

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE UM ESPECTROFOTÔMETRO NO INFRAVERMELHO
PRÓXIMO COM TRANSFORMADA DE HADAMARD**

Henrique Eduardo Bezerra da Silva
TESE DE DOUTORADO

Orientador: Prof. Dr. Celio Pasquini.

Campinas
Agosto 1999



016273

UNIDADE	I Q
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	n.º 38 d
V. Ex.	
TOMBO BC/	42985
PROC.	16-278100
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	25/10/00
N.º CPD	

CM-00147026-2

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Si38d

Silva, Henrique Eduardo Bezerra da
Desenvolvimento de um espectrofotômetro infravermelho próximo com transformada de Hadamard / Henrique Eduardo Bezerra da Silva. -- Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Celio Pasquini.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Infravermelho próximo. 2. Hadamard.
3. Espectrofotômetro. I. Pasquini, Celio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Aos meus pais e irmãos e à minha família,

por todo o incentivo,

dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Celio Pasquini pela orientação, amizade e confiança.

Ao Prof Jarbas José Rodrigues Rohwedder pelas valiosas contribuições e sugestões sempre bem vindas.

Ao Prof. Ivo Milton Raimundo Junior pelas discussões sobre o trabalho.

Ao Prof. Wilson de Figueiredo Jardim pelas sugestões.

Aos amigos do GIA /LQA/LQQA, que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e também pela convivência agradável no dia a dia do laboratório.

Aos funcionários da BIQ.

Aos funcionários do IQ-UNICAMP sempre prestativos e atenciosos.

À UFRN pela concessão da licença para a realização do Doutorado.

Aos professores e funcionários do DQ-UFRN.

À DETEN S.A pelo fornecimento das amostras.

À CAPES pelo concessão da bolsa.

Aos amigos Robson, Ednalva, Liliane e Bosco.

À Fátima pela compreensão, amizade e carinho.

1.0– DADOS PESSOAIS:

Nome: Henrique Eduardo Bezerra da Silva.

2.1.– Pós Graduação

2.1.1. Doutorado Universidade Estadual de Campinas
Doutor em Ciências
Área de Concentração – Química Analítica
Desenvolvimento de um Espectrofotômetro
Infravermelho Próximo com Transformada de
Hadamard.

Orientador: Prof. Dr. Celio Pasquini

Data da Defesa: 25 de Agosto 1999

2.1.2 – Mestrado Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Departamento de Química
Mestrado em Química
Área de Concentração – Físico-Química
Um método para cálculo de parâmetros
cinéticos através de termogravimetria não-
isotérmica e alguns estudos sobre compostos
de fórmula $[M^{2+}(C_3H_4N_2)_6]_2Cl_2 \cdot 4H_2O$
($M=Co^{2+}$ e Ni^{2+})

Orientador: Prof. Dr Ótom Anselmo de Oliveira.

Data da Defesa: 20-01-1995

1992.2-1995.1

2.2. – Superior

- 2.2.1** **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Bacharel em Química
1989-1992.1
- 2.2.2** **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Elétrica
Bacharel em Engenharia Elétrica
1986-1988 (Incompleto)

3.0 – ESTÁGIOS E EXPERIÊNCIAS PROFISSIONAIS

- Capacitação Docente** **Universidade Estadual de Campinas**
Instituto de Química
Estágio de Capacitação Docente
Docente da Disciplina QF-732 – Radioquímica
Coordenadora Prof. Dra Maria Isabel Felisbertti
01/03/1998 – 31/07/1998
- Universidade Estadual de Campinas**
Instituto de Química
Auxiliar Didático da Disciplina QA-313 -
Química Analítica para Engenharia Química
Coordenadora: prof. Dra Adriana Vitorino Rossi
08/08/97 – 28/11/97

Brazil America English Course e CBI – Curso Básico de Informática LTDA.
Professor e Coordenador de Informática
01/05/1986 – 01/01/1988 (Carteira Profissional)

3.1.2 – Técnica

UFRN – Universidade Federal do RN
CCE – Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Químico de nível Superior (concurso 1^o lugar)
Responsável Pelo Laboratório de Espectroscopia na Região do Infravermelho e Análise Térmica .
Responsável pela Informática no Departamento de Química (Root).
05/01/1996-

TELERN – Telecomunicações do RN S.A
Estágio Supervisionado
DTRF - Departamento de Controle de Tráfego
DCO – Departamento de Controle Operacional
Laboratório de Eletrônica
06/02/1985 – 07/02/1986 (Carteira Profissional)

4.0 – PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

4.1.1 – Nacionais

Silva, H. E. B. da e Pasquini, C.,
Desenvolvimento de um Espectrofotômetro Infravermelho próximo com Transformada de Hadamard
ABQ - 27^ª Congresso Brasileiro de Química
Natal - RN (outubro de 1997)

Silva, H. E. B. da e Pasquini, C.,
Desenvolvimento de um Sistema para Gerar
matriz S Utilizada em Espectrofotômetros
Multiplexados.
XX Reunião Anual da SBQ
Poços de caldas (maio de 1997)

Silva, H. E. B da e Pasquini, C.,
Desenvolvimento de um programa Para
Controle Remoto de Um Amplificador Lock-in
Através da RS232-C
SBQ - 19ª Reunião Anual (maio 1996)
Poços de Caldas -MG

Silva, H. E. B. da , Melo, D. M. A e Oliveira, O.
A., Estudo Através de Termogravimetria e
Análise Térmica Diferencial do Composto de
Cloreto de Níquel II com Imidazol
SBQ - 18ª Reunião Anual (maio 1995)
Caxambú –MG

4.2.1 – Internacionais Henrique, E. B. da Silva, VII International
Conference on Flow Analysis, Piracicaba-
Brazil, 25-28 August 1997

Silva, H. E . B. da, and Pasquini, C., Dual Beam
Hadamard Spectrophotometer
The Pittsburgh Conference and Exposition on
Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy
New Orleans – Lousiana-USA – 1998

Pasquini, C., Silva, H.E.B. and Guchard, R.,
Determination of water in Ethanol by Near
Infrared Spectroscopy.
9th International Conference on Near-Infrared
Spectroscopy
Verona – Italy – 1999

5.0 – APRESENTAÇÕES ORAIS

Silva, H. E. B da e Pasquini. C.,
Espectrofotômetro Infravermelho Próximo
Com Transformada de Hadamard. No XXXVII
Congresso Brasileiro de Química
Natal-RN

Pasquini, C and , Silva, H. E B, Dual
Beam Hadamard Spectrophotometer
The Pittsburgh Conference and Exposition on
Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy
New Orleans – Louisiana-USA – 1998

6.0 – TRABALHOS PUBLICADOS

Silva, H. E B, da and Pasquini C., Dual
Beam Hadamard Spectrophotometer
Appl. Spectroscop. (submetido)

Pasquini, C., Silva, H.E.B. and Guchard, R.,
Determination of Water in Ethanol by Near
Infrared Spectroscopy.
J, Near infra-red Spectroscopy.
(Aceito)

D. M. Araújo, H. E. B. da Silva, L. B. Zinner, O. A. de Oliveira, Kinetic Study of the coordination compounds. Journal of Alloys and Compounds, Elsevier, 275-277 (1998), 801-805

Melo, D. M. A, Carvalho, W.S, Zinner, L. B, Freitas Melo, M. A, Silva, H. E. B. da e Gouveia Souza, A., Evaluation of the Relative Acid Strength of Copper,
THERMOCHIM ACTA 328:(1-2) 195-199 MAR 22 1999

D. M. Araújo Melo, Z. R. da Silva, J. D. G. Fernandes, C. P. F. Santos, L. B. Zinner, H. E. B. da Silva and A. Gouveia Souza.,
Calorimetric Study of the Reaction Between Lanthanoid Trifluoromethanesulphonates Hexamethyphosphoramidate in Ethanolic Solution,
328(1-2) 183-185 MAR 1999

7.0 BOLSAS RECEBIDAS

7.1.1 Graduação CAPES -PET – Programa Especial de Treinamento (1989.2 – 1992.1)

7.1.2 Pós Graduação CAPES – PICDT – Doutorado (1996.1- 1999.1)

8.0 PRÊMIOS E HONRAS RECEBIDAS

2^o Lugar na V Jornada de Iniciação Científica em Química durante o XXXII Congresso Brasileiro de Química, Realizado no Período de 26 a 30 de Outubro de 1992.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABELAS	ix
ABSTRACT	x
RESUMO	xi
I. INTRODUÇÃO	1
I.1. Princípios Básicos do Infravermelho Próximo	3
I.2. Instrumentação no Infravermelho Próximo	11
I.2.1. Equipamentos Seqüenciais	12
I.2.2. Equipamentos Multicanais	19
I.2.3. Equipamentos Multiplexados	20
I.2.3.1. Espectrofotômetro com Transformada de Fourier	22
I.2.3.2. Espectrofotômetro com Transformada de Hadamard	25
I.2.3.2.1 Código de Multiplexação Hadamard	26
I.2.3.2.2 Planejamento de Pesagens	31
I.2.3.2.3 Matriz de Medidas (Máscara de Hadamard)	35
I.3. Relação Sinal/Ruído	38
I.4. Comparação de Sistemas Hadamard com Sistemas Fourier	41
I.4.1. Relação Sinal/Ruído	41
I.4.2 Resolução	41
I.4.3. Faixa espectral	42
I.4.4 Número de Elementos de Multiplexação	42
I.4.5. Ganho da Luminosidade ou Ganho da Energia Radiante	42
I.5. Revisão Bibliográfica	43
I.6. Objetivos	45
II. CONSTRUÇÃO DE UM ESPECTROFOTÔMETRO NIR COM TRANSFORMADA DE HADAMARD	47
II.1. Construção do Sistema de Multiplexação	48
II.1.1. Planejamento de Pesagens	48
II.1.2. Programa para Desenhar Máscaras de Hadamard Lineares	49
II.1.3. Confecção da Máscara	50

II.1.4. Dispositivo para Movimentação da Máscara de Hadamard.....	51
II.1.4.1. Parte Mecânica.....	51
II.1.4.2. Parte Eletrônica.....	53
II.2. Sistema Óptico de Dispersão.....	60
II.3. Sistema Óptico de Desdispersão.....	64
II.3.1. Sistema de Feixe Único.....	65
II.3.1.1. Arranjo óptico utilizando uma esfera de integração de luz.....	65
II.3.2. Sistema de Feixe Duplo.....	68
II.3.2.1. Arranjo óptico utilizando uma esfera de integração de luz.....	68
II.3.2.2. Uso de Fibras Ópticas.....	71
II.4. Controle e Aquisição de Dados.....	77
III. AVALIAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO CONSTRUÍDO.....	80
III.1. Avaliações Preliminares.....	80
III.2. Calibração do Espectrofotômetro.....	82
III.2.1. Precisão no Comprimento de Onda.....	86
III.3. Precisão nas medidas de Intensidade.....	88
III.3.1. Comparação do Sistema Multiplexado com o Sistema Convencional...	90
III.4. Avaliação do Sistema de Duplo Feixe.....	104
III.5. Resumo das Características do Espectrofotômetro Construído.....	114
IV. METODOLOGIAS ANALÍTICAS DESENVOLVIDAS.....	118
IV.1. Determinação de Água em Etanol Hidratado.....	118
IV.1.1. Parte Experimental.....	118
IV.1.2. Resultados e Discussão.....	120
IV.2. Determinação de Olefinas.....	126
IV.2.1. Parte Experimental.....	126
IV.2.2. Resultados e Discussão.....	129
V. CONCLUSÕES.....	134
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	136
APÊNDICE I.....	142
APÊNDICE II.....	148
APÊNDICE III.....	160

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1. Modelo vibracional entre dois átomos	3
Figura I.2. Curvas de potencial e níveis de energia: oscilador harmônico (azul), oscilador anarmônico (preto), e D_0^* (energia de dissociação) e D_e^* (energia potencial mínima).....	4
Figura I.3. Diagrama em bloco de um instrumento para espectroscopia óptica.....	12
Figura I.4. Desenho esquemático de um equipamento de varredura.....	13
Figura I.5. Diagrama do arranjo óptico de Czerny-Turner.....	13
Figura I.6. Gráfico com o comportamento de Transmitância e Refletância de quatro materiais ópticos. (Pyrex), (Quatzo fundido), (Saphira) e o (Alumínio).....	15
Figura I.7. Espectros de irradiação das lâmpadas de tungstênio.....	15
Figura I.8. Sobreposição de ordens em uma rede de difração.....	17
Figura I.9. Esquema de um AOTF colinear.....	17
Figura I.10. Esquema de AOTF não colinear.....	18
Figura I.11. Esquema de um equipamento multicanal.....	19
Figura I.12. Espectrofotômetro muticanal que utiliza uma rede halográfica côncava e um arranjo linear de CCDs.....	20
Figura I.13. Esquema do Interferômetro de Michelson.....	22
Figura I.14. Espectrofotômetro Hadamard.....	26
Figura I.15. Formação de uma função pela adição de duas ondas senos.....	27
Figura I.16. Formação de uma função pela adição de duas ondas retangulares.....	27
Figura I.17 – Esquema utilizado para gerar a matriz de medida.....	37
Figura I.18. Matriz _(m x n) obtida no processo de ciclização, onde $N=2^n-1$	37
Figura II.1. Tela de entrada.....	50
Figura II.2. Tela de saída.....	50
Figura II.3. Desenho da Máscara.....	50
Figura II.4. Foto da máscara de Hadamard linear construída.....	51
Figura II.5. Dispositivo posicionador da máscara de Hadamard. A, atuador linear B, máscara de Hadamard	52

Figura II.6. Foto do dispositivo posicionador da máscara de Hadamard.....	53
Figura II.7. Desenho do motor de passo utilizado na movimentação máscara.....	53
Figura II.8. Desenho da chave óptica utilizada.....	54
Figura II.9. Esquema do circuito eletrônico da chave óptica utilizada para posicionar a máscara.....	55
Figura II.10. Seqüência de pulsos utilizados para acionar o atuador linear.....	56
Figura II.11. Circuito desenvolvido utilizando o CI SAA1027 para a movimentação do atuador linear.....	57
Figura II.12. Novo circuito para movimentação do motor de passo baseado nos transistores TIP 116.....	58
Figura II.13. Arranjo óptico de Czemy-Turner utilizado no espectrofotômetro construído.....	61
Figura II.14. Esquema da parte óptica do equipamento construído.....	62
Figura II.15a. Vista lateral do sistema óptico de dispersão do espectrofotômetro construído.....	63
Figura II.15b. Vista superior do sistema de dispersão do espectrofotômetro construído.....	64
Figura II.16. Arranjo para medida de Refletância utilizando a esfera de integração de luz.....	67
Figura II.17. Sistema que foi montado para medida de refletância utilizando a esfera de integração de luz.....	67
Figura II.18. Sistema que foi montado para medida de refletância utilizando a esfera de integração.de luz.....	68
Figura II.19. Arranjo para medidas de transmitância no modo de feixe duplo empregando uma esfera de integração de luz.....	69
Figura II.20. Arranjo óptico para medida de transmitância ou absorbância em sistema duplo feixe empregando uma esfera de integração de luz.....	70
Figura II.21. Transmissão de luz em Fibras ópticas.....	71
Figura II.22. Espectro de transmitância da fibra utilizando como fonte uma lâmpada de tungstênio. (Espectro digitalizado do catálogo do fabricante, Oriel)	72
Figura II.23. Fibras ópticas.....	73

Figura II.24. Suporte para cubeta.....	73
Figura II.25. Arranjo utilizado para medidas de transmitância, empregando cabo fibra óptica bifurcado na coleta de luz multiplexada.....	73
Figura II.26. Espectro de emissão da lâmpada de tungstênio utilizando a fibra bifurcada.....	74
Figura II.27. Espectro de transmitância da fibra de núcleo líquido (Lumatec) utilizando como fonte uma lâmpada de tungstênio (Espectro digitalizado do catálogo do fabricante).....	75
Figura II.28. Fibras de núcleo líquido.....	75
Figura II.29. detalhe da fibra de núcleo líquido (Lumatec).....	75
Figura II.30. Esquema com o posicionamento do divisor de feixes.....	76
Figura II.31. Detalhe de posicionamento do divisor de feixes.....	76
Figura II.32. Espectros de emissão da lâmpada de tungstênio utilizando o sistema com fibras ópticas de núcleo líquido e um divisor de feixes.....	77
Figura II.33. Módulo de aquisição de dados.....	78
Figura II.34. Módulo de Controle e Aquisição de Dados.....	79
Figura III.1. Gráfico com o tempo necessário para a leitura dos dados e seu efeito em um pico de emissão de Hg^0	81
Figura III.2. Espectro de Emissão da lâmpada de Hg^0 . Espectro digitalizado do catálogo da Oriel.....	83
Figura III.3. Espectro de Emissão da Lâmpada de Vapor de Mercúrio obtido no espectrofotômetro Hadamard construído.....	84
Figura III.4. Curva que correlaciona os picos de emissão com o elemento da máscara.....	85
Figura III.5. Espectro de emissão de Hg^0 obtido com a mudança no ângulo da rede.....	85
Figura III.6. Curva de calibração para o segundo posicionamento da rede.....	86
Figura III.7. Conjunto com derivadas do sinal e a região utilizada no cálculo da precisão no comprimento de onda.....	87
Figura III.8. Conjunto com 10 espectros obtidos para verificar a precisão na intensidade do sinal.....	89

Figura III.8a. Esquema mostrando como é realizada a multiplexação do sinal espectrofotométrico.....	90
Figura III.9. Espectro de emissão simulado.....	92
Figura III.10. Encodegrama que mostra o sinal multiplexado.....	93
Figura III.11. Espectro simulado de uma fonte contínua.....	94
Figura III.12. Ruído aleatório	94
Figura III.13. Sinal + Ruído aleatório.....	94
Figura III.14. Espectro obtido num equipamento convencional, e aplicado-se o código de multiplexação Hadamard.....	95
Figura III.15. Comparação entre vários espectros obtidos com o equipamento que utiliza a transformada de Hadamard e no modo convencional.....	96
Figura III.16. Espectro de emissão da lâmpada de mercúrio na configuração de um espectrofotômetro convencional	97
Figura III.17. Espectro de emissão utilizando o espectrofotômetro Hadamard.....	97
Figura III.18. Espectros adquiridos no espectrofotômetro Hadamard Construído.....	98
Figura III.19. Espectros adquiridos no equipamento Cary 5G da Varian.....	99
Figura III.20. Espectros adquiridos no equipamento Bomem DA8.....	99
Figura III.21. Espectros da substância hexano obtidos nos espectrofotômetros comerciais e no espectrofotômetro desenvolvido.....	100
Figura III.22a. Espectros da substância isoctanol obtidos nos espectrofotômetros comerciais e no espectrofotômetro desenvolvido.....	101
Figura III.22b. Espectro de absorção do isoctanol com os valores médio e desvio obtidos no equipamento construído para os picos de absorbância apresentados por esta substância.....	101
Figura III.23. Espectros de absorção do hexano adquiridos no equipamento construído e no equipamento comercial DA8 Bomem.....	102
Figura III.24. Espectro de refletância do óxido de disprósio digitalizado do catálogo do fabricante.....	103
Figura III.25. Espectro de refletância do óxido de disprósio obtido no espectrofotômetro Hadamard construído.....	103
Figura III.26. Espectros de transmitância simulados da fonte,a; fonte + absorção,b;	

e absorvância, c.....	105
Figura III.27. Espectro simulando um “drift” de 0 a 10 % no espectrofotômetro convencional.....	106
Figura III.28. Espectro simulado de absorção em um sinal que está sujeito a um drift de 0 a 10 % em um equipamento simples canal convencional.....	107
Figura III.29 Espectro obtido simulando-se um “drift” de 0 a 10 % no espectrofotômetro que utiliza multiplexação Hadamard.....	107
Figura III.30. Espectro simulado de absorção em um sinal sujeito a um drift de 10 % em um equipamento duplo canal que utiliza o código de multiplexação Hadamard.....	108
Figura III.31. Espectro de Emissão da lâmpada de vapor de Mercúrio.....	109
Figura III.32. Espectro de emissão da lâmpada de tungstênio.....	110
Figura III.33. Gráfico de -log da razão entre as intensidades dos dois canais.....	111
Figura III.34. Gráfico do desvio entre os valores de absorção mostrados na Figura III.33.....	111
Figura III.35. Gráfico de -log da razão entre os dois canais para sinais de emissão de uma lâmpada de filamento de tungstênio de 100 W.....	112
Figura III.36. Sinal do canal da referência e da amostra de etanol obtido no espectrofotômetro Hadamard duplo feixe.....	112
Figura III.37. Espectro de absorção do etanol obtido no espectrofotômetro Hadamard duplo feixe construído.....	113
Figura III.38. Sinal do canal da referência e da amostra.....	113
Figura III.38a. Espectro do hexano obtido no espectrofotômetro Hadamard construído.....	114
Figura III.39. Espectros de absorção em relação a linha base para os sistemas de canal duplo e canal único.....	116
Figura III.39a. Gráfico com o sinal multiplexado de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio.....	117
Figura III.39b. Gráfico de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio após a utilização da transformada de Hadamard.....	177
Figura IV.1 Espectros NIR de várias soluções de etanol/água utilizando uma	

cubeta de quartzo com 2,0 mm de caminho óptico.....	120
Figura IV.2. Variância residual de validação.....	121
Figura IV.2. Gráfico com os valores de scores (x 99,1 %, y 100,0 %)......	121
Figura IV.3. Gráfico com os valores de loadings (x 99,1 %, y 100,0 %)......	122
Figura IV.5. Gráfico com os valores dos coeficientes de regressão.....	122
Figura IV.6. Curva de correlação do modelo multivariado.....	123
Figura IV.7. Curva de correlação para validação do modelo multivariado.....	123
Figura IV.8. Valor do RMSEC para 8 componentes principais.....	125
Figura IV.9. Valor do RMSEP para 8 componentes principais.....	125
Figura IV.10. Espectros de absorção das amostras de parafinas C10-C13, obtidos no espectrofotômetro Hadamard Construído.....	128
Figura IV.11. Detalhe da região que foi utilizada no desenvolvimento do modelo utilizando calibração multivariada.....	128
Figura IV.11. Gráfico com valores de variância residual de validação.....	129
Figura IV.12. Gráfico com os coeficientes de regressão para o modelo.....	129
Figura IV.13. Curva de correlação do modelo multivariado empregando três componentes principais.....	130
Figura IV.14. Curva de correlação do modelo multivariado empregando seis componentes principais.....	130
Figura IV.15. Curva de correlação do modelo multivariado empregando sete componentes principais.....	131
Figura IV.16. Gráfico com os valores de RMSEP e RMSEC.....	132

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.1. Valor teórico para o aumento do sinal/ruído de acordo com o tipo de ruído que predomina em determinada faixa do espectro.....	39
Tabela III.1. Condições de operação do equipamento construído.....	82
Tabela III.2 <i>Posição dos picos em Comprimento de Onda</i>	83
Tabela III.3. Precisão em relação ao comprimento de onda de três picos do espectro de emissão da lâmpada de vapor de Hg ⁰	87
Tabela III.4. Valores de pico de intensidade de emissão e desvio padrão obtido nas 10 medidas.....	89
Tabela III.5. Multiplexação do sinal.....	92
Tabela III.6. Valores de sinais desmultiplexados.	93
Tabela III.7 Características do espectrofotômetro construído no modo simples feixe e no modo duplo feixe usando o detector de GaAs.....	115
Tabela IV.1 Massa do etanol e da água utilizada no preparo das soluções para o desenvolvimento da metodologia analítica.....	119
Tabela IV.2. Resultados obtidos para a Calibração.....	124
Tabela IV.3. Resultado previsto para a validação do modelo com 1. componente principal.....	124
Tabela IV.4. Olefinas totais analisadas pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....	127
Tabela IV.5. Modelo com 3 componentes principais.....	131
Tabela IV.6 .Modelo com 6 componentes principais.....	132

ABSTRACT

Title: Development of a Near Infrared Hadamard Transform Spectrophotometer.

