h>

```
unsigned long far pascal ppstat(unsigned long x)
{
    union REGS regs;
        regs.h.ah=2;
        regs.x.dx=0;

    x= int86(0x17,&regs,&regs);

    return x;

}
```

LPTSTAT.DEF

```
LIBRARY LPTSTAT
EXETYPE WINDOWS
CODE    PRELOAD MOVEABLE DISCARDABLE
DATA    PRELOAD MOVEABLE SINGLE
HEAPSIZE 1024
EXPORTS
    ppstat @1
    WEP    @2
```

Deve-se compilar os arquivos C e DEF para obter a DLL (executável).

Apêndice D

Programa controlador do gerador de rf.

Para diferenciação, os comentários neste e no próximo apêndice serão feito em *itálico*, enquanto o programa será grafado de forma normal. Para pessoas não familiarizadas com programação em Visual Basic é sugerida a bibliografia básica da referência 72.

Definição das variáveis globais.

declaração geral .BAS

Global Const IDLE = 7 *dado = 1, clock = 1, enable = 1*
 Global Const D1C1 = 7 *dado = 1, clock = 1, enable = 1*
 Global Const D1C0 = 5 *dado = 1, clock = 0, enable = 1*
 Global Const D0C1 = 6 *dado = 0, clock = 1, enable = 1*
 Global Const D0C0 = 4 *dado = 0, clock = 0, enable = 1*
 Global Const ENA = 3 *dado = 1, clock = 2, enable = 0*

Global RETORNO As Integer

Global indice As Integer

Declaração das DLLs

declaração geral

Declare Function ppstat Lib "lptstat.dll" (ByVal x As Long) As Long

Declare Function ppsend Lib "lptsend.dll" (ByVal h As Integer) As Integer

Propriedade Form Load

Sub Form_Load ()

valor = ppstat(x) *leitura da porta da impressora*

End Sub

Subrotina de Ajuste da frequência

Sub Command1_Click ()

saida.Text = "" *Apaga o texto de saída*

retorno = 0

valor = ppstat(x) *leitura da porta da impressora*

freq = Val(frequencia.Text) *associa o valor de freq a uma caixa texto.*

If freq > 92 Or freq < 55 Then *verifica se o valor esta dentro da faixa*

saida.Text = "Valor fora da faixa"

Exit Sub

End If

n = Int(freq) *se o valor de freq esta dentro da faixa decompõe em N e A*

a = Int((freq - n) / .015625)

Call inicio *protocolo de inicio de envio de dados*

For expoente = 9 To 0 Step -1 *decompõe N em binário em envia o complementar*

If n >= 2 ^ (expoente) Then

Call MANDA_zero *!!! lógica negativa*

n = n - 2 ^ (expoente)

Else

Call MANDA_um

End If

Next expoente

For expoente = 6 To 0 Step -1 *decompõe A em binário em envia o complementar*

If a >= 2 ^ (expoente) Then

Call MANDA_zero *!!! lógica negativa*

a = a - 2 ^ (expoente)

Else

Call MANDA_um

End If

Next expoente

Call fim_com *protocolo de fim de envio de dado*

Call FREQ_LOCK *verificação de estabilização da frequência*

End Sub

Sub inicio () *Protocolo de início de envio de dados*

valor = ppsend(IDLE) *envia dados a porta da impressora*

Call MANDA_um

Call MANDA_um

End Sub

Sub MANDA_zero () *envia bit zero para a porta da impressora*

h = ppsend(D0C1)

h = ppsend(D0C0)

h = ppsend(D0C1)

End Sub

Sub MANDA_um () *envia bit um para a porta da impressora*

h = ppsend(D1C1)

h = ppsend(D1C0)

h = ppsend(D1C1)

End Sub

Sub fim_com () *Protocolo de final de envio de dados*

h = ppsend(IDLE)

h = ppsend(ENA)

h = ppsend(IDLE)

End Sub

Sub FREQ_LOCK () *verificação da estabilização da frequência*

```
fbi = 1
While fbi = 1
FLOCK = ppstat(x)          leitura da porta da impressora
If FLOCK > 2 ^ 11 Then corte = (Int(FLOCK / 2 ^ 12))  verifica se valor maior que 211
Else corte = 0
valor = ((FLOCK / 2 ^ 12) - corte) * 2 ^ 12  manipula o valor para ficar apenas com a
parte menor ou igual a 211
fbi = Abs(Int(valor / 2 ^ 11))  caso o bit 11 (211) seja 1 a frequência não estabilizou
Wend          caso a frequência não tenha estabilizado volta para a linha do While
saida.Text = "Pronto para a Leitura"  Após estabilizada a frequência apresenta esta frase
na caixa texto saída
End Sub
```

Apêndice E

Programa para aquisição de espectros.

Será utilizada aqui a mesma notação citada no apêndice D

Declaração das variáveis globais

Declaração geral .(BAS)

Global Const IDLE = 7	<i>dado = 1, clock = 1, enable = 1</i>
Global Const D1C1 = 7	<i>dado = 1, clock = 1, enable = 1</i>
Global Const D1C0 = 5	<i>dado = 1, clock = 0, enable = 1</i>
Global Const D0C1 = 6	<i>dado = 0, clock = 1, enable = 1</i>
Global Const D0C0 = 4	<i>dado = 0, clock = 0, enable = 1</i>
Global Const ENA = 3	<i>dado = 1, clock = 2, enable = 0</i>
Global RETORNO As Integer	<i>variável auxiliar</i>
Global indice As Integer	<i>variável auxiliar</i>
Global cinicial As Double	<i>comprimento de onda inicial</i>
Global cfinal As Double	<i>comprimento de onda final</i>
Global finicial As Double	<i>frequência inicial</i>
Global ffinal As Double	<i>frequência final</i>
Global ntotal As Double	<i>número máximo de pontos que podem ser coletados no intervalo</i>
Global nutil As Double	<i>número total de pontos utilizados</i>
Global nutilu As Double	<i>variável auxiliar</i>
Global passo As Double	<i>intervalo entre duas medidas consecutivas se = 1 a diferença entre as medidas é a resolução do gerador de rf</i>
Global fappli As Double	<i>frequência aplicada</i>
Global LEITURAS\$	<i>variável de leitura da RS (lock-in)</i>
Global MEDIDA(2500)	<i>vetor que recebe o valor medido pelo lock-in</i>

Global ficialu As Double	<i>freqüência inicial utilizada</i>
Global ffinalu As Double	<i>freqüência final utilizada</i>
Global passou As Double	<i>passo utilizado</i>
Global ax As Double	<i>variável auxiliar</i>

Declaração das DLLs

Declaração geral (form)

Declare Function ppstat Lib "lptstat.dll" (ByVal x As Long) As Long

Declare Function ppsend Lib "lptsend.dll" (ByVal h As Integer) As Integer

Propriedade forme load

Sub Form_Load ()

valor = ppstat(x) *leitura da porta da impressora*

comm1.CommPort = 1 *saída serial utilizada (Lock-in)*

comm1.Settings = "19200,N,8,1" *setup da saída serial*

comm1.InputLen = 0

comm1.PortOpen = True *inicializa a comunicação serial*

ficial = 56.35 *freqüência inicial mínima*

ffinal = 91.06 *freqüência final máxima*

ntotal = Int((ffinal - ficial) / .015625) *calcula número máximo de pontos*

text3.Text = ntotal - 1 *exibe número máximo em caixa texto*

passo = 8 *estabelece passo inicial como 8 vezes a resolução*

nutil = Int(ntotal / 8) - 1 *calcula número de pontos utilizados*

text4.Text = nutil *exibe número utilizado em caixa texto*

End Sub

Subrotina de obtenção de espectro

Sub Command1_Espectro ()

retorno = 0

saida.Text = "espectro em obtenção"

```

valor = ppstat(x)
fi = 1
fappli = finicial          ajusta as variáveis utilizadas
finicialu = finicial
ffinalu = ffinal
passou = passo
While fappli < ffinal      verifica se fappli é menor que freq. final
If fappli > ffinal Then    se fappli é maior que freq. Final termina a subrotina
Exit Sub
End If
n = Int(fappli)           calcula N e A
a = Int((freq - n) / .015625)
Call inicio              protocolo de início de dados
For expoente = 9 To 0 Step -1  converte N em binário e envia o complementar
If n >= 2 ^ (expoente) Then
    Call MANDA_zero      !!! lógica negativa
    n = n - 2 ^ (expoente)
Else
    Call MANDA_um
End If
Next expoente
For expoente = 6 To 0 Step -1  converte A em binário e envia o complementar
If a >= 2 ^ (expoente) Then
    Call MANDA_zero      !!! lógica negativa
    a = a - 2 ^ (expoente)
Else
    Call MANDA_um
End If
Next expoente
Call fim_com            protocolo de final de envio de dados