Author: Henrique Eduardo Bezerra da Silva

Adviser: Prof. Dr. Celio Pasquini

A near infrared spectrophotometer based on Hadamard multiplexed measurements has been developed. The instrument can operate in the range 800 to 1756 nm or 1756 to 2712 nm depending on the dispersion grating position. The spectrophotometer employs a linear mask with 255 elements. Each element is 0.250 mm wide and 4.0 mm height. The spectral measurement can be obtained in a double beam configuration allowing for drift correction of the light source. A spectra can be obtained in a minimum time interval of 8 s and its signal-to-noise ratio is equivalent to that obtained for 127 scans in a conventional instrument. A mechanical light chopper was employed for multiplexed signal modulation and a lock-in amplifier was used for signal recovering. The spectrophotometer can be controlled through a GPIB interface, by using an Advantech board PCI-812-PC or by a serial RS-232C standard interface. The control, data acquisition and data processing program has been written in Visual Basic 3.0. Data can refer to absorbance, transmittance or reflectance measurements. The instrument was employed in the development of analytical methodologies aiming the determination of water in hydrated ethanol and total olefins in parafins C10-C13. The water content of ethanol can be achieved by employing a PLS model that requires only one principal component to describe 99.99% of the data variance. The standard error of prediction (SEP) was 0.01%. The results allow to predict that the near infrared methodology can replace the densitometry and can be used for in-line monitoring of water content in ethanol. The results for total olefins were also good with a estimate of the standard error of prediction equal to 0.05%.

RESUMO

Título: Desenvolvimento de um Espectrofotômetro no Infravermelho Próximo com Transformada de Hadamard.

Autor: Henrique Eduardo Bezerra da Silva

Orientador: Prof. Dr. Celio Pasquini

Foi desenvolvido um espectrofotômetro infravermelho próximo que utiliza a técnica de multiplexação Hadamard. O espectrofotômetro pode operar na faixa de 800 nm a 1756 nm ou 1756 nm a 2712 nm, dependendo do posicionamento da rede de difração. O instrumento construído utiliza uma máscara linear com 255 elementos onde cada elemento possui uma dimensão de 0,250 mm de largura por 4,0 mm de altura. As medidas espectrais podem ser obtidas em um sistema de feixe duplo possibilitando a correção da flutuação da fonte de luz. Os espectros podem ser adquiridos no tempo mínimo de 8s e equivalem, em termos de razão sinal ruído, a obtenção de 127 espectros simultâneos. Um interruptor de luz mecânico é utilizado para modular o sinal multiplexado e um amplificador síncrono para a reconstrução deste sinal. O controle do espectrofotômetro pode ser realizado de várias maneiras: utilizando uma placa GPIB, utilizando uma placa de aquisição de dados Advantech PCI-812-PC ou por meio da interface serial RS-232C. O sistema utiliza um programa desenvolvido em visual Basic 3.0 para obtenção, processamento e armazenagem dos dados de transmitância, absorbância ou refletância. O sistema foi utilizado no desenvolvimento de metodologias analíticas como a determinação de água em etanol e determinação de olefinas totais em parafinas C10-C13. Para o caso da determinação de água em etanol, utilizando mínimos quadrados parciais (PLS), o modelo empregado requer apenas 1 componente principal para explicar 99,99 % da variância presente nos dados espectrais. Com base nos resultados obtidos estimou-se o erro padrão de previsão (SEP) como sendo 0,01 % (m/m). Este erro permite afirmar que a metodologia desenvolvida pode fornecer rapidamente o teor de água em etanol apresentando-se como alternativa à densitometria e permitindo a

monitoração em linha de etanol. Bons resultados foram obtidos também para a determinação de olefinas, em parafinas C10-C13 com SEP estimado de 0,05%.

I. INTRODUÇÃO

Em 1983 o professor David Wetzel escreveu um artigo^[1] para a "Analytical Chemistry" em que relata que, na sua opinião, a técnica de análise no Infravermelho Próximo (NIR¹) encontrava-se adormecida. Algum tempo, 14 anos aproximadamente, foi necessário para que o comitê internacional sobre espectroscopia no infravermelho próximo (ICNIRS) se referisse a este artigo, dizendo que este foi o tempo necessário para um "gigante acordar"^[2]. Esta técnica não somente "acordou" como se tornou uma das mais promissoras no campo das técnicas não destrutivas, sendo aplicada à amostras dos mais variados tipos, desde polímeros, produtos agrícolas em geral e na indústria de fármacos^[3]. O avanço nesta área foi tal que justificou, há poucos anos atrás, o início da edição de um periódico, o "Journal of Near-Infrared Spectroscopy", dedicado exclusivamente aos trabalhos desenvolvidos empregando esta região espectral. Os fatores fundamentais que fizeram com que a espectroscopia NIR assumisse a posição em que se encontra foi o seu caráter universal, razão pela qual a mesma pode ser aplicada tanto para análises quantitativas como qualitativas de substâncias orgânicas, e um avanço significativo na área de novos materiais, a qual proporcionou o surgimento de novos detectores com baixo nível de ruído como aqueles baseados em GaAs ou InGaAs. O desenvolvimento de fibras ópticas especiais, com baixo índice de OH, permite que as análises possam ser realizadas "on-line" e "in-line", o que é vital para as indústrias modernas^[4].

O surgimento de microcomputadores cada vez mais velozes fez com que a aquisição e tratamento de dados fossem executados com uma maior facilidade e rapidez, possibilitando o uso de ferramentas estatísticas mais complexas como o PCA², PCR³ e PLS⁴, entre outros.

Por mais promissora que possa parecer, a espectroscopia NIR não tem atraído a atenção dos químicos analíticos brasileiros, uma vez que a nossa

¹ "Near Infra-red".

² "Principal Component Analysis"

³ "Principal Component Regression"

⁴ "Partial Least Square"

contribuição ao desenvolvimento de metodologias analíticas e instrumentação nesta área é praticamente inexistente. Aliado a isto, observa-se uma grande ausência de publicações de metodologias analíticas que envolvam o uso de equipamentos utilizando o código de multiplexação Hadamard. Estas foram as principais razões para o desenvolvimento deste trabalho.

A região Infravermelho Próximo, definida pela IUPAC^[2], se estende de 780 – 2500 nm (12.800 – 4.000 cm^{-1}). Frederick Wiliam Herschel descobriu esta região espectral em meados de 1800 por meio de um experimento muito simples^[5]. Herschel observou que um termômetro de vidro registrava um aumento de temperatura quando foi colocado na região da luz dispersa situada acima do visível. O aumento na temperatura é devido a radiação na região do infravermelho próximo atravessar o vidro. Nesta região a ocorrência de transições eletrônicas é praticamente inexistente. As ocorrências espectrais observadas nesta região se devem quase que na totalidade às bandas de absorção devido a “overtones” de transições fundamentais que ocorrem no infravermelho médio e a combinações de transições que ocorrem, também naquela região espectral.

As transições espectrais nesta região são, portanto, devidas à transições energéticas quantizadas sofridas pela molécula de um dado composto químico, relacionadas ao deslocamento dos átomos ligados (principalmente aquelas referentes às ligações C-H, N-H e O-H, que por serem de alta energia e envolverem átomos com diferença de massa relativamente alta).

Bandas de absorção na região NIR são, portanto, “overtones” ou combinação das bandas fundamentais. Os grupos químicos que contêm as ligações C-H (metil, metileno, metoxi, carbonila, aromático), O-H e N-H (amidas primárias, amidas secundárias, aminas primárias, aminas ternárias e sais de aminas) são os que apresentam ocorrências espectrais utilizadas no desenvolvimento de metodologias analíticas^[6-7].

As ocorrências espectrais na região NIR são caracterizadas por apresentarem intensidades fracas, cerca de 100 a 1000 vezes inferiores àquelas observadas no infravermelho médio e distante. No entanto, estas ocorrências são

mais susceptíveis ao ambiente dos átomos participantes da ligação química responsáveis pela transição.

As principais vantagens oferecidas pela espectroscopia NIR aplicada à Química Analítica são: a sua velocidade, a sua simplicidade na preparação da amostra e a sua natureza não destrutiva.

1.1. Princípios Básicos do Infravermelho Próximo

O modelo clássico (Figura 1.1) mais simples para o estudo das vibrações de uma molécula é o de massas pontuais (correspondentes aos núcleos atômicos) ligados por molas com massas desprezíveis (correspondendo às ligações químicas).

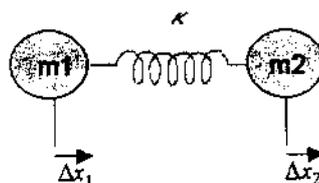


Figura 1.1. Modelo vibracional entre dois átomos.

Consideremos o modelo (Figura 1.1) constituído por duas massas pontuais m_1 e m_2 ligadas por uma mola de constante de força κ . Interessa-nos o pequeno deslocamento dos núcleos durante a vibração, melhor descrito pelas coordenadas cartesianas de deslocamento (coordenada cartesiana com o movimento $(\Delta x, \Delta y, \Delta z)$). Outra maneira de resolver o problema vibracional seria utilizar as coordenadas internas, definidas como a variação da distância de ligação química e do ângulo entre a ligação (ângulo de valência), bastante conveniente para o estudo das vibrações moleculares. Podemos definir de acordo com a (Figura 1.1) as coordenadas internas, Δr , da ligação entre os átomos 1 e 2 como sendo:

$$\Delta r = \Delta(x_2 - x_1) = \Delta x_2 - \Delta x_1 \quad (1)$$

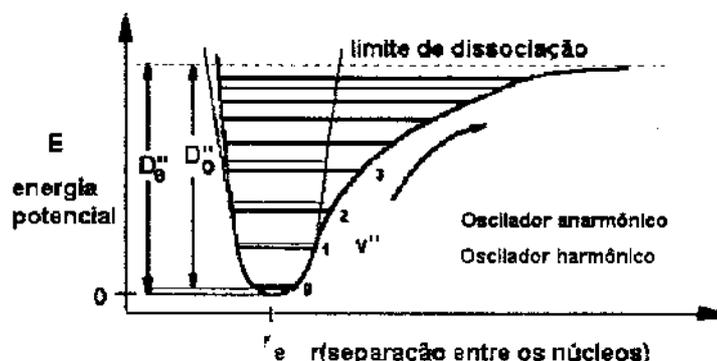


Figura I.2. Curvas de potencial e níveis de energia: oscilador harmônico (azul), oscilador anarmônico (preto), e D_0'' (energia de dissociação) e D_e'' (energia potencial mínima).

Um outro nome para o modelo de dipolo é o de oscilador harmônico. A Figura I.2 mostra o gráfico da variação da energia potencial em um oscilador harmônico e no oscilador anarmônico. O comportamento da energia potencial em um oscilador harmônico é regido de acordo com a equação (2):

$$V = \frac{1}{2} \kappa (r - r_e)^2 = \frac{1}{2} \kappa x^2 \quad (2)$$

onde κ é uma constante, r a distância internuclear, r_e a distância de equilíbrio e $x = (r - r_e)$ é o deslocamento em relação ao equilíbrio. O gráfico da energia potencial em um oscilador harmônico tem comportamento simétrico em relação à posição r_e e comporta-se como uma parábola. A frequência com a qual o dipolo (oscilador harmônico ideal) vibra (estiramento ou deformação angular), depende da força de ligação e das massas dos átomos que estão ligados. Quando o oscilador harmônico vibra, a energia da molécula varia continuamente de cinética para potencial e de potencial à cinética. A energia total da ligação é proporcional à frequência de vibração. A lei de Hooke (em nosso caso refere-se às propriedades de elasticidade do oscilador harmônico) é aplicada para ilustrar o comportamento

de dois átomos quando estão ligados por uma mola ideal. A frequência natural de vibração para esta ligação (duas massas conectadas por uma mola) é dada por uma relação bem conhecida de acordo com a equação(3) e (4):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad (3)$$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (4)$$

onde μ é a massa nuclear reduzida e κ , é a constante de força para a ligação entre os dois átomos.

O tratado da mecânica quântica sobre o modelo simples do oscilador harmônico, mostra que o nível de energia vibracional entre dois átomos em uma molécula é quantizado. A energia vibracional da molécula é separada em quantas de um nível para outro. Esta energia vibracional é representada pela equação (5):

$$E_{\text{vib}} = h\nu\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (5)$$

onde ν é o número quântico vibracional que pode assumir apenas valores inteiros (como 0, 1, 2, 3,...), ν é a frequência e h é a constante de Planck.

Os níveis de energia podem ser expressos em unidades de número de onda (cm^{-1}) de acordo com a equação (6):

$$G(\nu)(\text{cm}^{-1}) = E_{\text{vib}} / hc = \bar{\nu}\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (6)$$

onde $\bar{\nu}$ é o número de onda de transição vibracional e c é a velocidade da luz no vácuo.

Classicamente, a absorção (ou emissão) de radiação por um sistema é devida à variação periódica de seu momento dipolo elétrico, sendo a radiação eletromagnética absorvida (ou emitida) idêntica à da oscilação do dipolo. Assim, desde que o momento dipolo elétrico ϵ , ou uma das três componentes (coordenadas cartesianas na posição de equilíbrio) possa oscilar com a frequência da radiação incidente, a molécula absorverá a radiação.

O momento dipolo elétrico pode ser expresso em uma série de Taylor, para cada uma das componentes ϵ_x, ϵ_y e ϵ_z , ou na sua forma condensada:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \left(\frac{d\varepsilon}{dx} \right)_0 x + \dots \quad (7)$$

onde ε_0 é o vetor do momento dipolo permanente e a derivada é considerada na posição em equilíbrio. Para pequenos deslocamentos, em relação a esta posição, podemos desprezar os termos de ordem mais alta. A absorção no infravermelho implica $\left(\frac{d\varepsilon}{dx} \right)_0 \neq 0$ pelo menos para uma das componentes $\varepsilon_x, \varepsilon_y$ ou ε_z .

Quando uma molécula absorve a radiação infravermelho, algumas de suas ligações vibram de acordo com a quantidade da energia absorvida. Os níveis de energia vibracional estão demonstrados na Figura 1.2 como linhas horizontais. Na mecânica quântica, a transição entre dois estados, caracterizados pelas funções de onda é descrita pelo momento de transição de dipolo.:

$$P_{v \rightarrow v'} = \int \psi_{v'}^* \varepsilon \psi_v d\tau \quad (8)$$

onde ψ_v e $\psi_{v'}$ são as funções de onda dos estados v' e v (o * indica o complexo conjugado $\psi_{v'}$) e ε , o momento dipolo elétrico.

O momento de transição pode ser calculado com a substituição de uma função de onda adequada e do seu momento dipolo (Equação 7) na (Equação 8). A transição só será permitida para um momento de transição de dipolo diferente de zero. Isto só ocorre se a vibração é acompanhada de uma variação no momento dipolo, o que implica que entre as moléculas diatômicas, apenas as que são heteronucleares é que poderão exibir um espectro de transição no infravermelho. Na mecânica quântica, quando se utiliza o modelo do oscilador harmônico, há uma restrição segundo a qual o número quântico vibracional só poderá variar de uma unidade. Assim, as transições entre mais de um nível de energia são proibidas pela mecânica quântica para um oscilador harmônico. Portanto, as transições só serão permitidas se, e somente se:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dx} \right)_0 \neq 0 \text{ e } \Delta v = \pm 1 \quad (9)$$

De acordo com a distribuição de Boltzmann, uma maior quantidade de moléculas existe no estado fundamental a baixas temperaturas, ou seja, $v=0$ e

conseqüentemente, as transições permitidas $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$, chamadas de transições fundamentais, dominam as transições que ocorrem na região do infravermelho.

Outras transições permitidas, como $\nu = 1 \rightarrow \nu = 2$, $\nu = 2 \rightarrow \nu = 3, \dots$, originadas de níveis vibracionais excitados, ou seja, ($\nu \neq 0$), são bandas de intensidade mais fracas que as bandas que ocorrem no estado fundamental e são conhecidas como bandas quentes ("hot bands"). Esta designação é devido ao fato do aumento da temperatura provocar um aumento no nível populacional (uma maior quantidade de moléculas no estado vibracional excitado). Para o modelo do oscilador harmônico, as transições do tipo "hot bands" possuem a mesma freqüência de uma transição fundamental.

Entretanto, observações experimentais dão evidências de que as moléculas não se comportam como osciladores harmônicos ideais. Primeiro, as "hot bands" não têm exatamente a mesma freqüência, como as das bandas fundamentais, e isto fica evidenciado no fato de que os níveis de energia vibracional não estão igualmente espaçados. Segundo, transições de "overtones" como $\nu = 0 \rightarrow \nu = 2, 3, 4, \dots$, são permitidas.

O conceito de um oscilador anarmônico é mais realístico para cálculo das freqüências que envolvem harmônicos ($\Delta\nu > 1$). Estes níveis energéticos que envolvem "overtones" não são encontrados como produtos de múltiplos de números inteiros, como nas transições fundamentais. A expressão que define a relação entre o número de onda (para uma dada ligação) e a sua energia vibracional é dada pela equação de Schrödinger, de acordo com a seguinte relação:

$$\bar{\nu} = \left(\frac{E_{\text{vib}}}{hc} \right) = \bar{\nu}_1 \nu - x_1 \bar{\nu}_1 (\nu + \nu^2) \quad (10)$$

onde x_1 é a constante de anarmonicidade, h é a constante de Planck, $\bar{\nu}_1$ é o valor em número de onda e ν é o número quântico vibracional.

A constante de anarmonicidade, em geral, é maior para vibrações que envolvem átomos leves, onde a amplitude de vibração é maior e é menor para vibrações que envolvem átomos pesados.

O segundo efeito, chamado de anarmonicidade elétrica, é responsável pelo surgimento no espectro de infravermelho de bandas de “overtone” correspondentes às transições entre níveis energéticos que diferem de duas ou três unidades para o nível quântico vibracional ($\Delta v = +2, +3, \dots$). De acordo com a Equação (11), para o aparecimento do primeiro harmônico é suficiente considerar apenas até o termo quadrático. Para a segundo “overtone” é necessário considerar o termo cúbico:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)_0 x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\varepsilon}{dx^2}\right)_0 x^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3\varepsilon}{dx^3}\right)_0 x^3 + \dots \quad (11)$$

para “overtone” de ordens superiores será necessário considerar derivadas de maior ordem, no desenvolvimento da série. Uma equação empírica conhecida como Função de Morse, que é descrita pela Equação (12), é utilizada para descrever a função do potencial anarmônico.

$$V(x) = D_e(1 - e^{-\beta x})^2 \quad (12)$$

onde β é uma constante e D_e é a energia de dissociação medida a partir do ponto de equilíbrio (Figura 2), ou seja, a posição de mínimo da curva potencial. Em termos de energia potencial, D_e é dado por:

$$D_e = \frac{\bar{v}^2}{4x_e \nu} \quad (13)$$

Um cálculo da posição da banda usando a Equação (10) concorda mais com os valores experimentais do que os cálculos realizados utilizando o oscilador harmônico ideal Equação (6). Por meio de uma regra empírica^[6], o primeiro “overtone” para uma transição fundamental pode ser calculado com 1% a 5% de deslocamento devido à anarmonicidade. Este cálculo pode ser realizado de acordo com a equação (14).

$$\lambda = \left(\frac{\lambda_1}{\kappa} + \frac{\lambda_1}{\kappa}(0,01, \dots, 0,05)\right) \quad (14)$$

Onde λ_1 é o valor do comprimento de onda da posição em que ocorre a transição fundamental e κ é constante de força de ligação entre os átomos, segundo o

modelo do oscilador harmônico. A conversão entre número de onda e comprimento de onda é dada pela relação a seguir

$$\lambda = \frac{10^7}{\bar{\nu}} \quad (15)$$

Assim, o primeiro "overtone" para uma transição fundamental que ocorra a 2632 cm^{-1} (3800 nm); e que envolva uma ligação simples poderá ocorrer entre 1938 nm e 2090 nm.

O espectro infravermelho é composto por vários tipos de transições, entre as quais poderemos citar: as bandas correspondentes aos "overtones", bandas de combinações (acoplamentos vibracionais de primeira e segunda ordem (ressonância de Fermi^[8]), ressonância de segunda ordem (ressonância de Darling-Dennison^[8], e as interações Coriolis^[8]).

O acoplamento ocorre quando as oscilações ou vibrações moleculares de dois ou mais modos interagem entre si, ocasionando uma separação entre os estados de energia vibracional^[9]. Os acoplamentos podem ser divididos basicamente em dois tipos: acoplamento de primeira ordem e acoplamento de segunda ordem (ressonância de Fermi).

O acoplamento de primeira ordem, como o próprio nome indica, envolve apenas as energias vibracionais que ocorrem no estado fundamental. Já no acoplamento de segunda ordem, um dos níveis energéticos vibracionais envolvido é de um "overtone" ou de uma soma de tons. No acoplamento de primeira ordem podemos citar os acoplamentos que envolvem o modo de vibração de estiramento das ligações: duplas acopladas ($X=Y=Z$, ex: $C=C=N$), de ligações do tipo XY_2 (ex: $-CH_2$ e H_2O), de ligações do tipo XY_3 (ex: $-CH_3$), modos de deformações do grupo XY_3 (ex: $-CH_3$, $-CCl_3$), e deformação angular no plano de amidas secundárias ($R-CO-NH-R'$).

A ressonância de Fermi é uma interação ou acoplamento entre dois níveis de energia vibracional e resulta na separação destes estados. Um destes estados de energia tem que pertencer a um "overtone" ou a uma soma de tons. Um "overtone" é um caso especial de soma de tons, onde as freqüências somadas são idênticas. Na soma de tons em geral as freqüências não são idênticas e pode

ocorrer uma variação entre os estados de energia envolvidos. Há três condições básicas para que ocorra a ressonância de Fermi: 1) As frequências de ordem zero devem ser próximas (tipicamente com 30 cm^{-1} de diferença), 2) A frequência fundamental e o "overtone" ou a soma de tons devem ter a mesma simetria e 3) deve haver um mecanismo apropriado para as interações das vibrações^[9]. As vibrações não podem ser separadas (ou localizadas) em partes diferentes na molécula. As vibrações devem ser mecanicamente interativas para que as suas vibrações afetem umas as outras. A ressonância de Fermi pode provocar o deslocamento das bandas, aumento na intensidade dos "overtones" e o surgimento de bandas duplas onde é esperado apenas uma única banda.

A ressonância de Darling-Dannison provém da interação dos níveis (fundamental - fundamental ou fundamental - combinação). Os "overtones" e as bandas de combinação, constituem o "coração" da espectroscopia NIR e o seu grau de armonicidade (frequência, intensidade) é o que determina as propriedades do espectro NIR. As bandas com alta armonicidade são aquelas em que está presente o átomos de hidrogênio, ou seja, átomos leves. Estas bandas vibram com alta energia e com grande amplitude onde o modo de vibração de estiramento é o que tem uma maior intensidade. Para tratamentos qualitativos e quantitativos, o espectro na região do infravermelho próximo precisa ser interpretado de maneira análoga ao infravermelho médio.

A caracterização da região espectral do infravermelho próximo e a sua aplicação analítica já foram discutidas em vários artigos de revisão^[10-12]. Uma tabela, estabelecida por Goddu e Delker, mostra uma maior correlação entre espectro-estrutura^[13]. Recentemente, a espectroscopia em duas dimensões tem sido usada para correlacionar ocorrências espectrais do infravermelho próximo com aquelas do infravermelho médio. Esta técnica permite encontrar a correlação entre os "overtones" e as bandas de combinação que ocorrem na região NIR com as bandas fundamentais e é também utilizada para validar algumas hipóteses por aproximações estatísticas usadas na espectroscopia NIR^[13].

O espectro NIR contém informações relacionadas com a diferença entre as forças de ligações químicas, espécies químicas presentes, eletronegatividade e a

ligação de hidrogênio. Para amostras sólidas ocorre uma sobreposição sobre informações de espalhamento, refletância difusa, refletância especular, índice de refração, e polarização da luz refletida.

A luz pode interagir com a amostra por meio de reflexão, refração, absorção, espalhamento, difração, e transmissão e uma perda no sinal pode ocorrer por refletância especular, espalhamento interno, e uma completa absorção. Outros artefatos como coloração de amostras podem contribuir para o aumento de um "offset" ou erros acumulativos. Outros fatores^[14] que podem influenciar as medidas são o tamanho das partículas e a temperatura.

1.2. Instrumentação no Infravermelho Próximo

A teoria sobre a espectroscopia no infravermelho data de aproximadamente 160 anos atrás, mas o primeiro equipamento fabricado por encomenda para uma indústria foi desenvolvido em meados de 1930. Na Segunda Guerra mundial, ferramentas analíticas que utilizavam a região do infravermelho foram bastantes incentivadas e uma atenção especial foi dada às áreas que trabalhavam com petróleo e borrachas. Em meados de 1940, o primeiro equipamento comercial de feixe único foi disponibilizado e com isso ocorreu um crescimento significativo nesta área. Em 1947 foi desenvolvido um equipamento que opera no modo de duplo feixe.

Inicialmente, os espectroscopistas evitavam a região do infravermelho próximo, referindo-se a esta região de harmônicos como sendo de pouca importância. Com o desenvolvimento de novas técnicas que permitiram a fabricação de detectores mais sensíveis, inicialmente o detector de PbS, renasceu o interesse em relação à região do infravermelho próximo e esta técnica foi acoplada aos instrumentos UV-VIS. Em 1950, as indústrias como a Kodak, ICI e Shell, entre outras, demonstraram interesse por pesquisas nesta região e em 1954, Keye publicou uma revisão com cerca de 160 referências^[15] sobre trabalhos na região do infravermelho próximo. Em 1954 surgiu um espectrofotômetro com um detector fotovoltaico (Cary 14) e metodologias qualitativas puderam ser

região do infravermelho próximo. Em 1954 surgiu um espectrofotômetro com um detector fotovoltaico (Cary 14) e metodologias qualitativas puderam ser desenvolvidas, fazendo com que houvesse o reconhecimento do potencial analítico desta região.

Um espectrofotômetro pode ser definido como sendo um dispositivo que provê e armazena um espectro (intensidade ou amplitude da absorção ou emissão de energia em função de uma energia incidente ou emitida, frequência ou comprimento de onda).

Um espectrofotômetro contém basicamente os cinco componentes mostrados na Figura I.3, que inclui: 1) uma fonte de radiação estável, 2) um recipiente transparente para colocar a amostra, 3) um dispositivo que seleciona a radiação na faixa de interesse, 4) um detector de radiação que converte a energia luminosa em energia elétrica e 5) um processador e registrador do sinal.



Figura I.3. Diagrama em bloco de um instrumento para espectroscopia óptica.

1.2.1. Equipamentos Seqüenciais

Os instrumentos para espectroscopia infravermelho próximo, podem ser divididos em três grupos principais: o grupo dos equipamentos seqüenciais, o grupo dos equipamentos multicanais e o grupo dos equipamentos multiplexados. O equipamento de varredura é esquematizado na Figura I.4.

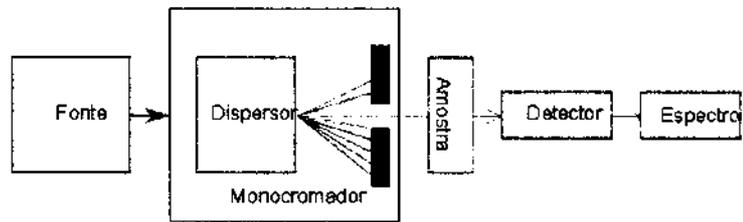


Figura I.4. Desenho esquemático de um equipamento de varredura.

O equipamento seqüencial ou de varredura (Figura I.4) é composto por um único detector e uma fonte de radiação (que pode ser monocromática ou policromática). O equipamento que utiliza uma fonte policromática necessita da utilização de um sistema para dispersar a luz em vários comprimentos de onda (um prisma ou rede de difração). Um conjunto formado pela fenda de entrada, espelhos colimadores, rede de difração ou prisma e fenda de saída, é denominado sistema monocromador. A Figura I.5, mostra um esquema de um monocromador Czerny-Turner simétrico

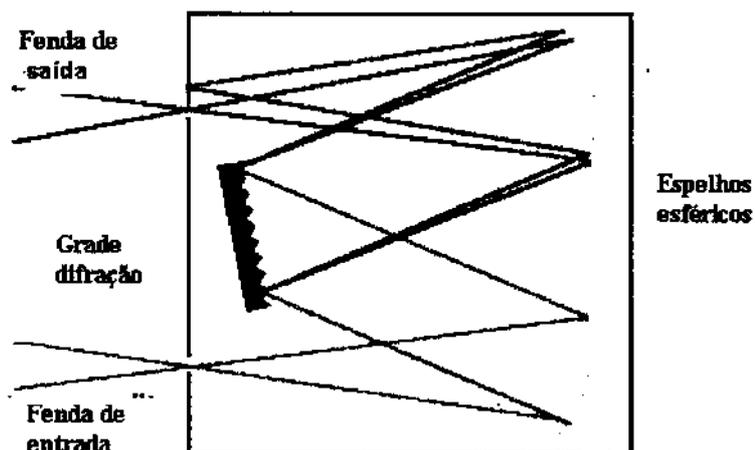


Figura I.5. Diagrama do arranjo óptico de Czerny-Turner.

O princípio de operação deste equipamento baseia-se no fato do detector medir a intensidade de radiação absorvida para um dado canal e quando a frequência ou o comprimento onda é alterado para um valor adjacente, a medida é repetida para o novo valor, e isto prossegue até que todo o espectro tenha sido obtido. Este equipamento é conhecido como espectrofotômetro de varredura porque é necessário acessar uma faixa estreita de comprimento de onda por vez.

O desempenho de um equipamento infravermelho próximo depende, em grande parte, dos componentes que foram utilizados para a sua fabricação. Espelhos e lentes não produzem uma resposta linear nesta região, mas a não linearidade pode ser removida por meio de medidas relativas de transmitância e refletância. A Figura 1.6 mostra o comportamento da transmitância/refletância de cinco materiais ópticos que são utilizados na fabricação de espelhos e de lentes. Outro fator que deve ser levado em consideração é o da fonte de luz.

Uma fonte de luz deve gerar um feixe de radiação com potência suficiente para fácil detecção e medida. Adicionalmente, a potência de saída deve ser estável. Tipicamente, a potência de radiação varia exponencialmente com a potência da fonte elétrica. Assim, fontes elétricas estabilizadas e ajustáveis são necessárias. As fontes utilizadas nos instrumentos ópticos são de dois tipos: as fontes de radiação contínua, em que a radiação emitida varia apenas com a intensidade em função do comprimento de onda, e as fontes de linha que emitem em apenas determinadas faixas (ou linhas) espectrais.

Uma boa fonte de radiação para espectroscopia no infravermelho próximo deve ter as seguintes características: 1) A fonte deve emitir uma radiação contínua na faixa de 900 nm a 2600 nm; 2) A intensidade deve ser bastante elevada, para que não sejam necessárias as várias etapas de amplificação; 3) O filamento da lâmpada deve ser compacto, com a área projetada equivalente à da fenda do espectrofotômetro; 4) O gás interno da lâmpada deve conter vapor de iodo para que aumente o tempo de vida útil da lâmpada e diminua a escurecimento do bulbo e 5) A fonte de luz deve ser estável a ponto de não sofrer flutuações por um longo período.

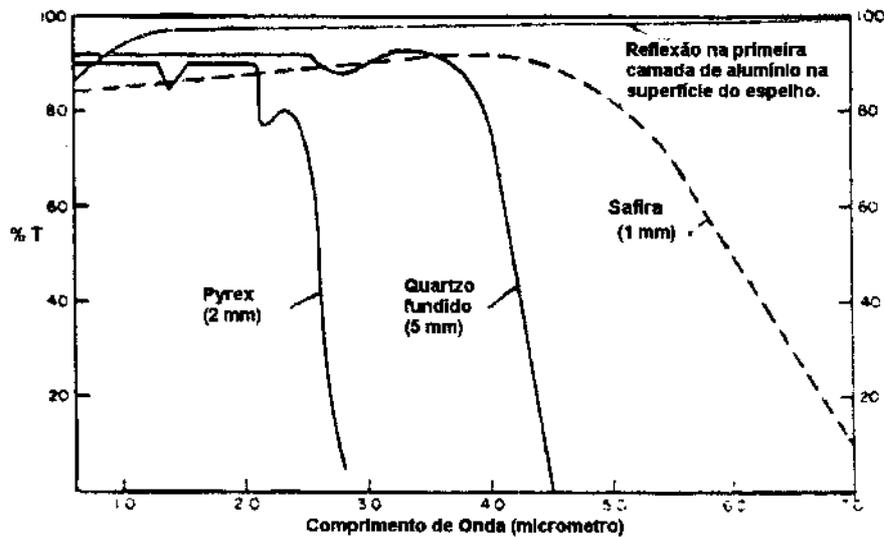


Figura I.6. Gráfico com o comportamento de Transmitância e Refletância de quatro materiais ópticos. (Pyrex—), (Quartzo fundido —), (Safira —) e o (Alumínio —).

Na região do visível e do infravermelho próximo são utilizadas fontes com filamento de tungstênio (Figura I.7). A distribuição da radiação é análoga à distribuição do corpo negro e, assim, é dependente da temperatura. Uma lâmpada de filamento de tungstênio é usada para fornecer radiação na faixa de 350 a 2500 nm. Uma lâmpada de tungstênio com bulbo de quartzo, preenche a maioria dos critérios, mas a lâmpada de tungstênio-halogênio apresenta um desempenho mais satisfatório, devido à alta temperatura de operação, que é aproximadamente de 3500 K.

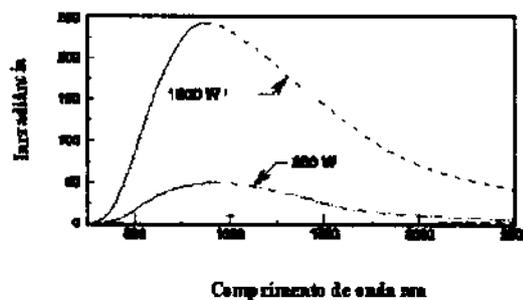


Figura I.7. Espectros de irradiação das lâmpadas de tungstênio.

Uma boa fonte regulada e estabilizada é de fundamental importância para que se obtenha uma alta relação sinal-ruído nas medidas espectrofotométricas. A Figura I.7 mostra o espectro de irradiação de uma lâmpada de tungstênio e de uma lâmpada tungstênio-halogênio, onde é possível verificar que o pico máximo de irradiância (densidade de fluxo radiante, W/cm^2) ocorre em 900 nm e um decréscimo gradual da irradiância a partir de 1040 nm até 2600 nm. Uma lâmpada de tungstênio fornece radiação de intensidade suficiente acima de 400 nm (região do visível) e esta lâmpada é a fonte de radiação mais utilizada na espectroscopia NIR^[15].

Além dos espelhos e lentes, o sistema óptico inclui também um elemento dispersivo^[16], que pode ser um prisma ou uma rede de difração. Há dois tipos de rede de difração: a rede de difração convencional e a rede de difração holográfica. Na rede de difração clássica, as ranhuras em formas de triângulos são produzidas na superfície do material sólido (ex: vidro), por um diamante. A confecção deste tipo de rede fica sujeita a imperfeições que podem provocar algumas distorções no sistema óptico. Estas distorções podem aparecer como radiação espúria.

Para corrigir estas imperfeições foram desenvolvidas as redes de difração holográficas. O termo holográfica refere-se ao método utilizado para a confecção deste tipo de rede, onde a interseção de dois feixes de laser é utilizada para produzir franjas de interferências, e um material fotossensível é depositado nestas franjas para a confecção das ranhuras. Redes holográficas podem ser produzidas sobre superfícies côncavas. Este tipo de técnica é muito precisa e livre de erros. Uma outra vantagem que a rede holográfica do tipo côncava fornece em relação ao sistema que utiliza a rede de difração clássica, é a não necessidade de uma óptica auxiliar^[17].

Uma desvantagem no uso de rede de difração em relação ao prisma, é que a luz de vários comprimentos de onda partem da rede de difração com o mesmo ângulo de dispersão. Este fenômeno é conhecido como sobreposição de ordens, e as ordens variam em sua intensidade, como é visto na Figura I.8. Quando se utiliza redes de difração em sistemas monocromadores, é necessário a utilização de filtros ou de prismas para eliminar a sobreposição de ordens.

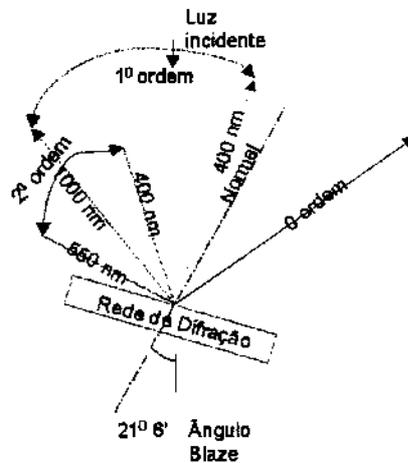


Figura I.8. Sobreposição de ordens em uma rede de difração.

O surgimento de novos tipos de monocromadores que não utilizam elementos dispersivos, entre os quais podemos citar o Filtro Óptico Acústico Sintonizável (AOTF⁵), Figura I.9, facilitou o uso dos espectrofotômetros NIR nas linhas de produção industriais. A grande vantagem deste tipo de monocromador está na ausência de partes móveis, o que torna os espectrofotômetros que utilizam este tipo de monocromador bastante robustos.

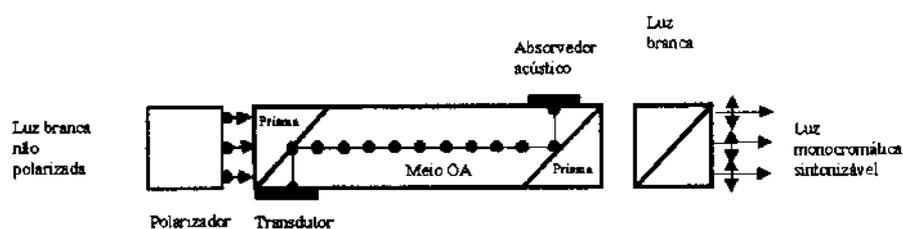


Figura I.9. Esquema de um AOTF colinear.

O AOTF utiliza o princípio da mudança do índice de refração do material pelo efeito de ondas de ultra-som que nele se propagam.

⁵ AOTF – Acoustic Optical Tunable Filter.

O avanço deste tipo de instrumentação se baseia no desenvolvimento de métodos de preparação dos cristais e na fabricação de transdutores capazes de transformar a energia elétrica em energia acústica em uma ampla faixa de freqüências (MHz a GHz).

O dispositivo compreende um transdutor piézo-elétrico (Figura I.9) que é fixado em um cristal. O TeO_2 é o material mais empregado. Quando o transdutor está excitado por um sinal de rádio freqüência, ondas acústicas são geradas no interior do cristal. Estas ondas acústicas se propagam e originam uma modulação periódica no índice de refração do cristal. Isto gera uma rede de difração que em condições apropriadas é capaz de difratar uma certa porção da luz incidente. Para uma dada freqüência, apenas um comprimento de onda é capaz de satisfazer as condições de fase, de forma a produzir uma interferência construtiva. Teoricamente, é possível a utilização do efeito óptico acústico para materiais isotrópicos (Figura I.10) utilizando a difração de Bragg mas o pequeno ângulo de abertura que deve ser usado para filtros isotrópicos dificulta a sua aplicação prática. Conseqüentemente, a maioria dos filtros ópticos acústicos comerciais utilizam materiais anisotrópicos.

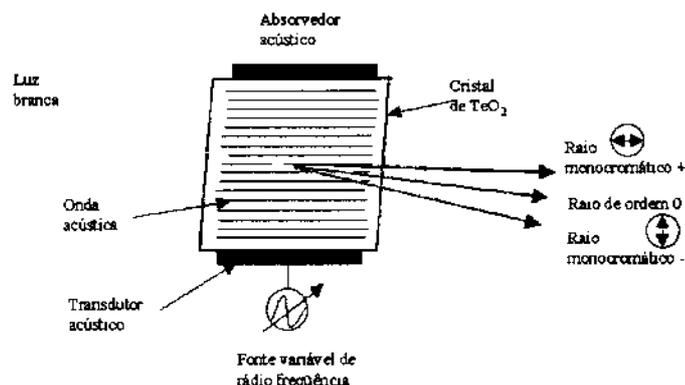


Figura I.10. Esquema de AOTF não colinear.

Existem dois tipos de categorias de filtros óptico acústico que utilizam materiais anisotrópicos: Os primeiros (Figura I.9) empregam ondas acústicas que se propagam de forma aproximadamente colinear com a direção das radiações eletromagnéticas. Nesta configuração, a luz difratada será ordinariamente

polarizada se a luz incidente for extraordinariamente polarizada. A segunda categoria (Figura I.10) são os não colineares, que empregam ondas acústicas que se propagam de forma inclinada em relação ao feixe óptico. Devido aos índices de refração ordinário e extraordinário serem diferentes, é possível se escolher o ângulo de direção de propagação da onda acústica de forma que uma pequena variação no ângulo da luz incidente seja compensada pela mudança angular na birefringência.

1.2.2. Equipamentos Multicanais

O equipamento multicanal ou espacial (Figura I.11) é composto de um conjunto de detectores e uma fonte que forneça uma banda ampla de freqüências e que utiliza um dispositivo para dispersar esta luz (um prisma ou rede de difração podem ser utilizados para esta finalidade).

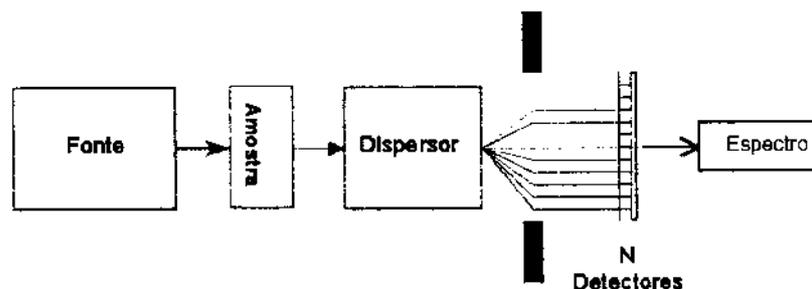


Figura I.11. Esquema de um equipamento multicanal.