```

```

Call FREQ_LOCK           verificação se a frequência estabilizou
ACUMULADOR = 0
For n = 1 To 5
Call lock_in           leitura do valor do lock-in
ACUMULADOR = Val(LEITURAS) + ACUMULADOR           guarda o valor em um
acumulador
Next n
MEDIDA(fi) = ACUMULADOR / 5   obtêm-se a medida como média de 5 acumulações
fappli = fappli + passo * .015625   calcula a nova frequência aplicada
nutilu = fi
fi = fi + 1
Wend           retorna ao While até fappli > ffinal
graph1.numpoints = nutilu           subrotina para imprimir o espectro
For n = nutilu To 1 Step -1
graph1.graphdata = MEDIDA(n)
Next n
saida.Text = "Espectro obtido"           imprime esta frase em caixa texto
End Sub

```

Subrotina de coleta de dados do Lock-in

```

Sub lock_in ()
comm1.Output = "OUTX0" + Chr$(13)   estabelece comunicação
comm1.Output = "OUTP?" + Chr$(13)   requisita o envio do valor de X
If comm1.InBufferCount Then
LEITURAS$ = comm1.Input           leitura do dado
End If
End Sub

```

As subrotinas inicio, MANDA_zero, MANDA_um, fim_com e FREQ_LOCK são apresentadas no apêndice c.

Subrotina para monitoração da entrada do valor do comprimento de onda inicial e as conversões para valores de rádio frequência

```
Sub Text1_Change ()
cinicial = Int(Val(text1.Text)) - 10
If cinicial < 1500 Then cinicial = 1490
If cinicial > 2400 Then cinicial = 2400
If cinicial >= 1500 And cinicial < 1600 Then ffinal = faixa_1(cinicial)
If cinicial >= 1600 And cinicial < 1650 Then ffinal = faixa_2(cinicial)
If cinicial >= 1650 And cinicial <= 2400 Then ffinal = faixa_3(cinicial)
ffinal = Format(ffinal, "0.00")
ntotal = Int((ffinal - finicial) / .015625)
text3.Text = ntotal + 1
nutil = Int(ntotal / passo) + 1
text4.Text = nutil
End Sub
```

Subrotina para monitoração da entrada do valor do comprimento de onda final e as conversões para valores de rádio frequência

```
Sub Text2_Change ()
cfinal = Int(Val(text2.Text)) - 10
If cfinal < 1500 Then cfinal = 1490
If cfinal > 2400 Then cfinal = 2400
If cfinal >= 1500 And cfinal < 1600 Then finicial = faixa_1(cfinal)
If cfinal >= 1600 And cfinal < 1650 Then finicial = faixa_2(cfinal)
If cfinal >= 1650 And cfinal <= 2400 Then finicial = faixa_3(cfinal)
finicial = Format(finicial, "0.00")
ntotal = Int((ffinal - finicial) / .015625)
text3.Text = ntotal + 1
nutil = Int(ntotal / passo) + 1
```

```
text4.Text = nutil  
End Sub
```

Verificação de um array de botões de rádio para alterar o valor do passo

```
Sub Option1_Click (index As Integer)  
nutil = Int(ntotal / 2 ^ index)  
text4.Text = nutil + 1  
passo = 2 ^ index  
End Sub
```

Funções que convertem de comprimento de onda em rádio frequência

```
Function faixa_1 (fa1 As Double) As Double  
faixa_1 = 181.65667 - .0604 * fa1  
End Function
```

```
Function faixa_2 (fa2 As Double) As Double  
faixa_2 = 164.06 - .0494 * fa2  
End Function
```

```
Function faixa_3 (fa3 As Double) As Double  
faixa_3 = 352.31825 - .35567 * fa3 + .00017635 * (fa3) ^ 2 - .0000000432237 * (fa3) ^ 3  
+ 4.2014E-12 * (fa3) ^ 4  
End Function
```

Mostra forme para gravação

```
Sub gravar_Click ()  
save.Show 1  
End Sub
```

Subrotina de finalização do programa (EXIT)

End Sub

Sub Cancel_Click () *esconde a forme save*

save.Hide

End Sub

As funções abaixo retornam o valor do comprimento de onda relacionado com a rf aplicada.

Function refaixa_1 (rfa1 As Double) As Double

refaixa_1 = 9621.31516 - 273.12434 * rfa1 + 3.86823 * (rfa1) ^ 2 - .02723 * (rfa1) ^ 3 +
.0000762778 * (rfa1) ^ 4

End Function

Function refaixa_2 (rfa2 As Double) As Double

refaixa_2 = 3331.05263 - 20.24291 * rfa2

End Function

Function refaixa_3 (rfa3 As Double) As Double

refaixa_3 = 3017.56076 - 16.55629 * rfa3

End Function