Este tipo de espectrofotômetro detecta simultaneamente todo o espectro ou todos os N canais. Ou seja, o espectro obtido pelo equipamento de varredura, é obtido neste tipo de equipamento a $1/N$ do tempo gasto em uma varredura.

Este tipo de espectrofotômetro para operar na região do infravermelho próximo utiliza um conjunto de detectores fotossensíveis ou câmera CCD como unidade de detecção.

Bertrand cita em seu artigo o trabalho desenvolvido por Hayvärinen^[18] que construiu um equipamento portátil multicanal para medir o teor de água em turfa,

utilizada como combustível. O equipamento construído emprega como fonte de radiação um filamento de tungstênio em um invólucro de quartzo, e o sinal medido é modulado eletronicamente a uma frequência de 35 Hz. O instrumento possui como unidade de detecção 2 ou 4 detectores fotossensíveis de PbS que são resfriados por um sistema peltier. O sistema pesa 1 kg e a sua alimentação é realizada por meio de uma bateria de NiCd que fornece uma autonomia de três horas em funcionamento contínuo. Este equipamento mostrou um bom desempenho e apresentou um erro de 0,2 % na faixa medida que foi de 10 a 70 % do teor de água em turfa na temperatura ambiente.

Bellon-Maurel et al ^[19], utilizaram um conjunto de CCDs como detectores fotossensíveis. Este equipamento utiliza uma rede de difração halográfica para dispersar a luz e um arranjo de CCDs dispostos de forma linear (Figura 12). É possível obter uma disposição de detectores fotossensíveis em forma matricial utilizando uma câmara CCD, possibilitando a combinação de medidas multicanal com medidas multiespectrais .

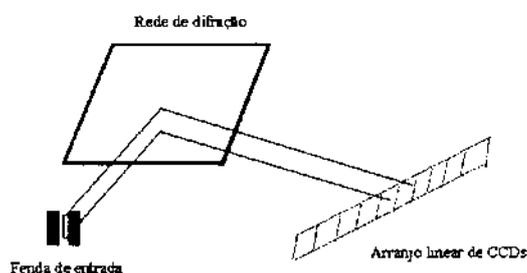


Figura I.12. Espectrofotômetro multicanal que utiliza uma rede halográfica côncava e um arranjo linear de CCDs.

1.2.3. Equipamentos Multiplexados

Multiplexação é uma técnica bastante conhecida no ambiente de telecomunicação, possibilitando a transmissão ou recepção de um conjunto de informações utilizando apenas um único canal.

O espectrofotômetro infravermelho próximo multiplexado esquematizado na Figura I.13, utiliza um único detector para coleta dos dados e com isto, vários

elementos espectrais são lidos simultaneamente. Para obter os sinais individuais é necessário que o sinal multiplexado seja adequadamente processado.

Os equipamentos multiplexados necessitam de mais uma etapa para que seja obtido o espectro, realizada por meio da utilização de uma transformada. As técnicas de transformadas oferecem três principais vantagens em relação aos métodos tradicionais. A primeira é a manipulação de dados digitalizados que possibilitam o alisamento e a filtragem dos mesmos proporcionando uma melhora na relação sinal/ruído, geração de integrais ou derivadas e redução no tempo e no espaço de armazenagem dos dados. A segunda é a possibilidade do espectro representar apenas as propriedades da amostra, eliminando os artefatos. A terceira é que a multiplexação dos dados proporciona a vantagem de Fellgett que leva a um aumento na relação sinal/ruído (dada por \sqrt{N} , onde N é o número canais multiplexados) e também a vantagem de Jacquinot que é a melhora na sensibilidade, devido à maior quantidade de luz que chega ao detector, quando comparada a instrumentos dispersivos convencionais.

Mertz, em 1965, demonstrou que todos os espectrofotômetros com transformada obtêm informações por meio de um processo de modulação óptica. Isto é verdadeiro para espectrofotômetros interferométricos que utilizam a transformada de Fourier, como é o caso do interferômetro de Michelson e de Fabry-Perot, bem como para sistemas dispersivos que utilizam a transformada de Hadamard.

Os sistemas que utilizam transformadas são mais caros na sua fabricação e na sua operação, por esta razão faz-se necessário uma avaliação criteriosa entre as vantagens e desvantagens de um sistema em relação ao outro no que diz respeito à resolução, relação sinal/ruído, faixa espectral, número de canais multiplexados, desempenho, requerimentos computacionais, manipulação espectral e a sua construção. O uso de interferômetros na região do infravermelho próximo não é uma prática comum em equipamentos comerciais, isto se dá pelo fato que a região espectral necessita de uma mecânica mais rigorosa para o deslocamento do espelho móvel devido a pequena faixa do espectro NIR^[20].

1.2.3.1. Espectrofotômetro com Transformada de Fourier

O dispositivo óptico utilizado para modular a radiação é similar ao desenho do primeiro interferômetro descrito por Michelson, Figura I.13, final do século XIX. O interferômetro de Michelson^[21-22] é um dispositivo formado por dois espelhos (um fixo e um móvel) e um separador de feixe de luz. A luz que vem da fonte é separada em dois feixes com potências idênticas que recombinados podem ser medidos em função da diferença do caminho percorrido entre o espelho fixo e o espelho móvel.

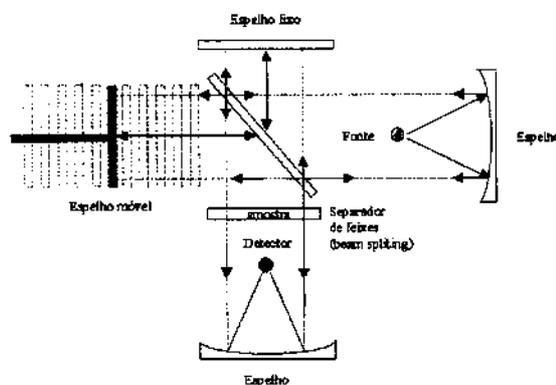


Figura I.13. Esquema do Interferômetro de Michelson.

Como é mostrado na Figura I.13 o feixe de radiação da fonte é colimado sobre o separador de feixe de radiação que transmite aproximadamente a metade da radiação e reflete a outra metade, resultando dois feixes que encontram os espelhos (fixo e móvel) e são por estes refletidos. Estes feixes se encontram novamente no separador de feixe de radiação onde uma metade é dividida entre a amostra e o detector, e a outra metade retorna à fonte. Apenas a metade que passa pela amostra vai ao detector e é utilizada para a análise. O movimento horizontal do espelho provoca uma flutuação no sinal de uma maneira que convolve e é utilizada para gerar os interferogramas. Quando os dois espelhos estão equidistantes em relação ao separador de feixe de radiação as duas partes do feixes se recombinam sem diferença de fase e a potência de radiação é máxima. Mas quando o espelho móvel é deslocado $\frac{1}{4}$ da distância em relação ao

separador de feixe de radiação há uma mudança no caminho do feixe refletido exatamente por $\frac{1}{4}$ do comprimento da onda. Sob estas circunstâncias, interferências destrutivas são formadas, que irão reduzir a potência do sinal na recombinação, levando a valor nulo. Assim, o próximo movimento fará com que as duas metades de retorno da fase provoquem um nova interferência construtiva.

A diferença entre os comprimentos dos caminhos percorridos pelos dois feixes 2(M-F), que é visto na Figura I.13, é denominada de atraso (δ). Um gráfico da potência do sinal que chega ao detector em função do atraso (δ) é conhecido como interferograma.

A radiação que chega ao detector após passar pelo interferômetro de Michelson será geralmente de frequência menor que a frequência da fonte. A relação entre estas duas frequências é obtida pelo gráfico de $P(t)$ em função do atraso. Se o espelho se mover a uma velocidade constante V_M , e se for definido τ como o tempo requerido para que o espelho se desloque de $\lambda/2$ cm, poderemos definir $V_M\tau = \lambda/2$, e a frequência f do sinal que chega ao detector simplesmente como sendo o recíproco de τ , ou

$$f = \frac{1}{\tau} = \frac{V_M}{\lambda/2} = \frac{2V_M}{\lambda}. \quad (16)$$

Nós poderemos também relacionar esta frequência em relação ao número de onda $\bar{\nu}$. Então, $f = 2V_M\bar{\nu}$. A relação entre a frequência óptica e a frequência do interferograma é obtida pela substituição de $\lambda = c/\nu$, onde c é igual à velocidade da luz no vácuo e ν é a frequência da radiação.

O interferograma obtido pode ser escrito na forma de uma onda coseno, como é mostrado a seguir, pela equação (17).

$$P(\delta) = \frac{1}{2}P(\bar{\nu}) \cos 2\pi f t, \quad (17)$$

onde $P(\delta)$ é a potência radiante do feixe incidente no interferômetro e $P(\bar{\nu})$ é a amplitude da potência do sinal do interferograma. Na prática, a equação anterior é modificada devido à intensidade do feixe não ser dividida exatamente à metade e

a resposta do detector à amplificação do sinal depender da frequência. Assim, é introduzida a variável $B(\bar{\nu})$ que depende de $P(\delta)$ e também dos outros fatores.

$$P(\delta) = B(\bar{\nu}) \cos 2\pi 2V_M \bar{\nu} t, \quad (18)$$

Como foi visto anteriormente, a velocidade do espelho pode ser dada pela relação $V_M = \delta / 2t$ e a equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$P(\delta) = B(\bar{\nu}) \cos 2\pi \delta \bar{\nu}, \quad (19)$$

que expressa a magnitude do sinal do interferograma em função do tempo de atraso e o número de onda do sinal óptico na saída. Desta forma, um interferograma pode ser escrito como sendo uma soma de termos para cada comprimento de onda

$$P(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos 2\pi \bar{\nu} \delta d\bar{\nu}. \quad (20)$$

A transformada de Fourier para a integral acima é

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(\delta) \cos 2\pi \bar{\nu} \delta d\delta. \quad (21)$$

Uma completa transformação requer ambas as partes, a real que é o cosseno e a imaginária que o seno. Aqui está sendo representada apenas a parte do cosseno, que é suficiente para manipular a função par (real).

A TF (Transformada de Fourier)^[23], aplicada ao infravermelho, consiste em gravar $P(\delta)$ como uma função de δ e transformar matematicamente esta relação para obter-se $B(\bar{\nu})$ em função de $\bar{\nu}$. As equações (20) e (21) não podem ser empregadas como são escritas porque não é possível mover o espelho a comprimento infinito e, porque a radiação não assume um valor nulo. A transformada de Fourier exige que a saída do sinal seja digitalizada e que seja amostrada periodicamente e armazenada^[23]. Na prática é assumida uma faixa do comprimento de retardo sendo infinito (os extremos), o que afeta os limites de resolução e de faixa de frequência que podem ser aplicados.

1.2.3.2. Espectrofotômetro com Transformada de Hadamard

Um outro tipo de transformada que é bastante utilizada na recuperação de sinais obtidos através de multiplexação é a transformada de Hadamard.

A possibilidade de radiação infravermelha, passando através de um espectrofotômetro dispersivo, poder ser analisada através de multifendas com padrões de modulação pré-estabelecidos colocados no plano focal na entrada ou na saída do espectrofotômetro, já havia sido demonstrada por Golay desde os anos 50.

Fellgett (Marshall^[22] apud Fellgett^[24]) demonstrou que há um aumento na relação sinal/ruído com uso da espectroscopia de Fourier, quando o ruído predominante não está associado às flutuações do sinal. Baseado nestas observações, Sloane^[25], Decker e Hawit^[26] apresentaram independentemente novos conceitos para o tratamento de sinais obtidos através da multiplexação, o que fez surgir uma nova ferramenta para o tratamento de sinais. Devido à Matemática deste novo conceito estar relacionada às matrizes de Hadamard, Decker e Harwitt atribuíram a este novo campo a denominação de espectroscopia com transformada de Hadamard.

A espectroscopia com transformada de Hadamard (HTS) vem sendo freqüentemente sugerida como uma alternativa em espectroscopia óptica, principalmente para aquisição e tratamento de imagens obtidas utilizando a região do infravermelho próximo^[27].

Desde a publicação de um artigo de revisão por Treado et al^[28], vários trabalhos têm surgido na literatura especializada, utilizando esta técnica nos mais diversos campos da espectroscopia óptica, entre os quais: espectroscopia Raman^[29-30], espectroscopia de emissão atômica^[31], e espectroscopia eletrônica para análise química.

O ganho notório na relação sinal/ruído que é proporcionado pelo uso desta técnica na região do infravermelho^[32] causa uma grande surpresa se comparado ao pouco interesse em reviver esta técnica nesta região espectral.

O uso da HTS na região do infravermelho para prover um aumento na relação sinal/ruído, foi primeiro proposto por Ibbert^[33]. Similar à espectroscopia com transformada de Fourier (FT), a espectroscopia com transformada de Hadamard provê um aumento na relação sinal/ruído utilizando a técnica de multiplexação dos sinais ópticos que chegam a um único detector.

Os espectrofotômetros que utilizam a transformada de Fourier, como foi visto anteriormente, usam o interferômetro para realizar a multiplexação dos sinais ópticos. Nos espectrofotômetros que utilizam a transformada de Hadamard, Figura I.14, a multiplexação é realizada por meio de uma máscara que é posicionada no plano focal de saída (fenda de saída em um espectrofotômetro dispersivo convencional).

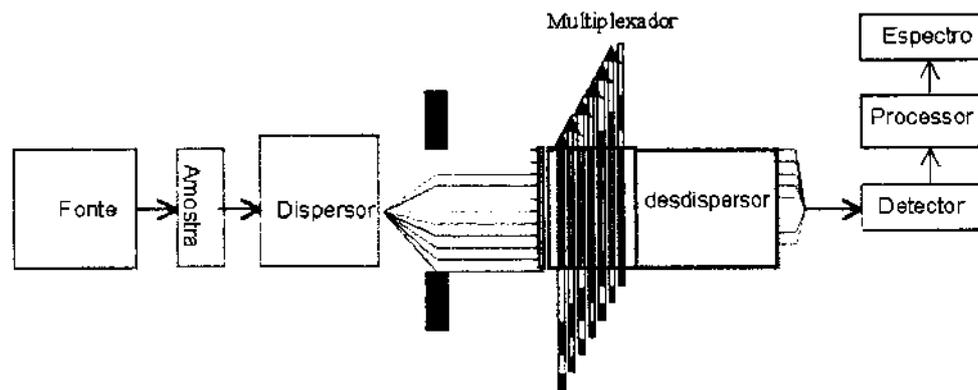


Figura I.14. Espectrofotômetro Hadamard.

1.2.3.2.1. Código de Multiplexação Hadamard

A transformada de Hadamard^[32], assim como a transformada de Fourier^[33-34], é uma operação matemática usada para reconstruir o sinal adquirido por meio da técnica de multiplexação. Similarmente à transformada de Fourier, onde um sinal pode ser representado pela superposição das ondas senos e/ou cosenos, na

transformada de Hadamard, esta superposição¹ é realizada utilizando-se ondas retangulares.

O princípio da superposição que é diretamente aplicado para análise em Fourier pode ser, por analogia, aplicado na análise por Hadamard. Por exemplo, a Figura I.15 mostra como uma função é formada pela adição de duas ondas senos. A Figura I.16 mostra como esta mesma função seria formada se fosse utilizada duas ondas retangulares.

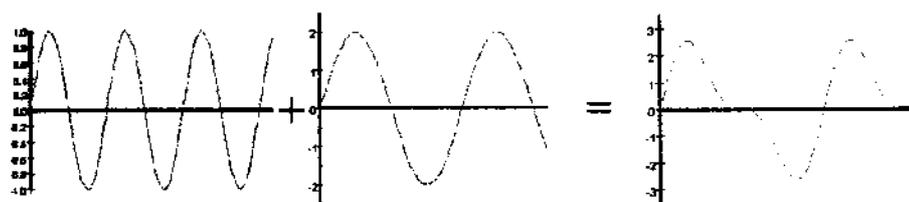


Figura I.15. Formação de uma função pela adição de duas ondas senos.

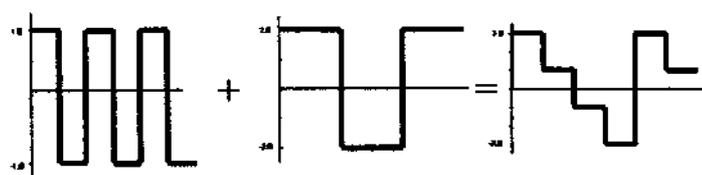


Figura I.16. Formação de uma função pela adição de duas ondas retangulares.

Outras ondas retangulares poderão ser adicionadas para que a função obtida na Figura I.16 possa reproduzir exatamente a função obtida da Figura I.15. Quando uma função como um encodegrama ou um interferograma são transformados, informações são obtidas a respeito das amplitudes de várias ondas que formam a função (retangulares no caso do HT e senoidais no caso do FT). Esta nova informação é o espectro. Convencionalmente, a transformação do espectro é uma função que soma todas as ondas que compõem este espectro.

¹ Superposição – Implica que as ondas retangulares são adicionadas de modo de preservar as relações entre suas fases.

Em geral, para que um grupo de funções possa ser utilizado para construir uma nova função, é necessário que sejam obedecidas algumas regras: a função deve assumir um valor real e ser ortogonal.

Um grupo de funções são ditas ortogonais sobre um intervalo $(0 \leq t \leq T)$, se:

$$\int_0^T K S_n(t) S_m(t) dt = \begin{cases} K & \text{se } n = m \\ 0 & \text{se } n \neq m \end{cases} \quad (22)$$

a condição de ortogonalidade implica que o dado espectral pode ser unicamente codificado e unicamente decodificado com exatidão.

A TH (Transformada de Hadamard) utiliza um grupo de funções retangulares, que pertencem a um subgrupo de funções, conhecidas como funções de Walsh^[35]. Por sua vez, as funções de Walsh constituem um conjunto de funções retangulares ortogonais, que pertencem a um subgrupo das funções de Rademacher^[35].

Antes de continuarmos com a discussão sobre as funções de Walsh, Rademacher e Hadamard, é necessária a definição de um novo termo. Quando discutimos ondas cossenos e ondas senos, o termo freqüência refere-se a uma metade do número de vezes em que a função cruza o zero por unidade de tempo. Já no estudo das funções de Rademacher, Walsh e Hadamard o termo seqüência é preferido. O valor Hertz (ciclo por segundo em unidade de freqüência) é substituído por ZPS (seqüência que passa por zero).

Um grupo de funções ortogonais é dito completo sobre um intervalo $a \leq t \leq b$ se existe um sinal $x(t)$, tal que:

$$0 < \int_a^b x^2(t) dt < \infty$$

e

$$\int_a^b x(t) S_n(t) dt = 0 \quad (23).$$

A função de Rademacher é um grupo incompleto de funções ortogonais que são periódicas e que têm uma amplitude de oscila entre -1 e 1. As funções de

Walsh completam o grupo das funções de Rademacher e geram um novo grupo de funções. De acordo com a ordem em que a seqüência é gerada, as funções de Walsh formam dois novos grupos que são as funções de Hadamard e as funções de Paley^[35].

As funções de Hadamard^[35] como as funções de Rademacher, são ortogonais e possuem amplitudes entre -1 e $+1$, mas se diferenciam das funções Rademacher pelo fato de formarem um grupo completo. Assim, um sinal pode ser representado pela adição de várias funções de Hadamard apropriadas. As funções de Hadamard são contínuas, mas ao contrário das funções de Rademacher, o seu ZPS não é bem definido.

A TH na espectroscopia é usada da mesma maneira que é usada a TF (Transformada de Fourier). Na TH, os espectros são representados por encodegramas. Cada elemento de resolução deverá ser representado por uma função retangular, de acordo com as funções de Hadamard. Como a função de Hadamard tem a sua amplitude variando entre -1 a 1 , o valor negativo corresponderia a uma parcela da radiação que deveria ser subtraída do detector. Como isto é de difícil implementação prática, a diferença entre o espectro matemático e o espectro experimental é solucionada por meio da conversão da função de Hadamard, que tem amplitudes de -1 a 1 , por uma nova função em que as amplitudes são 0 e 1 . Esta nova função, que gera uma pseudo-seqüência, é denominada de função simplex ou função S ^[36].

Esta transformada pode ser aplicada em três diferentes áreas em química analítica. A primeira é usada na multiplexação ou codificação de sinais analíticos para medidas simultâneas. A segunda é o uso da transformada na multiplexação de imagens ^[37,38,39,40], e, finalmente, a transformada de Hadamard é usada em transformação de dados, que é aplicada antes da transmissão do sinal para que algum efeito de corrupção do sinal seja distribuído sobre o sinal de entrada.

A espectroscopia de Hadamard é fácil de ser implementada pela colocação de uma série de máscaras na saída da fenda de um espectrofotômetro dispersivo. Para cada máscara uma combinação diferente de elementos espectrais chega ao

detector. A intensidade medida de N diferentes máscaras pode ser usada para computar a intensidade de N diferentes elementos espectrais.

Considere a determinação da intensidade de um número N de elementos espectrais. Usando a espectroscopia dispersiva convencional, N medidas consecutivas devem ser obtidas e cada medida deverá corresponder à intensidade de um determinado elemento espectral. A precisão de cada medida será limitada pelo ruído. Um método alternativo pode ser utilizado para obter N medidas desejadas usando N medidas consecutivas. Neste método cada medida corresponde à combinação linear das medidas individuais. A precisão de cada medida é também limitada pelo ruído. As N medidas poderiam ser equações lineares simultâneas com N incógnitas. Providenciando que as N medidas forneçam N equações lineares independentes, estas equações podem ser resolvidas para as intensidades desejadas. A precisão da determinação da intensidade poderá ser limitada pelo ruído associado a cada N medidas. Entretanto, se forem escolhidas medidas apropriadas, uma vantagem análoga à vantagem de Fellgett, que é obtida para espectroscopia com transformada de Fourier, pode ser conseguida.

O conceito da espectroscopia de Hadamard pode ser definido matematicamente como a seguir. Usando x_1, \dots, x_N para definir as intensidades dos elementos espectrais desejados, em vez de medir x_1, \dots, x_N separadamente, como em uma espectrofotometria convencional, nós podemos medir y_1, \dots, y_n , como sendo combinações lineares de x_1, \dots, x_N ,

$$y_i = a_{i1} + \dots + a_{iN}x_N + n_i \quad (1 \leq i \leq N). \quad (24)$$

Os valores de n_1, \dots, n_N representam o valor do ruído associado a cada medida. Para computação das intensidades espectrais desejadas (x_1, \dots, x_N), pode-se fazer $n_1 = \dots = n_N = 0$ e resolve-se a equação(24). Na realidade, os ruídos associados são diferentes de zero.

Condições extras são expostas sobre os coeficientes de a_j das matrizes de medidas. Primeiro, as N equações têm que ser linearmente independentes e também têm que ter uma única solução. Segundo, os coeficientes a_j requeridos são 1 ou 0, correspondendo ambos a uma medida e uma não medida, associados

a um elemento espectral, devido a este procedimento ser de fácil aplicabilidade. A máscara deve ter N_1 furos e N_0 regiões opacas de modo que $N_1 + N_0 = N$. Entretanto, se a matriz dos coeficientes a_j for cíclica, então uma simples máscara com $2N - 1$ elementos (alguns serão elementos com furo e alguns elementos opacos) pode ser movida seqüencialmente para se obter as N medidas.

1.2.3.2.2. Planejamento de Pesagens

A principal vantagem de uma transformada discreta em óptica é a sua simplicidade. Isto pode ser ilustrado pela consideração de um problema equivalente que é facilmente descrito pela pesagens de pequenas massas em um balanço de um prato. A idéia básica foi primeiro sugerida por Yantes que propôs que pesagem de objetos em grupos, ao invés de um a um, possibilita a determinação dos pesos com uma maior precisão.

Como ilustração elaborar-se-a o planejamento para a pesagem de 7 objetos em uma balança de um único prato. Pequenos erros aleatórios estão sempre presentes, mas é assumido que a balança foi bem calibrada. Mais estritamente, assume-se que a balança fornece valores corretos do peso, exceto por um pequeno erro (e) aleatório. A média do valor de e é igual a zero e a sua variância é σ^2 .

Se simplesmente se pesa os objetos separadamente sobre a balança, far-se-á sete medidas η_1, \dots, η_7 . Elas diferem do valor real (ψ_1, \dots, ψ_7) apenas por um erro (e_1, \dots, e_7) desconhecido.

$$\eta_1 = \psi_1 + e_1$$

$$\eta_2 = \psi_2 + e_2$$

$$\eta_7 = \psi_7 + e_7$$

O erro quadrático médio associado a i th medida é

$$\varepsilon_1 = \text{média} (\eta_i - \psi_i)^2 \quad (25)$$

$$\text{média} (\mathbf{e}_i^2) = \sigma^2$$

Pesando-se os objetos agrupados (1,2,3 e 5), depois (2,3,4,e 6) e então (3,4,5,e 7) até realizar-se as sete medidas.

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_5 + \mathbf{e}_1 \\ \eta_2 &= \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 + \psi_6 + \mathbf{e}_2 \\ \eta_3 &= \psi_3 + \psi_4 + \psi_5 + \psi_7 + \mathbf{e}_3 \\ \eta_4 &= \psi_1 + \psi_4 + \psi_5 + \psi_6 + \mathbf{e}_4 \\ \eta_5 &= \psi_2 + \psi_5 + \psi_6 + \psi_7 + \mathbf{e}_5 \\ \eta_6 &= \psi_1 + \psi_3 + \psi_6 + \psi_7 + \mathbf{e}_6 \\ \eta_7 &= \psi_1 + \psi_2 + \psi_4 + \psi_7 + \mathbf{e}_7 \end{aligned} \quad (26)$$

Novamente $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_7$ são os erros desconhecidos nas pesagens. Para encontrar o peso, resolve-se as equações para (ψ_1, \dots, ψ_7) e prefere-se que o erro não esteja presente nesta etapa, ou seja, retira-se $(\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_7)$ e resolve-se as equações (ψ_1, \dots, ψ_7) . O resultado pode ser chamado de valor estimado $\hat{\psi}_1, \dots, \hat{\psi}_7$.

$$\begin{aligned} \hat{\psi}_1 &= (\eta_1 - \eta_2 - \eta_3 + \eta_4 - \eta_5 + \eta_6 + \eta_7) / 4 \\ \hat{\psi}_2 &= (\eta_1 + \eta_2 - \eta_3 - \eta_4 + \eta_5 - \eta_6 + \eta_7) / 4 \\ \hat{\psi}_3 &= (\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 - \eta_4 - \eta_5 + \eta_6 - \eta_7) / 4 \\ \hat{\psi}_4 &= (-\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \eta_4 - \eta_5 - \eta_6 + \eta_7) / 4 \\ \hat{\psi}_5 &= (\eta_1 - \eta_2 + \eta_3 + \eta_4 + \eta_5 - \eta_6 - \eta_7) / 4 \\ \hat{\psi}_6 &= (-\eta_1 + \eta_2 - \eta_3 + \eta_4 + \eta_5 + \eta_6 - \eta_7) / 4 \\ \hat{\psi}_7 &= (-\eta_1 - \eta_2 + \eta_3 - \eta_4 + \eta_5 + \eta_6 - \eta_7) / 4 \end{aligned} \quad (27)$$

Substituindo a equação (26) na equação (27) encontra-se que o valor estimado de ψ_i está relacionado com o peso real por meio de

$$\begin{aligned}\hat{\psi}_1 &= \psi_1 + (e_1 - e_2 - e_3 + e_4 - e_5 + e_6 + e_7)/4 \\ \dots & \dots \dots \\ \hat{\psi}_7 &= \psi_7 + (-e_1 - e_2 + e_3 - e_4 + e_5 + e_6 + e_7)/4\end{aligned}$$

O erro quadrático médio nos valores estimados são todos iguais. Por exemplo,

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= \text{média}(\hat{\psi}_1 - \psi_1)^2 & (28) \\ &= \text{média}(e_1 - e_2 - e_3 + e_4 - e_5 + e_6 + e_7)/16 \\ &= \frac{7\sigma^2}{16}\end{aligned}$$

Assim, pela pesagem dos objetos em grupo reduz-se o erro quadrático médio por um fator de 16/7. Desta forma, quando há n objetos ao invés de sete, o mesmo método reduz o erro quadrático médio por um fator de

$$\frac{(n+1)^2}{4n} \quad (29)$$

Fazendo uma analogia com a pesagem de vários objetos utilizando uma balança de um prato, pode-se aplicar o mesmo raciocínio à obtenção de um espectro, onde os objetos são os diferentes comprimentos de onda, o peso seria a intensidade individual de cada comprimento de onda e a balança de um prato seria o detector utilizado nestas medidas.

Utilizando uma notação matricial para o planejamento desenvolvido, pode-se escrever as equações lineares (27) da seguinte forma:

$$W = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (30)$$

$$\begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \\ \eta_3 \\ \eta_4 \\ \eta_5 \\ \eta_6 \\ \eta_7 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \\ \psi_5 \\ \psi_6 \\ \psi_7 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \\ e_7 \end{pmatrix} \quad (31)$$

Ou seja, estas equações podem ser escritas como sendo uma simples equação matricial

$$\eta = W\psi + e \quad (32)$$

Esta é a equação fundamental que descreve as medidas. E antes de resolver esta equação, é preferível que $e=0$. Desta forma obtém-se.

$$\hat{\psi} = w^{-1} \cdot \eta \quad (33)$$

como sendo o espectro estimado para o espectro desconhecido ψ . Para se encontrar o erro quadrático médio substitui-se a equação (32) na equação (33) obtém-se:

$$\hat{\psi} = \psi + w^{-1}e. \quad (34)$$

É desejável escolher uma matriz w que consiga minimizar o erro quadrático médio em um espectro estimado. Se utilizando uma matriz S então, teremos:

$$\varepsilon_i = \frac{4n}{(n+1)^2} \sigma^2 \cong \frac{\sigma^2}{n/4} \quad (35)$$

Nota-se que a inversa da matriz $\{W_{ij}\}$, que é a matriz $\{W^{-1}_{ij}\}$, é obtida da matriz $\{W_{ij}\}$ meramente pela transposição de suas linhas e colunas e substituindo $2/(N+1)$ para cada 1(um) e $-2/(N+1)$ para cada 0 (zero)

Na construção de uma matriz S iniciá-se com uma matriz Hadamard normalizada H_n de ordem n . Então a matriz S de orden $n-1$, S_{n-1} é uma matriz $(n-1) \times (n-1)$ de 0's e 1's obtidos pela omissão da primeira linha e da primeira coluna de H_n e então, permutado os +1's por 0 e os -1's por 1.

Uma matriz S tem satisfazer três condições básicas que são:

$$\begin{aligned} S_n S_n^T &= \frac{1}{4}(n+1)(I_n + J_n) \\ S_n J_n &= J_n S_n = \frac{1}{2}(n+1)J_n \\ S_n^{-1} &= \frac{2}{n+1}(2S_n^T - J_n) \end{aligned} \quad (36)$$

onde J é o traço da matriz S e I é a matriz identidade.

A matriz S representa o melhor planejamento de pesagem para espectrofotômetros multiplexados. Se há n elementos e uma matriz S de ordem n é usada, o erro quadrático médio em cada medida é reduzido por um fator de $(n+1)^2/4n \cong n/4$; ou em outras palavras, há um incremento na relação sinal ruído de $(n+1)/2\sqrt{n} \cong \sqrt{n}/2$.

1.2.3.2.3. Matriz de Medida (Máscara de Hadamard)

Existem vários métodos para a construção das matrizes $\{W_{ij}\}$ mas, em geral, as seqüências PN (seqüência PN consiste de 1 e -1), que podem ser usadas para obter as matrizes $\{W_{ij}\}$, são de três tipos:

- (1) $N = 2^n - 1$, onde n é um número inteiro
- (2) $N = 4n - 1$, onde N é um número primo
- (3) $N = p(p + 2)$, onde ambos p e $p + 2$ são números primos.

Geralmente, para todas as aplicações que utilizam espectroscopia Hadamard, o uso de uma das três seqüências PN é o suficiente. Entretanto, as matrizes obtidas pela seqüência PN de comprimento $2^n - 1$ são especialmente

mais fáceis de construir. Por este motivo, irá se discutir apenas o método de construção que utiliza uma seqüência PN de comprimento $2^n - 1$.

A construção de uma matriz $\{W_{ij}\}$ de ordem $2^n - 1$, está baseada em polinômios primitivos. O apêndice I, trás uma tabela que cita alguns dos polinômios primitivos que podem ser utilizados.

A matriz que é gerada utilizando uma seqüência PN de ordem $2^n - 1$ é do tipo cíclica^[32], e a sua construção se resume apenas no desenvolvimento de uma linha. Esta linha da matriz $\{W_{ij}\}$ é obtida como descrito a seguir: Denominamos de e_0, \dots, e_{N-1} , os elementos ordenados da linha(Este elementos devem ser 0 ou 1). Estes elementos são obtidos utilizando um polinômio primitivo de grau n.

Denomina-se de polinômio primitivo, um polinômio que é representado como sendo $P_n(x) = x^n + a_{n-1}x^{n-1} + \dots + a_0$. Os primeiros n elementos da linha podem ser escolhidos arbitrariamente (exceto que todos não podem ser zero). Por conveniência escolhe-se todos iguais a 1 ($e_0, \dots, e_{N-1}=1$). Os outros elementos da linha são obtidos de acordo com a Equação (37):

$$e_{m+n} = \sum_{i=0}^{n-1} a_i e_{m+i} \quad (0 \leq m \leq N - n - 1) \quad (37)$$

a adição dos termos na Equação (37), segue o sistema binário, ou seja, ($1+1=0$, $1+0=1$, $0+1=1$, e $0+0=0$).

Como ilustração, irá construir-se uma matriz $\{W_{ij}\}$ de ordem $N = 7 = 2^3 - 1$. Do apêndice I, o polinômio primitivo de grau 3 é $P_3(x) = x^3 + x + 1$. Para este polinômio temos $a_0=1$, $a_1=1$, e $a_2=0$. Escolhendo $e_0=e_1=e_2=1$ e aplicando na Equação (37), irá se obter:

$$\begin{aligned} e_3 &= e_0 + e_1 = 1 + 1 = 0 \\ e_4 &= e_1 + e_2 = 1 + 1 = 0 \\ e_5 &= e_2 + e_3 = 1 + 0 = 1 \\ e_6 &= e_3 + e_4 = 0 + 0 = 0 \end{aligned} \quad (38)$$

assim, a linha gerada por este método terá a seqüência para a primeira linha como sendo 1110010, e as outras 6 linhas serão geradas pela ciclização desta linha(Figura I.17).

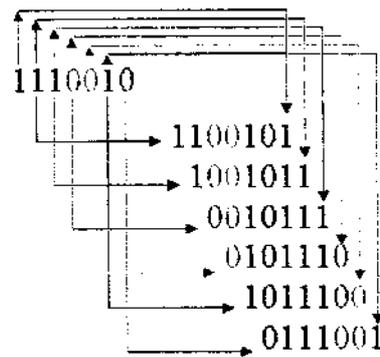


Figura I.17. Esquema utilizado para gerar a matriz de medida.

O primeiro elemento passará a ocupar a última posição na nova linha gerada e os demais irão deslocar-se uma posição à frente e assim sucessivamente até completar uma matriz quadrada de 7X7. Completando-se o processo de ciclização, a Figura I.18 mostra a matriz que representa o processo de multiplexação do sinal.

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Figura I.18. Matriz_(mxn) obtida no processo de ciclização, onde N=2ⁿ-1.

Se $\psi = (\psi_1, \dots, \psi_n)^T$ é um vetor coluna de números real, o produto

$$\eta = H_n \psi \tag{39}$$

é chamado de **transformada de Hadamard** de ψ . Similarmente

$$\eta = S_n \psi \quad (40)$$

pode ser chamado de **transformada S**. Esta é a razão porque estes equipamentos são conhecidos como espectrofotômetros com transformada de Hadamard.

1.3. Relação Sinal/Ruído

Toda medida espectroscópica de intensidade ou amplitude de sinal sofre um pequeno grau de imprecisão ou ruído. Quando este ruído é sistemático pode ser minimizado através de um maior cuidado na execução da medida, mas quando o ruído é aleatório, inerente do sinal ou da medida, apenas com uma grande quantidade de repetições da medida a ser realizada é que se proporciona uma maior razão entre sinal e o ruído. Neste tipo de ruído os equipamentos multicanais se sobressaem sobre os equipamentos de varredura única. Entretanto, as vantagens dos equipamentos multicanais (multidetector ou multiplexado) dependem significativamente da natureza do ruído.

O ruído aleatório pode ser classificado como uma soma entre os ruídos limitados pela fonte, detector e ruído flutuante. O ruído limitado pela fonte ocorre quando a energia do fóton envolvida é maior que kT , onde T é a temperatura absoluta e k é a constante de Boltzman. Neste caso a imprecisão da medida esta limitada à imprecisão do processo de contagem (estatística de Poisson), onde o desvio padrão da medida é proporcional à raiz quadrada do número de contagens. No caso em que o ruído é independente do sinal, ou seja, a energia do fóton envolvida é menor que kT , o detector é responsável pelo tipo de ruído e não há nenhuma relação com a potência da fonte. O resfriamento do detector minimiza o efeito deste ruído. Quando o sinal detectado é muito baixo, ou seja, a magnitude do ruído é proporcional ao sinal, os equipamentos que utilizam varredura única se sobressaem sobre os equipamentos multiplexados.

Winefordner^[41] apresentou em sua revisão sobre o assunto as vantagens que o equipamento multicanal oferece sobre o equipamento de varredura única. A

maior vantagem é obtida no caso em que o ruído imposto na medida está associado apenas ao detector. Esta vantagem em relação ao fator tempo, é mais significativa para o equipamento multiplexado que utiliza a transformada de Hadamard por fator de $4/N$ em relação ao equipamento que utiliza a transformada de Fourier que é apenas de $1/N$, onde N é o número de canais. A tabela I.1, mostra uma comparação entre os espectrofotômetros multiplexados em relação à razão sinal/ruído

Tabela I.1

Valor teórico para o aumento do sinal/ruído de acordo com o tipo de ruído que predomina em determinada faixa do espectro (Winefordner^[41])

Tipo de Ruído predominante.	M-Canal espectrofotômetro multidetector ^{a,b}	M-Canal espectrofotômetro multiplexado ^{a,c}		M-canal espectrofotômetro multifenda ^{d,e}
	(1)	H-matriz ^f / S-matriz ^g	(3)	(4)
Detector	$N^{1/2}$	$N^{1/2}$	$(1/2)N^{1/2}$	N
Fóton	$N^{1/2}$	1	$1/(2)^{1/2}$	$N^{1/2}$
Flutuação	1	$1/N^{1/2}$	$1/(N^{1/2})$	Variável

a - SNR para espectrofotômetro multicanal dividido pelo SNR obtido por simples canal, no mesmo tempo de varredura.

b- Sinal médio

c- Multiplexação ou vantagem de Fellgett.

d- SNR para uma medida obtida com um ganho de luminosidade de N dividido pelo SNR de um instrumento convencional.

e- Vantagem de Jaquinot.

f- Cada canal medido N vezes

g- Cada canal medido aproximadamente $1/2N$ vezes. Após aplicar Fourier devido a metade da intensidade perdida.

O objetivo do uso de multiplexação de Hadamard está na diminuição do erro quadrático médio, ou seja, num aumento da relação sinal/ruído. O desenvolvimento de um método de reconstituição^[32-34] do sinal leva em consideração que (i) o erro de uma dada medida é randômico, isto é, sua variação é independente da intensidade do sinal, (ii) que a sua média é igual a zero, (iii) que são distintos e (iv) não apresentam correlação.

Quando é utilizada uma matriz S , para uma máscara ideal, o vetor medida pode ser representado por

$$n = S\psi + e, \quad (41)$$

onde S é uma matriz Simplex quadrada- N ; n é o valor lido e e é o erro associado. O espectro estimado é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{\psi} &= S^{-1}n \\ \hat{\psi} &= S^{-1}(S\psi + e) \\ \hat{\psi} &= \psi + S^{-1}e. \end{aligned} \quad (42)$$

por sua vez, o erro quadrático médio e (MSE³) estimado é

$$e = \frac{4N\sigma^2}{(N+1)^2} \quad (43)$$

ou seja, o MSE em cada medida é reduzido por um fator de $\frac{(N+1)^2}{4N}$ ou, em outras palavras, a relação-sinal ruído (SNR⁴) é aumentada de um fator de

$$G_{SNR} = \frac{(N+1)}{2\sqrt{N}} \cong \frac{\sqrt{N}}{2}. \quad (44)$$

³ Do Inglês "Mean-Square Error"

I.4. Comparação de Sistemas Hadamard com Sistemas Fourier

I.4.1. Relação Sinal/Ruído

De acordo com a tabela I.1, pode ser notado que sobre a multiplexação, a matriz S aplicada para ambos os espectrofotômetros, de Hadamard e Fourier, resulta um fator de $\frac{1}{2}$. No espectrofotômetro de Hadamard resulta que cada elemento de resolução é detectado apenas na metade do tempo necessário para completar a medida. O fator de $\frac{1}{2}$ sobre a FT multiplexado resulta pelo fato que a metade da intensidade do espectro é perdida no espelho do interferômetro de Michelson.

Nem todos os autores concordam com o valor exato da vantagem da multiplexação, e para um ruído limitado pelo detector, há casos em que a SNR pode ser dado por $(1/2N)^{1/2}$ ou igual a $(1/8N)^{1/2}$ e até certo ponto como sendo $(1/4N)^{1/2}$.

I.4.2 Resolução

Outro fator a ser considerado na escolha entre o espectrofotômetro com transformada e o espectrofotômetro de varredura é a resolução espectral. A resolução espectral de um espectrofotômetro dispersivo (HT ou instrumento de varredura) é proporcional ao comprimento da grade de difração. No FT, a resolução é proporcional ao movimento do espelho. Para uma resolução de $0,002 \text{ cm}^{-1}$, a grade de difração deveria medir aproximadamente 2m de lado, ou no interferômetro, o espelho deveria ter um deslocamento de 2m.

Para a tecnologia atualmente disponível é mais fácil construir um interferômetro em que os espelhos tenham um grande deslocamento, mas o mesmo não é verdade para contruir uma grade de difração.com 2,0 m de lado. Em conseqüência disso os espectrofotômetros FT são mais capazes de obter

⁴ Do inglês "Signal-to-Noise Ratio"

melhores resoluções, apesar de que interferômetros em que os espelhos tem um longo caminho de deslocamento são muitos caros.

1.4.3 Faixa Espectral

Numa dupla sobreposição de alta ordem de uma grade de difração, o máximo da diferença de comprimento de onda que pode ser observado por um espectrofotômetro dispersivo é de aproximadamente a metade do maior comprimento de onda. O separador de feixe de radiação no espectrofotômetro FT (usado para separar os dois feixes que vem da fonte e dividi-los entre os espelhos móvel e fixo) tem função eficiente em apenas algumas faixas limitadas de comprimento de onda. Nos espectrofotômetros que utilizam grades de difração, uma maior faixa pode ser alcançada pelo uso de filtros e nos equipamentos que utilizam interferômetros seria necessário a mudança do separador de feixe de radiação para atingir um nova faixa espectral. Isto mostra que em relação a faixa espectral o equipamento dispersivo se sobressai sobre o equipamento interferométrico.

1.4.4. Número de Elementos de Multiplexação

Multiplexação refere-se ao número de elementos espectrais que podem ser monitorados simultaneamente. O número de elementos de multiplexação para um espectrofotômetro FT depende apenas da precisão no deslocamento do espelho móvel do sistema interferométrico, já no espectrofotômetro com transformada de Hadamard há uma limitação tanto pela grade de difração bem como pelo comprimento das multifendas utilizadas na confecção da máscara.

1.4.5. Ganho de Luminosidade ou Ganho de Energia Radiante

Devido ao espectrofotômetro FT não depender de nenhuma fenda, uma maior quantidade de luz chega ao detector, o que é conhecido como a vantagem de Jaquinot. Segundo Busch^[16], para um espectrofotômetro com a mesma

resolução e componentes ópticos de mesma dimensão um espectrofotômetro FT pode, em teoria, ter um aumento de ganho de 200 vezes na quantidade de luz que chega ao detector, em relação a um espectrofotômetro dispersivo.

O espectrofotômetro HT simples não possui nenhum incremento sobre os espectrofotômetros dispersivos, devido à utilização de fendas. Um espectrofotômetro HT duplo (dois detectores) pode ser construído para operar com um incremento de desempenho, mas este desempenho é limitado pelo número e tamanho dos pares de elementos que são simultaneamente abertos para entrada e saída nos planos focais do equipamento.

1.5. Revisão Bibliográfica

Alguns espectrofotômetros Hadamard "home-made" são citados na literatura. Decker e Harwit^[26] desenvolveram o primeiro espectrofotômetro que obteve sucesso de operação, sem erros sistemáticos, e que utiliza uma máscara com 19 fendas confeccionadas por foto-corrosão. Este equipamento foi utilizado para o estudo das linhas de emissão do mercúrio na faixa de 1712 nm-1688 nm. Os autores observaram que o uso da transformada de Hadamard é útil no caso em que há uma limitação pelo comprimento da banda ou quando a fonte de luz é de baixa intensidade, como no caso de estudo de estrelas ou nebulosas. Decker^[42], modificou o equipamento, previamente construído, substituindo a máscara de 19 fendas por uma de 255 ou uma de 2047 fendas. Com uma máscara do tipo cíclica, este equipamento foi utilizado no estudo analítico de gases emitidos nos escapamentos automotivos. A técnica com transformada de Hadamard no campo da espectroscopia ressurgiu em 1989, através de uma revisão de Treado e Morris^[28], em que é ressaltada a grande potencialidade da técnica na área de imagens.

Horiba et al^[43], desenvolveram um espectrofotômetro Hadamard de alta resolução, que foi utilizado no estudo das linhas de emissão do mercúrio na faixa de 1,685 a 1,715 μm , tendo sido determinadas bandas com 0,0026 nm de largura. Poppi et al^[44] desenvolveram um espectrofotômetro com transformada de

Hadamard que opera na região do visível, com um tempo de aquisição de espectros na ordem de 50 ms. Este equipamento foi utilizado como unidade de detecção num sistema de Análise por Injeção em Fluxo. Tai e Sloane^[45] e Sloane e Harwit^[46], descreveram vários erros associados à confecção e ao movimento da máscara. Dyer, Harms e Johnson^[47] e Dyer e Park^[48] desenvolveram algumas rotinas computacionais para minimizar e possivelmente eliminar os erros associados à máscaras em que há apenas um elemento defeituoso.

Para minimizar os erros apresentados pelas máscaras móveis, têm sido desenvolvidas as do tipo estacionárias. Sugimoto^[49] desenvolveu um espectrofotômetro infravermelho próximo de baixa resolução para monitorar gases atmosféricos (NH₃, CH₄, C₂H₄, C₃H₈ e H₂O) na região de 1000 nm-1800 nm. Este equipamento utiliza um arranjo linear com 16 diodos emissores de luz, posicionados como fonte de luz na entrada da rede de difração do espectrofotômetro e, como detector, um arranjo linear com 32 fototransistores de germânio. A precisão na medida de absorbância deste equipamento foi calculada como sendo de 2×10^{-5} e 5×10^{-7} absorbância para 1s e 30 min de integração, respectivamente. Um equipamento similar foi construído por Van Tassel e Wong^[1] utilizando uma máscara estacionária em um espectrógrafo modificado e um detector formado por um arranjo de fotodiodos. Tilota e Zhou^[35], por sua vez, desenvolveram um espectrofotômetro na região do infravermelho. Este equipamento utiliza uma máscara formada por um arranjo de quinze fios de Ni-Cr espaçados por 0,5 mm e com 1,2 cm de comprimento e um detector do tipo piroelétrico, desenvolvido exclusivamente para este equipamento, formado por uma placa de LiTiO₃, cujo o tempo de resposta é de 1,5 s. Fateley e Tilotta^[50] utilizaram máscaras estacionárias formadas por um arranjo de cristal líquido (LC-OSAs) na espectroscopia Raman e na espectroscopia de emissão atômica multiplexada. OSAs é também conhecido como modulador espacial de luz e consiste de uma matriz eletronicamente endereçável em que os elementos podem assumir a posição transparente ou opaca. A seqüência transparente significa 1 e a opaca significa zero. O primeiro equipamento dispersivo que utilizou uma máscara estacionária eletro-óptica foi o desenvolvido por Hammaker (Treado^[28] apud

Hammaker^[51]). Eles construíram um arranjo com 63 elementos constituídos por óxido de Vanádio. Treado e Turner^[52] desenvolveram o primeiro espectrofotômetro Hadamard que utiliza um Filtro Óptico Acústico Sintonizável (AOTF) como monocromador. Este equipamento não utiliza máscaras fixas e a multiplexação é realizada por meio da combinação de sinais de radiofrequência.

O código de multiplexação Hadamard é também utilizado em outras áreas, como na eletroquímica (Treado^[28] apud Seeling^[53] e (Treado^[28] Apud Pospisil^[54]). Rohwedder e Pasquini^[55] desenvolveram um potenciostato que utiliza arranjos de 31 eletrodos lidos de forma multiplexada. Outras áreas em que a transformada de Hadamard vem sendo utilizada é na espectrometria de massas (Arikava^[56]) e na ressonância nuclear magnética (Treado^[28] apud Blümich^[57]). Uma área na ressonância nuclear em que a transformada de Hadamard vem sendo bastante utilizada é na área médica^[58,59], para o tratamento de imagens 3D.

A grande dificuldade apresentada nas montagens de espectrofotômetro, que utilizam o código de multiplexação Hadamard encontra-se associada à coleta de luz. Decker^[42] desenvolveu um sistema capaz de realizar a desdispersão da luz através da máscara posicionada na bisetriz de um espelho que forma um ângulo de 90°. O raio que passa pela máscara é refletido e retorna através do arranjo de Czerny-Turner sendo, então, medido em um detector posicionado na fenda de entrada. Zhou e Tilotta^[34] desenvolveram um sistema que utiliza uma pós-óptica formada por outro arranjo de Czerny-Turner para desdispersar o sinal que passa pela máscara.

1.6. Objetivos

Baseado na análise de vários artigos que citam a utilização da transformada de Hadamard em equipamentos espectrofotométricos e os problemas que são encontrados na sua aplicação. Foi proposto este trabalho com o objetivo de desenvolver a técnica da construção da instrumentação que utilize a região do infravermelho próximo e verificar a performance do uso da transformada de Hadamard nesta região espectral.

Inicialmente foi proposto o desenvolvido um equipamento que opera no modo simples feixe para ser analisado o ganho em que a técnica de multiplexação oferece em relação ao sinal/ruído.

Este equipamento foi modificado para operar no modo duplo feixe para verificar se é possível haver a correção do drift da fonte, utilizando um sistema multiplexado.

Para verificar a performance na montagem que utiliza o sistema duplo feixe foi proposto o desenvolvimento de algumas metodologias analíticas. Estas metodologias se resumem na determinação do teor de água em amostras de etanol hidratado, e a determinação de olefinas totais em parafinas C10-C13.

II. CONSTRUÇÃO DE UM ESPECTROFOTÔMETRO NIR COM TRANSFORMADA DE HADAMARD

A finalidade da construção do espectrofotômetro NIR com transformada de Hadamard foi verificar experimentalmente o aumento da relação sinal/ruído e, ao mesmo tempo, obter conhecimentos sobre instrumentação na região do infravermelho próximo. Optou-se pelo uso de uma máscara linear, já que a máscara do tipo radial, utilizada na construção de outro espectrofotômetro Hadamard desenvolvido pelo grupo^[44], embora permita a construção de instrumentos mais rápidos, dificulta o uso de muitos elementos de multiplexação.

A máscara foi posicionada na saída do plano focal, como descrito por Decker e Hawit^[26], e foi utilizada uma chave óptica para o seu posicionamento, evitando erros de alinhamento, que é a maior causa para o insucesso de sistemas mecânicos que utilizam máscaras móveis.

Outros tipos de sistemas têm sido desenvolvidos para evitar a ocorrência destes erros, entre os quais podemos citar as máscaras eletro-ópticas que foram bastante utilizadas, mas que também apresentam um outro tipo de problema associado à imperfeição no bloqueio e na passagem da luz, além de que o material absorve na região NIR^[31]. Recentemente, o uso do AOTF (Filtro Óptico Acústico Sintonizável) vem surgindo como uma nova alternativa, mas apresenta o inconveniente de que apenas um número muito limitado de frequências podem ser utilizadas na multiplexação^[52].

O espectrofotômetro construído pode operar no modo de simples feixe para medidas de refletância, transmitância ou absorbância e no modo de duplo feixe para medidas de absorbância ou transmitância. No modo duplo feixe, utilizam-se dois amplificadores síncronos ("lock-in"). Os amplificadores síncronos apresentam possibilidade de aquisição de dados através de porta serial RS232C ou paralela, utilizando uma placa GPIB ou uma placa ADVANTEC 812C.

Para a detecção do sinal foram testados dois tipos de detectores: o detector de PbS (sulfeto de chumbo) resfriado por um sistema "peltier" e o detector de

GaAs (gálio-arsênico) que tem um sistema de controle de resfriamento também do tipo “peltier” e atinge -10° C.

O espectrofotômetro construído foi avaliado quanto a capacidade de correção de “drift” utilizando a configuração de duplo feixe e algumas metodologias analíticas foram desenvolvidas para verificar a performance do equipamento.

II.1. Construção do Sistema de Multiplexação

II.1.1. Planejamento de Pesagens

Devido à dificuldade para a confecção de uma máscara com elementos que tenham uma dimensão muito reduzida e a intenção de se conseguir um equipamento que ofereça uma boa resolução, optou-se pelo sistema de multiplexação, que utiliza uma matriz_S quadrada com 255 linhas por 255 colunas. Este tipo de sistema consegue satisfazer bem os dois requisitos. O método escolhido foi o da matriz cíclica, desenvolvido por Freedman^[32], em vista de ser o que apresenta as melhores condições de implementação prática. Este método foi utilizado para gerar a matriz_S e está baseado na ciclização de uma seqüência do tipo $N=2^n-1$, gerada por meio de um polinômio primitivo, já discutido anteriormente.

De acordo com o número de elementos definido para a multiplexação, que no presente caso são 255, o polinômio utilizado foi o de grau 8 (ver apêndice I):

$$N = 2^n - 1$$

$$N = 2^8 - 1 = 256 - 1 = 255$$

$$P_n(x) = x^n + a_{n-1}x^{n-1} + \dots + a_0$$

$$P_8(x) = x^8 + 0x^7 + 0x^6 + 0x^5 + x^4 + x^3 + x^2 + 0x + 1$$

$$P_8(x) = x^8 + x^4 + x^3 + x^2 + 1$$

onde os coeficientes são: $a_0=1$, $a_1=0$, $a_2=1$, $a_3=1$, $a_4=1$, $a_5=0$, $a_6=0$, e $a_7=0$. Estes coeficientes são substituídos na equação abaixo para gerar a primeira linha da matriz.

$$e_{m+n} = \sum_{i=0}^{n-1} a_i e_{m+i} \quad (0 \leq m \leq N - n - 1).$$

II.1.2. Programa para Desenhar Máscaras de Hadamard Lineares

Foi desenvolvido um programa em Visual Basic 3.0 para gerar e desenhar a seqüência para a obtenção da primeira linha da matriz de Hadamard. O programa segue o algoritmo desenvolvido por Freedman para o cálculo da primeira linha sendo que este valor é armazenado em forma de um vetor para ser utilizado posteriormente para gerar a matriz_S e a sua inversa

O programa desenvolvido atua em várias etapas: a primeira, em que a tela de entrada e a tela de saída são mostradas como na Figura II.1 e na Figura II.2. O programa requer que o operador informe o número de elementos para a multiplexação. O programa, que está listado no apêndice I, gera uma seqüência de “zeros” e “uns” que será utilizada para a construção da matriz_S e da sua inversa.

Esta construção se dá por meio do processo de cálculo da primeira linha da matriz_S e de sua ciclização, que já foi discutida anteriormente. A próxima etapa consiste no desenho da máscara, que é a representação gráfica da seqüência de zeros e uns, onde o 1 representa um elemento vazado, que permite a passagem da luz, e o zero um elemento não vazado, ou seja, que bloqueia a passagem da luz. O operador fornece as dimensões do elemento, que são: o tamanho, a altura e o número total de elementos. A Figura II.3 mostra um desenho da máscara.

Em testes iniciais a máscara foi impressa em um filme de transparência utilizando uma impressora laser de 800 dpi, porem apresentava um grande

atenuação no sinal devido ao seu material (polietileno) absorver na região do infravermelho próximo. Por este motivo, o aço inox foi utilizado na obtenção da máscara.

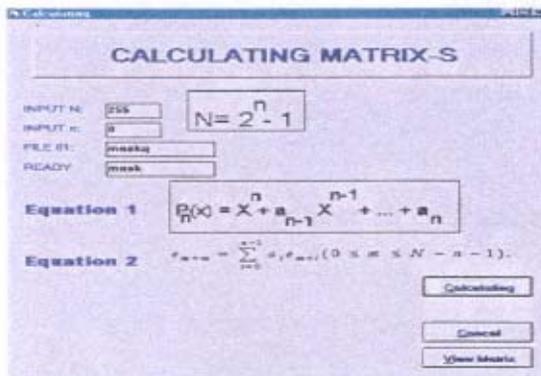


Figura II.1. Tela de entrada.



Figura II.2. Tela de saída.

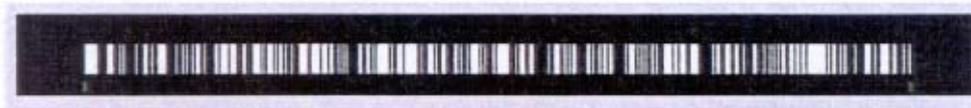


Figura II.3. Desenho da máscara.

II.1.3. Confeção da Máscara

As dimensões da máscara foram definidas levando em consideração as características da rede de difração e do foco do espelho. Estas características são determinantes no cálculo da dispersão óptica linear, e o valor calculado é de 14,99 nm/mm.

A máscara foi planejada para que cada elemento tenha a dimensão de 0,250 mm de largura por 4,00 mm de altura e o conjunto com os 255 elementos, tenha uma dimensão de 63,75 mm de comprimento por 4,0 mm de altura.

A máscara foi desenhada inicialmente, para testes preliminares, em um filme de transparência, como já foi citado anteriormente. De posse do desenho, a máscara foi confeccionada (Figura II.4) em uma lâmina de aço inox de 0,25 mm de espessura, a qual foi submetida ao ataque químico por meio de um processo de anodização. Este processo é utilizado para escurecer a superfície da máscara e com isso evitar que nela ocorra reflexão de luz. A máscara foi confeccionada na indústria Metalfoto S.A, com sede em Cotia - SP.

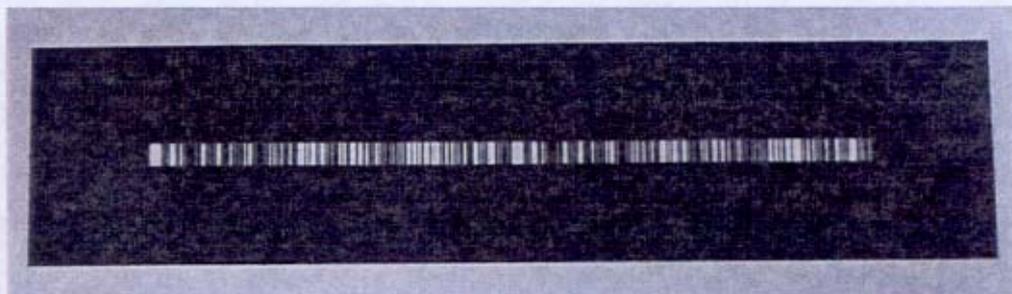


Figura II.4. Foto da máscara de Hadamard linear construída.

II.1.4. Dispositivo de Movimentação da Máscara de Hadamard

No tipo de espectrofotômetro construído o dispositivo de deslocamento linear da máscara é extremamente importante. A reprodutibilidade e exatidão espectrais são conseqüências diretas da precisão conseguida na movimentação da máscara, uma vez que o elemento de dispersão permanece imóvel durante a obtenção do espectro.

II.1.4.1. Parte Mecânica

Pelo motivo especificado acima, tentou-se vários tipos de suportes para movimentação da máscara. O primeiro suporte foi baseado no mecanismo de um "plotter", onde a máscara era fixada na cabeça de impressão. Este tipo de suporte não apresentou um bom desempenho devido à grande dimensão do mesmo, o que não permitia um bom posicionamento da parte óptica. Outro tipo de suporte foi

testado, baseado no carro de uma impressora matricial e novamente não houve sucesso. Finalmente baseado nos dois modelos, foi projetado e desenvolvido um novo sistema de movimentação o qual foi construído na oficina de mecânica fina do Instituto de Química da Unicamp. Este suporte foi confeccionado em uma chapa de alumínio de 2,0 mm de espessura na qual foi aberta uma janela com as dimensões da máscara para a passagem da radiação infravermelho próximo. As Figuras II.5 e II.6 mostram o esquema e o dispositivo de movimentação da máscara que foi construído. O componente básico deste dispositivo é o atuador linear que oferece uma precisão de deslocamento igual a $\pm 0,005$ mm. O atuador emprega um motor de passo sendo que a cada passo o deslocamento linear produzido é de 0,025 mm. A Figura II.7 mostra o atuador linear empregado na movimentação da máscara. Desta forma, para a máscara de 255 elementos, 10 passos do motor são necessários para cada deslocamento. Embora bastante preciso, o dispositivo pode acumular variações de passos após várias operações de deslocamento completo da máscara. Para evitar este tipo de erro, a máscara é reposicionada a cada ciclo de medida (ida e volta), empregando-se uma chave óptica (Figura II.5) que detecta a passagem de uma ranhura feita na superfície anodizada da máscara.

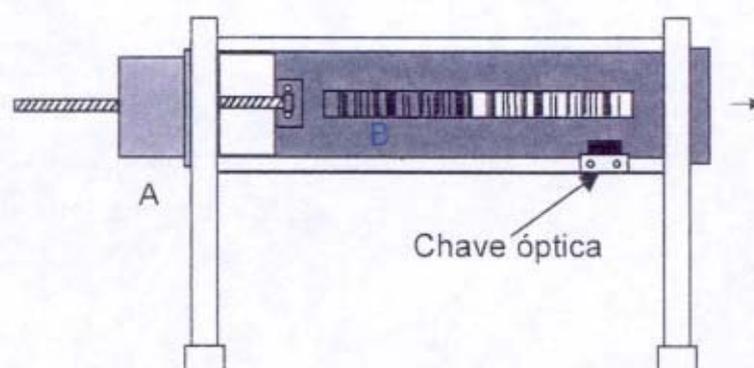


Figura II.5. Dispositivo posicionador da máscara de Hadamard. A, atuador linear B, máscara de Hadamard.



Figura II.6. Foto do dispositivo posicionador da máscara de Hadamard.

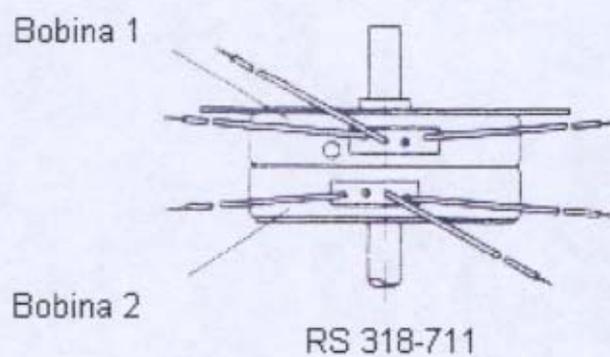


Figura II.7. Desenho do motor de passo utilizado na movimentação da máscara.

II.1.4.2. Parte Eletrônica

A chave óptica, cuja posição sinalizada na Figura II.5, é do tipo reflexiva (RS, Cat #307-913). Ela é composta de um LED infravermelho próximo ($\lambda_{\text{máx}} = 990$ nm) e de um foto-transistor, inseridos no mesmo encapsulamento. A Figura II.8

mostra o desenho da chave óptica empregada e a Figura II.9 mostra o esquema do circuito utilizado, empregando um operacional 741 na configuração de comparador que permite registrar uma pequena variação da tensão referente ao estado em que ocorre reflexão ranhura da máscara. Foi empregada uma realimentação, utilizando um resistor de 10 M, ligado à entrada inversora para aumentar o ganho do sinal gerado pela chave óptica. A tensão de comparação foi ajustada para responder a uma variação na corrente na base do foto transistor na faixa de 2mA. Havendo uma transição, o sinal é invertido e aterrado por meio de um diodo e outro diodo do tipo zener é foi empregado para limitar a tensão em 5V (Nível TTL), para que o sinal possa ser monitorado por meio de um microcomputador.

A etapa seguinte do projeto foi o desenvolvimento de uma fonte simétrica de $\pm 5V$ e de 10 A para alimentar o motor de passo e os circuitos da chave óptica e do atuador linear.

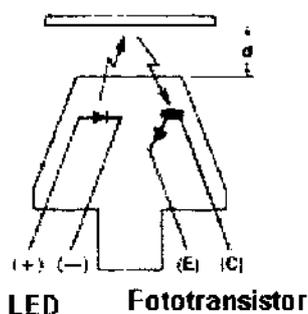


Figura II.8. Desenho da chave óptica utilizada.

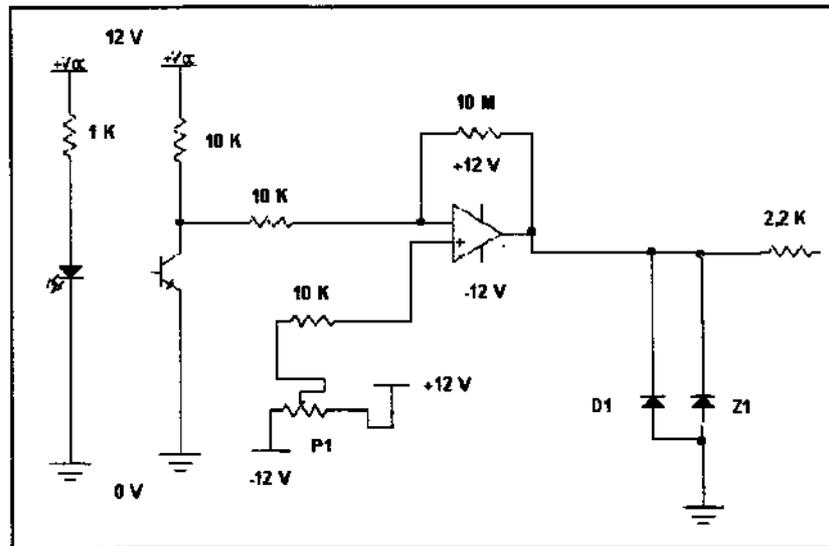


Figura II.9. Esquema do circuito eletrônico da chave óptica utilizada para posicionar a máscara.

Inicialmente foi empregado para a movimentação do atuador linear um circuito integrado tipo SAA1027, da Philips. A Figura II.10 reproduz algumas informações do fabricante do circuito integrado SAA1027, por meio de uma tabela com a seqüência de pulsos, que é empregada na movimentação do atuador linear.

Foi utilizado o circuito descrito na Figura II.11 para gerar uma seqüência de pulsos para a movimentação do motor. O SAA1027 é um circuito integrado para ser utilizado como "drive" de um motor de passo de 4 fases. Consiste de um contador de 4 estados bidirecional e um conversor de código para comandar as quatro seqüências de saída. As Linhas L1, L2 e L3 recebem os sinais TTL que são fornecidos pela placa de aquisição de dados (Advantec 812). Os bits 0, 1, e 2 foram utilizados para gerar a seqüência de pulsos ("steps"), direção e controle, respectivamente.

O circuito operacional LM348 foi empregado na configuração de comparador. O byte emitido por meio da placa advantec 812 tem em sua estrutura os sinais de 0V e 5V, onde as seqüências de byte 00001111 e 00001110 são

utilizadas para inicializar, direcionar o motor para andar para frente e movimentar o motor e a seqüência 00000100 e 00000101 para inicializar, direcionar o motor para trás e movimentá-lo. Estas seqüências são representadas pelos números decimais 15 e 14 e 4 e 5, respectivamente.

SEQ CONT.	ALTO				BAIXO			
	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4
0	0	1	0	1	0	1	0	1
1	1	0	0	1	0	1	1	0
2	1	0	1	0	1	0	1	0
3	0	1	1	0	1	0	0	1
0	0	1	0	1	0	1	0	1

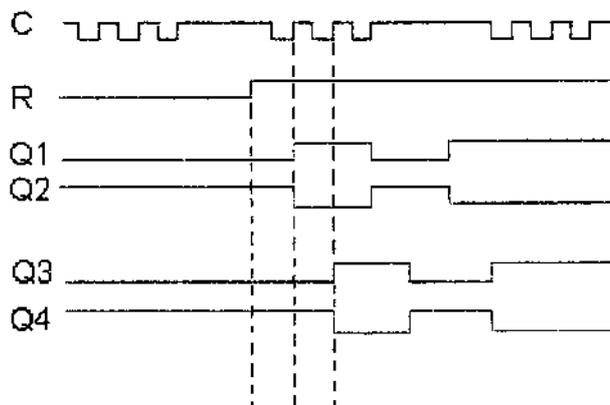


Figura II.10. Seqüência de pulsos utilizados para acionar o atuador linear.

O sistema desenvolvido para movimentar o motor de passo não forneceu um resultado satisfatório devido à incompatibilidade entre o drive SAA1027 e o atuador linear RS 318-711, que ocasionou perda da seqüência de passos. Para solucionar este problema, um novo drive foi desenvolvido utilizando quatro transistores de potência de tipo TIP116, que suporta uma corrente de até 15 A. A Figura II.12 mostra o esquema eletrônico do drive desenvolvido para movimentar o atuador linear. A seqüência de bits é enviada pela placa de controle (Avantec 812) na forma de um byte obedecendo uma tabela fornecida pelo fabricante do atuador linear.

Os bytes enviados para a movimentação para frente correspondem às seqüências de bits 1001, 1100, 0110, 0011 que, por sua vez, compreendem os

números 9, 3, 6, e 12. na base decimal, respectivamente, os quais são enviados para controlar o atuador linear.

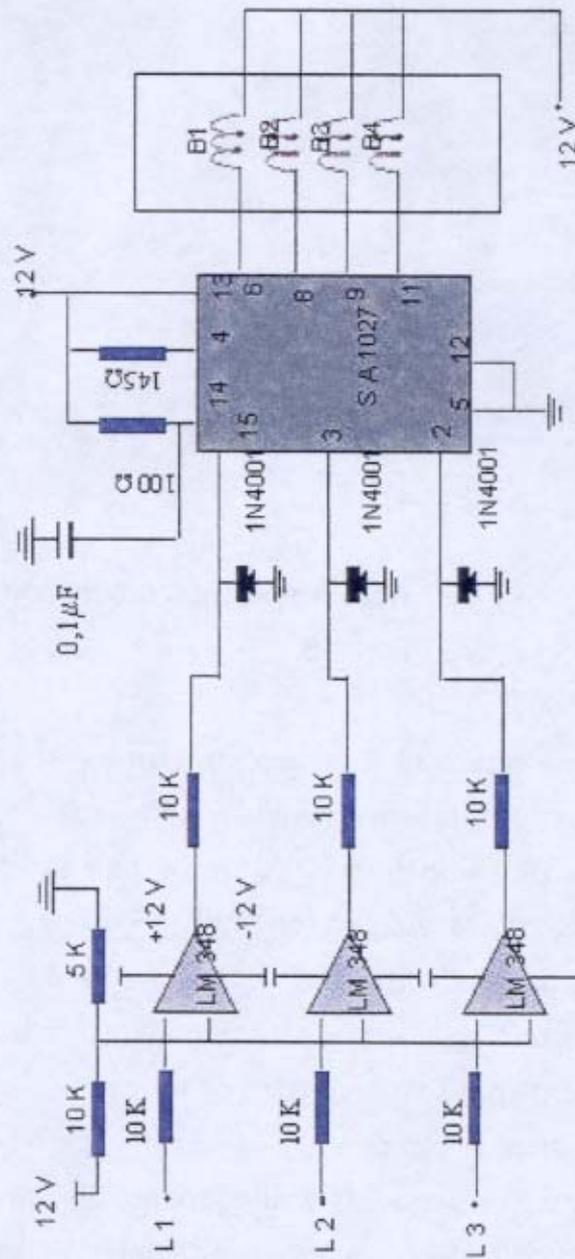


Figura II.11. Circuito desenvolvido utilizando o CI SAA1027 para a movimentação do atuador linear.

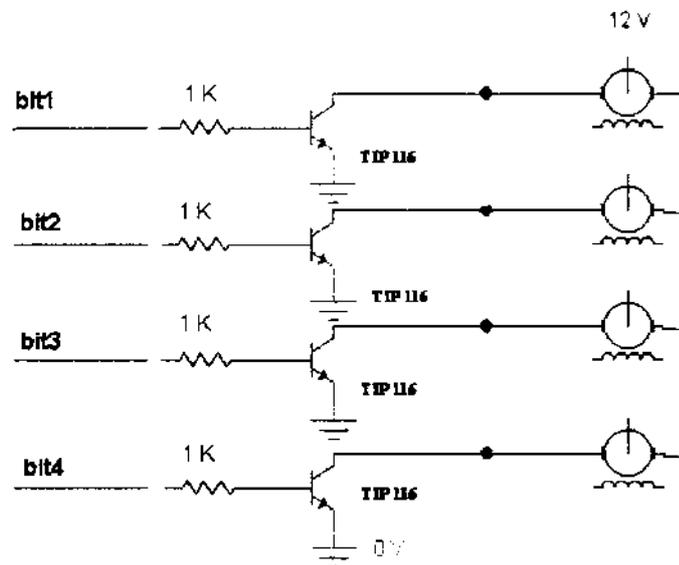


Figura II.12. Novo circuito para movimentação do moto de passo baseado nos transistores TIP 116.

A seqüência de bits é passada do computador para a placa (Advantec 812) utilizando uma DLL escrita em linguagem assembler para realizar a comunicação entre o micro e a placa. Esta DLL é de domínio público e está disponível no site da CICA Center for Innovative Computer Applications (<http://www.cica.indiana.edu>).

Um bit 1 representa uma tensão de 5V ou uma corrente de 100 mA na base do transistor (TIP 116) que tem a função de uma chave fechando o circuito e possibilitando que uma corrente passe através da bobina.

Foi verificado que quando o computador executa a operação de leitura ou escrita de dados utilizando uma placa de aquisição no ambiente Windows, o sistema pode interromper a operação momentaneamente para atender uma solicitação do mouse. Isto provoca uma pequena variação no sinal medido levando a um erro. Este erro é ocasionado porque, por exemplo, o sinal que está sendo amostrado neste momento não é lido. Para solucionar este problema foi desenvolvida, em linguagem visual C++, uma DLL, listada no apêndice II (para

desabilitar algumas interrupções que são solicitadas ao nível de CPU como, no caso do Windows, a interrupção do mouse. DLLs (Dynamic Link Library - bibliotecas de ligação dinâmica) são programas compilados para o Windows que são acessados no momento em que são executados e logo depois são retirados da memória. No apêndice II encontra-se a listagem do programa que foi utilizado para controle e movimentação do atuador linear que é responsável pela movimentação da máscara.

Uma parte da rotina é apresentada a seguir: Ela está subdividida em três sub-rotinas que são mover_máscara1, mover_máscara2 e mover máscara_3. Será discutida apenas uma das rotinas porque estas são bem similares.

Sub mover_máscara1 () 'mover máscara para frente

```

For passo = 1 To 10
    t = t + 1
    If t = 1 Then
        byte% = 9
    ElseIf t = 2 Then
        byte% = 12
    ElseIf t = 3 Then
        byte% = 6
    ElseIf t = 4 Then
        byte% = 3
    End If
    For x = 1 To 4000: Next x
    out digoutLSB%, byte%
    For tt = 1 To 5000: Next tt
    If t >= 4 Then t = 0
Next passo

```

Passo é a variável contadora responsável pelo deslocamento da máscara. Como foi visto anteriormente, cada elemento da máscara tem a dimensão de 0,25 mm; então, serão necessárias 10 seqüências de bits para movimentar a máscara de uma distância igual à largura de um elemento da máscara. Estas seqüências são passadas para o drive de movimentação através da instrução digoutLSB%,byte%. A instrução digoutLSB%,byte% contém um endereço de memória na primeira posição, que neste caso é o valor hexadecimal 22DH ou 557 em decimal, e o valor do byte que será enviado. A linha: for x=1 to 4000:next x, proporciona um intervalo de tempo entre os pulsos enviados ao atuador linear, mantendo a freqüência de pulsos dentro do limite máximo de 360 pulsos por segundo, tolerada pelo motor.

II.2. Sistema Óptico de Dispersão

A etapa de determinação e otimização do sistema óptico demandou bastante tempo. Foram testados três tipos de sistemas: o sistema Czerny-Turner assimétrico^[60] o sistema de Czerny-Turner modificado^[61] que é utilizado para sistemas onde se tem uma grande faixa de dispersão de luz como no caso de espectrógrafos, e o sistema de Czerny-Turner simétrico^[62]. O motivo pelo qual foram testados vários tipos de sistemas foi o de que a luz multiplexada, após ser coletada pelo espelho, não consegue formar um ponto focal. Com isto, a imagem da fenda de entrada que deveria ser formada foi, na realidade, observada como a do filamento da lâmpada. Após várias tentativas o sistema que mostrou um melhor desempenho foi o de Czerny-Turner simétrico, um dos mais comumente encontrado em sistemas comerciais. Apesar de não se ter conseguido formar a imagem da fenda de entrada, houve uma grande redução no tamanho da imagem formada.

O diagrama esquemático do sistema óptico montado é mostrado na Figura II.13. O arranjo óptico obedece, como mencionado, a montagem de Czerny-Turner simétrica e possui uma fenda de entrada que pode variar de 0,001 mm a 0,4 mm (fendá totalmente aberta) de largura e de 4,0 mm de altura. Como elemento dispersivo foi empregada uma rede de difração com 2950 ranhuras cm^{-1} (Spectronic Instruments)(C) em que a maior eficiência ("blaze") é obtida em 1600 nm e os espelhos (Earling Optics) (E) utilizados são do tipo esférico com 10,0 cm de diâmetro e 20,00 cm de foco.

As equações abaixo mostram os cálculos utilizados para dimensionar o sistema óptico. A dispersão linear^[63] foi calculada segundo a Equação (45), onde f é o foco do espelho e D_A é a dispersão angular.

$$D_L = f \cdot D_A \quad (45)$$

A grade possui 2950 ranhuras/cm, ou seja, a sua constante de separação a foi calculada como sendo $3,4 \times 10^{-4}$ cm e o ângulo de dispersão na primeira ordem para o "blaze" da grade foi de $28,072^\circ$. O cálculo da dispersão angular^[83] D_A é calculado de acordo com a Equação (46).

D – Fenda variável
C – Grade de Difração
E – Espelhos
 $\overline{ED} = 20,0$ cm
 $\overline{EH} = 20,0$ cm
 $\overline{AB} = 40,0$ cm
 $\theta = 105^\circ$
 $f = 200$ mm

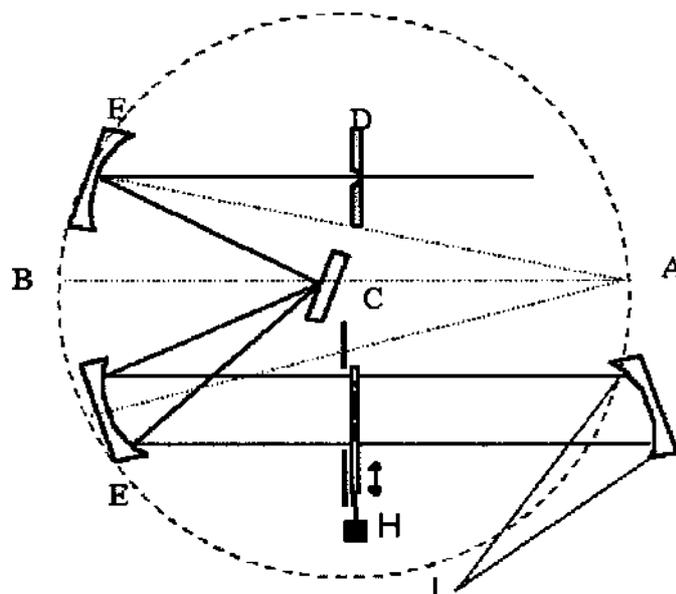


Figura II.13. Arranjo óptico de Czerny-Turner utilizado no espectrofotômetro construído.

$$D_A = \frac{m}{a \cos \theta} \quad (46)$$

onde m é a ordem para o "blaze" da rede. Assim, o valor da dispersão angular calculada foi de $0,0060^\circ/\text{nm}$ e a dispersão linear de $0,0667$ mm/nm ($14,99$ nm/mm). A faixa espectral calculada ficou situada aproximadamente entre 800 e 1756 nm ou 1756 nm e 2712 nm.

A radiação dispersa é focalizada sobre a superfície da máscara e parte da radiação que passa pelas máscaras é recombinada com a utilização de outro

espelho esférico de 10,0 cm de diâmetro e de 20,00 cm de foco, localizado a 20,00 cm do plano focal da luz que passa pela máscara.

Todos os suportes para os espelhos, lentes e para a rede de difração foram confeccionados pela OPTROM – localizada em Campinas-SP. O suporte da máscara, da fenda de entrada e do recortador de luz (chopper mecânico) foram confeccionados na oficina de mecânica de precisão do Instituto de Química da Unicamp.

O espectrofotômetro foi construído sobre uma placa de alumínio com 80,00 cm de largura 2,5 m de comprimento e 1,0 cm de espessura e o seu esquema é mostrado na Figura II.14.

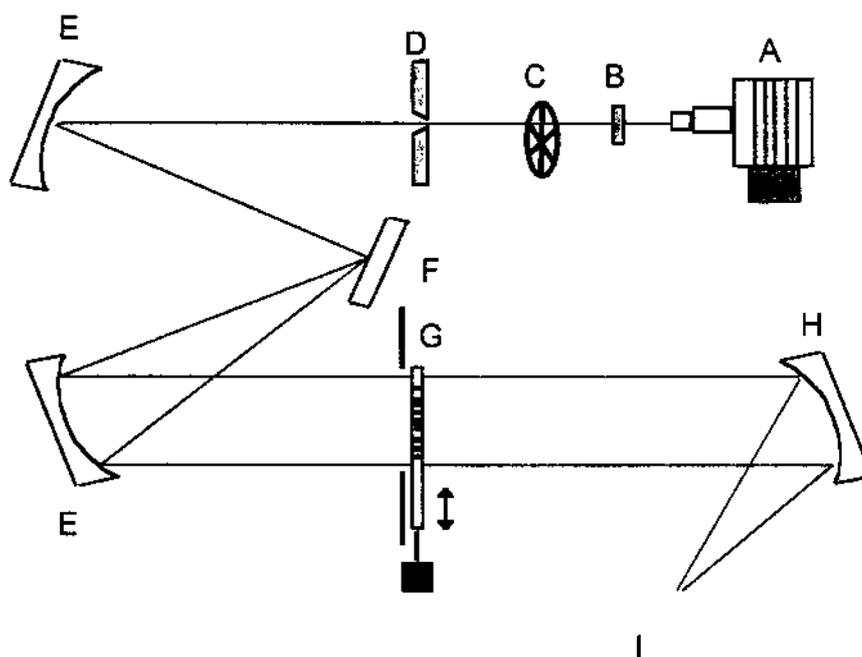


Figura II.14. Esquema da parte óptica do equipamento construído.

Na Figura II.14 estão representados: A, fonte de luz halógena; B, filtro de transmissão (corte abaixo de 870 nm); C, recortador de luz; D, fenda de entrada; E, espelhos do sistema monocromador Czerny-Turner simétrico; F, rede de difração, G, máscara de Hadamard e seu dispositivo de deslocamento; H, espelho

desdispersor I, posição do arranjo óptico para obtenção de espectros de refletância ou absorbância.

A recombinação da luz dispersa após ter passado pela máscara no ponto assinalado por I na Figura II.14 deveria idealmente fornecer a imagem da fenda de entrada. Mas, em virtude da óptica simplificada utilizada não foi possível obter esta imagem. Ao invés da imagem da fenda como era o esperado, foi formada a imagem ampliada do filamento da lâmpada. A imagem do filamento ocupa uma área de aproximadamente $1,5 \text{ cm}^2$. Esta imagem apresentou-se de forma não uniforme quanto à composição da radiação. Devido a isto, vários arranjos para coletar a luz foram testados de modo a reduzir ao máximo a perda da luz, e permitir que os detectores observassem o sinal desdispersando de forma mais uniforme. A Figura II.15 mostra a foto do sistema óptico montado para a dispersão da luz no equipamento construído.

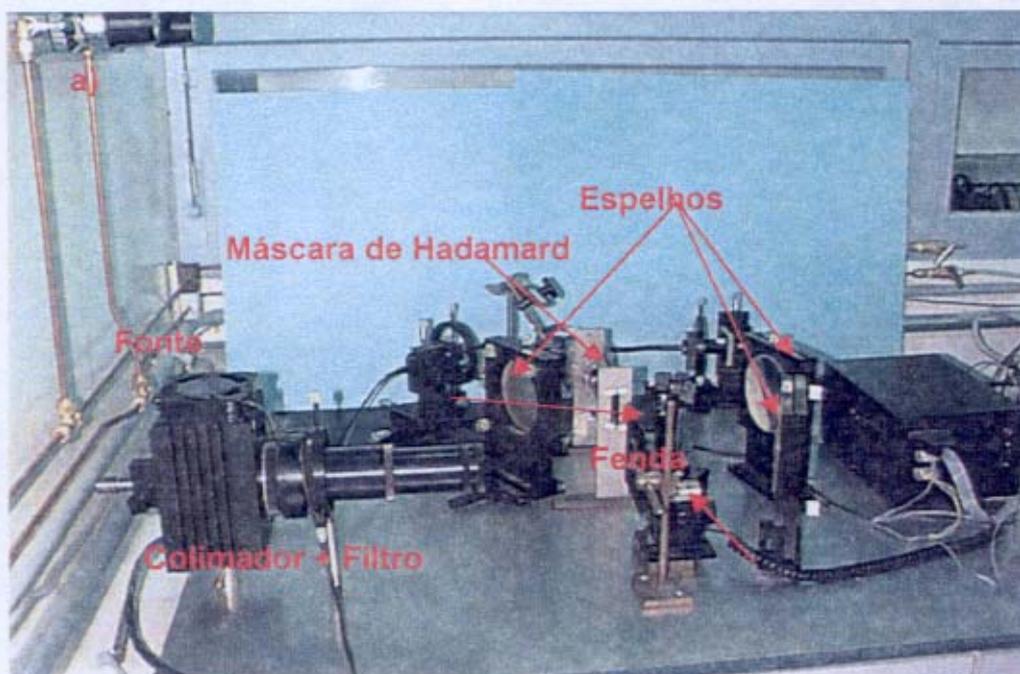


Figura II.15a. Vista lateral do sistema óptico de dispersão do espectrofotômetro construído.

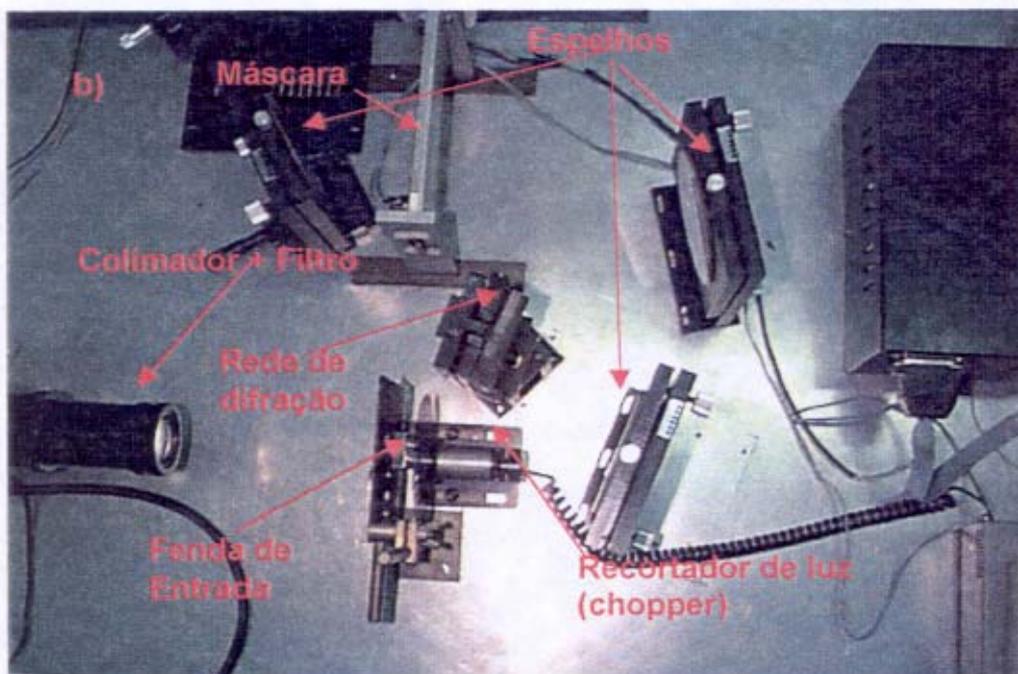


Figura II.15b. Vista superior do sistema de dispersão do espectrofotômetro construído.

II.3. Sistema Óptico de Desdispersão

Como foi mencionado na revisão bibliográfica, a grande dificuldade encontrada nas montagens de equipamentos dispersivos que utilizam a técnica de multiplexação Hadamard é a etapa de detecção. Isto ocorre devido à grande dificuldade em conseguir recombinar a luz multiplexada que passa pela máscara.

A luz, ao recombinar-se, forma uma imagem ampliada do filamento da lâmpada que é maior que a área útil do detector. Como o ruído associado ao detector aumenta com o quadrado de sua área útil, os detectores são construídos com uma pequena área sensível. Alguns autores sugerem, como uma alternativa, a utilização de um novo sistema monocromador após a máscara, para realizar a desdispersão da luz e, assim, a imagem da fenda poder ser focalizada sobre o

detector. Uma outra sugestão é a utilização de um espelho em forma de ângulo de 90° após a máscara. A luz, ao passar pela máscara, é refletida da superfície do espelho e retorna através do sistema monocromador percorrendo o caminho inverso possibilitando, assim, que a imagem da fenda de entrada seja focalizada no detector. Nesta configuração, o sistema utilizado para dispersar a luz e o mesmo usado na sua desdispersão.

II.3.1. Sistema de Feixe Único

II.3.1.1. Arranjo Óptico Utilizando uma Esfera de Integração de Luz

Baseando-se nestas observações, foi proposta, uma nova configuração que coleta e homogeniza toda a luz que passa pela máscara. Esta nova configuração utiliza uma esfera de integração de luz que é revestida internamente com um teflon especial, o spectralon, com 99,99 % de refletância, na região NIR.

Esferas de integração de luz são freqüentemente utilizadas em medidas de refletância, nas quais sua função é fazer com que a luz seja refletida várias vezes na sua superfície antes de chegar ao detector. Isto proporciona um aumento no sinal medido e torna mais homogêneo possível o feixe de medida. Vários equipamentos comerciais utilizam esferas de integração nas medidas de refletância.

A eficiência máxima, τ , de uma esfera de integração é definida como a razão entre o fluxo na porta de saída (ϕ_s) sobre o fluxo total(ϕ_t).

$$\tau = \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_t} = \frac{\rho f_e}{1 - \rho(1 - f_j)} \quad (47)$$

onde: ε_s é o fluxo total na porta de saída(watts)

ε_e é o fluxo total de incidência(watts)

f_e (área da porta de saída)/(área total da superfície da esfera)

f_j (soma da área de todas as portas)/(área total da superfície da esfera)

ρ (refletância na parede da esfera ($0 \leq \rho \leq 1$))

No presente caso, a esfera utilizada tem $\phi=10$ cm de diâmetro e quatro aberturas, sendo três de $\phi= 1,5$ cm de diâmetro e uma de $\phi=0,5$ cm de diâmetro. Estas aberturas estão espaçadas por um ângulo de 90° .

Deve ser notado que a equação acima é específica para o caso em que o fluxo total da radiação incidente é focalizado sobre a superfície da esfera. A eficiência máxima calculada por meio desta equação pode ser um pouco enganosa. Esta definição é específica para uma porta individual e ignora o fato que o fluxo total existente na porta é caracterizado por uma distribuição Lambertiana.

Uma esfera de integração tem o seu interior revestido com uma substância que tem uma reflexão difusa ou Lambertiana próxima a perfeição. Em um século, desde que foi proposta, ela tem sido pouco utilizada. Entretanto com o desenvolvimento de novos revestimentos o seu uso vem sendo intensificado nos últimos 20-30 anos.

A luz que entra na esfera de integração é refletida por toda a sua parede de forma a proporcionar que chegue uma distribuição uniforme do feixe sobre o detector, que fica completamente independente do ângulo de incidência da luz na entrada da esfera.

A primeira montagem utilizando a esfera de integração foi realizada para medidas de refletância. Nesta montagem foram utilizados um detector de sulfeto de chumbo e um suporte especial para amostras sólidas. Neste tipo de montagem, a luz que atinge a amostra fica refletindo na superfície da esfera até atingir o detector. Uma desvantagem deste tipo de arranjo é que são necessárias duas medidas, a da referência que é um padrão com 99,99 % de refletância e a da amostra.

A luz que vem da máscara passa na janela da esfera e é incidida sobre a amostra e depois é refletida na superfície da esfera até atingir o detector. As

Figuras II.16, II.17 e II.18 mostram o posicionamento do detector e do suporte de amostras na esfera de integração.

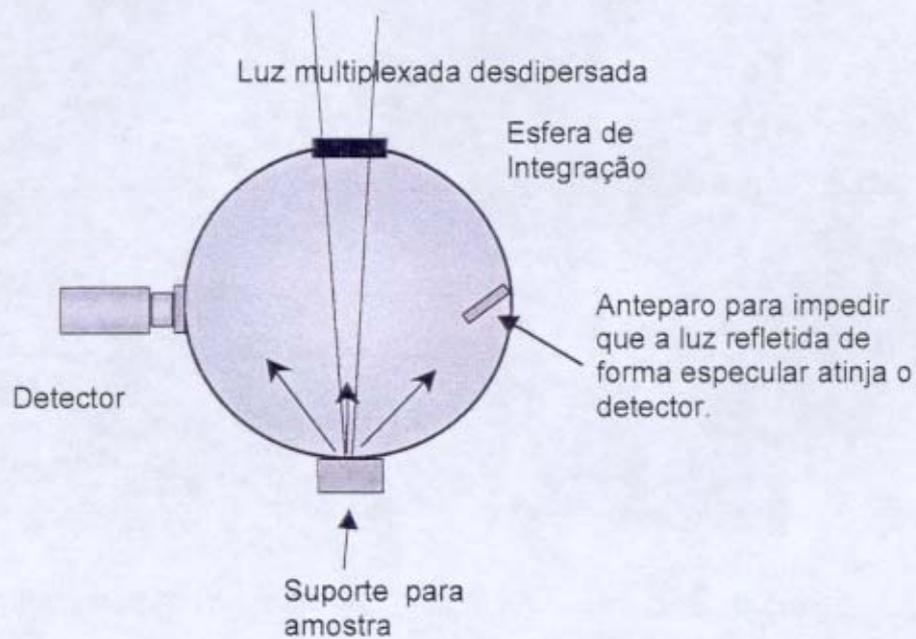


Figura II.16. Arranjo para medição de Refletância utilizando a esfera de integração de luz.

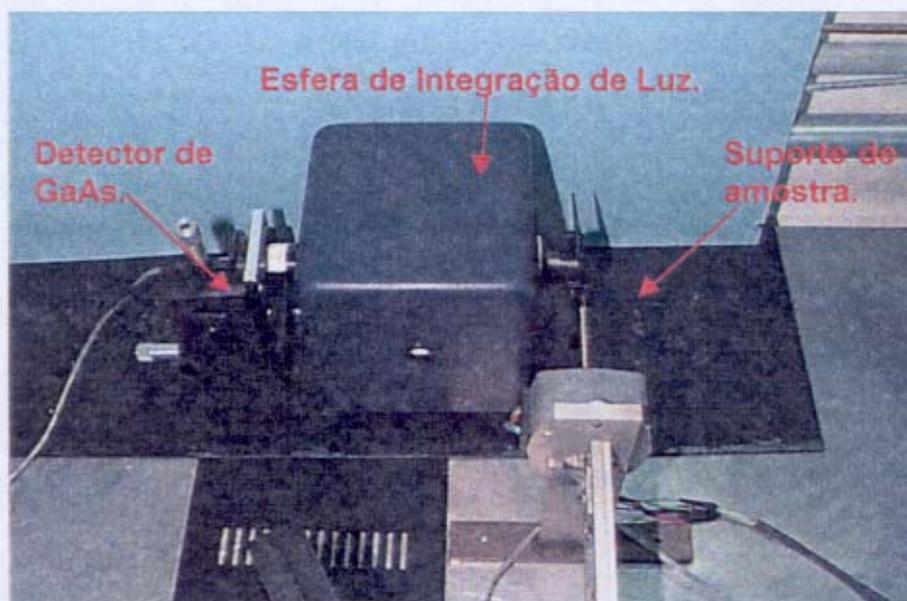


Figura II.17. Sistema que foi montado para medição de refletância utilizando a esfera de integração de luz.

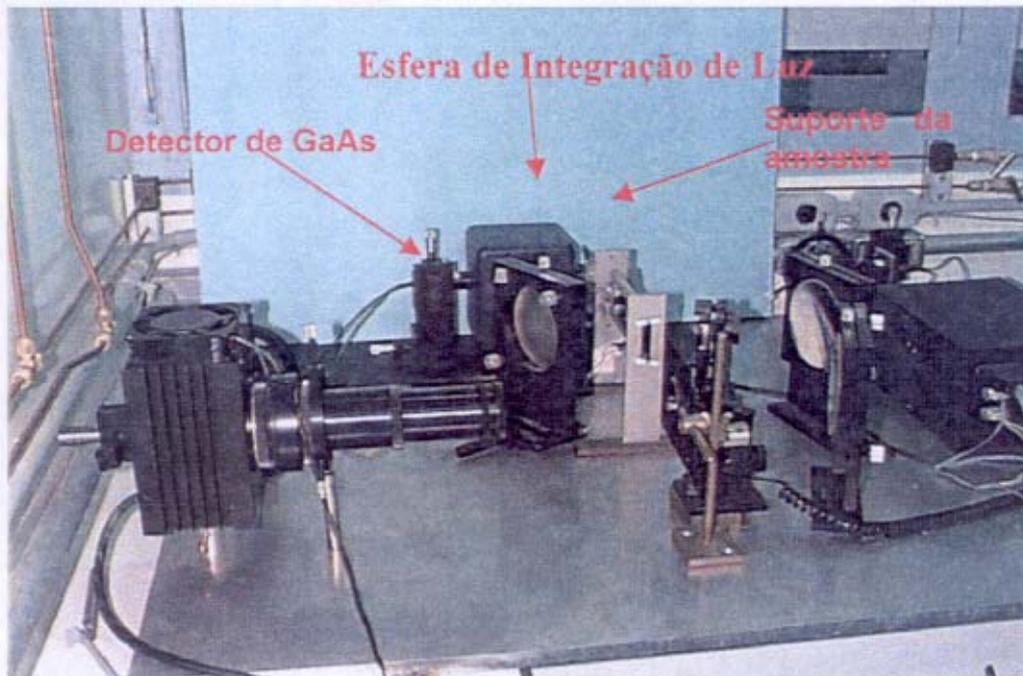


Figura II.18. Sistema que foi montado para medida de refletância utilizando a esfera de integração de luz.

Na utilização do arranjo anterior, encontraram-se dificuldades devido ao fato de que, ao se focar o feixe de luz, parte dele não incidia diretamente na amostra. Esta porção do feixe não interagia, ou interagia com menos intensidade com a amostra, causando distorções no espectro de refletância. Diante deste fato um arranjo alternativo, mostrado na Figura II.17 foi também avaliado. Neste arranjo, o feixe da luz desmultiplexada incide sobre a parede de spectralon da esfera e se espalha atingindo a amostra de forma indireta. A amostra é posicionada a 90° em relação à janela de entrada do feixe. Para a obtenção de um espectro de refletância, é necessário obter-se o espectro de uma amostra de spectralon e de um padrão com 100% de absorção de forma a encontrar a fração de luz que o detector monitora mas que não incide sobre a região da amostra.

II.3.2. Sistema de Feixe Duplo

II.3.2.1. Arranjo Óptico Utilizando uma Esfera de Integração de Luz

Na primeira montagem empregando a configuração de feixe duplo foi utilizada uma esfera de integração em medidas de transmitância. Nesta montagem, foram utilizados dois detectores de GaAs, um para o sinal da amostra e um para o sinal de referência. Estes detectores foram posicionados formando um ângulo de 180° entre eles, ou seja, foram posicionados em lados opostos da esfera. Entre os detectores foram posicionadas duas cubetas de quartzo, uma para a mostra e uma para a referência. A Figura II.19 mostra esquematicamente como foram posicionados os detectores e as cubetas.

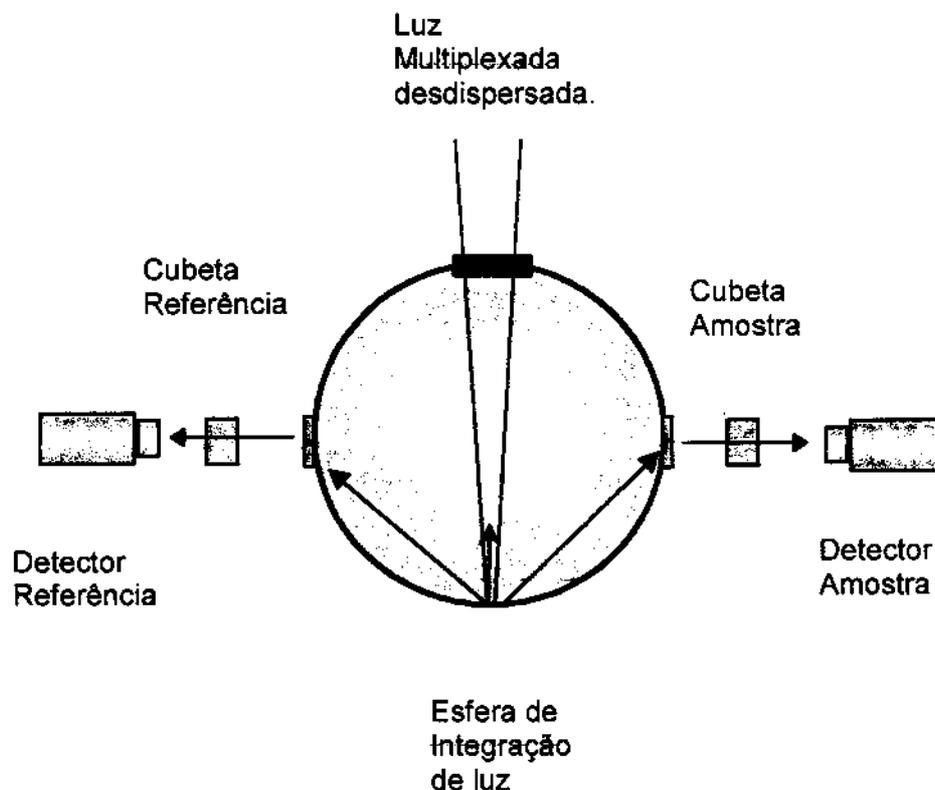


Figura II.19. Arranjo para medidas de transmitância no modo de feixe duplo empregando uma esfera de integração de luz.

A luz que vem da máscara é focada na entrada da esfera por um espelho esférico com um diâmetro de $\phi=10,0$ cm e um foco de 20,00 cm. A luz que entra

na esfera, é refletida várias vezes no seu interior antes de atingir a cubeta da amostra e a cubeta de referência.

Uma porção da luz atravessa a cubeta da amostra e outra porção atravessa a cubeta de referência e atinge os detectores. O esquema completo do espectrofotômetro é visto na Figura II.20. As medidas da amostra e da referência são adquiridas simultaneamente, eliminando-se assim um possível drift que venha a ocorrer durante a medida.

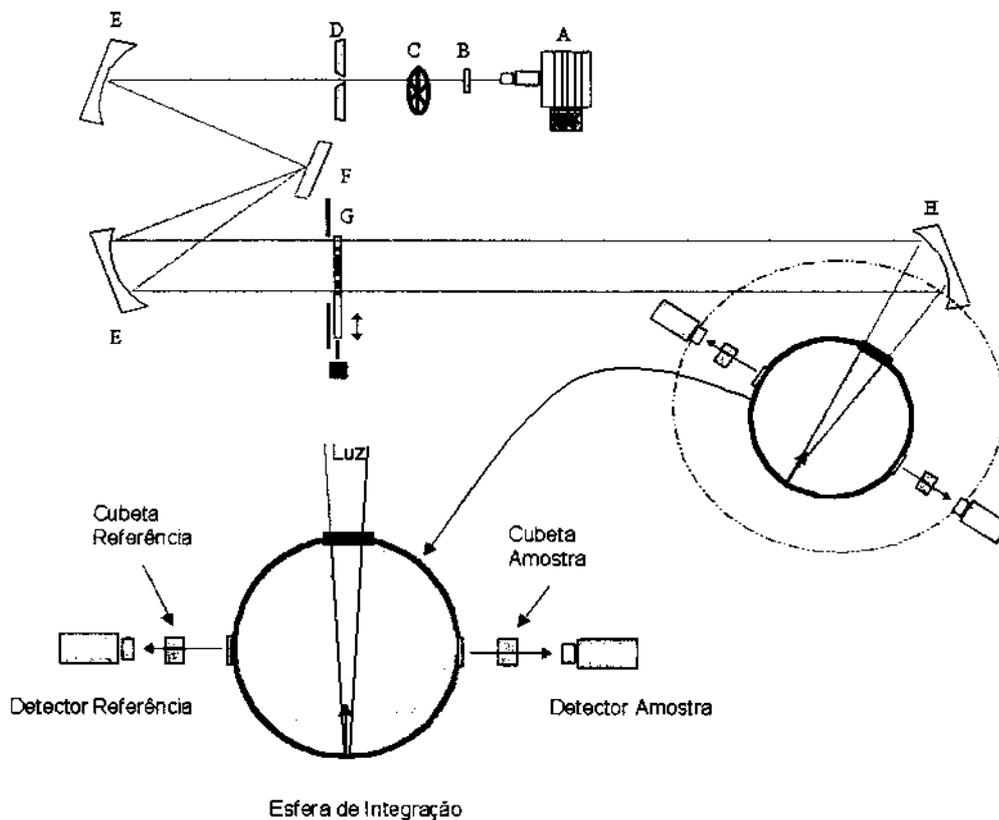


Figura II.20. Arranjo óptico para medida de transmitância ou absorbância em sistema duplo feixe empregando uma esfera de integração de luz.

II.3.2.2. Uso de Fibras Ópticas

Denomina-se de fibra óptica estruturas finas de sílica fundida, vidro ou plástico que são capazes de transmitir luz por uma distância considerável (várias centenas de metros ou mais). O diâmetro de uma fibra óptica varia de $0,05 \mu\text{m}$ a aproximadamente $0,6 \text{ cm}$.

A transmissão da luz em uma fibra óptica ocorre pelo princípio da reflexão interna total, como mostrado na Figura II.21.

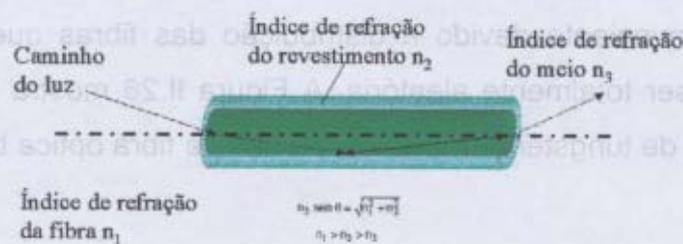


Figura II.21. Transmissão de luz em Fibra ópticas.

Para que a reflexão interna total ocorra, é necessário que a fibra que transmite seja revestida por um material que tenha um índice de refração muito menor que o do material do qual foi construída. Assim, uma fibra óptica de vidro tipicamente tem o seu núcleo com um índice de refração de 1,6 e no seu revestimento, um material com um índice de refração de aproximadamente 1,5.

Uma fibra óptica, como mostrada na Figura II.21, irá transmitir a radiação que está limitada pelo ângulo formado por um cone de entrada. A luz que incide com um ângulo maior, não será refletida, mas será transmitida pela camada de revestimento. A abertura numérica de uma fibra é a medida do ângulo deste cone.

Com o intuito de encontrar um melhor arranjo para coleta de luz, foram testados alguns arranjos utilizando fibras ópticas para coleta e transmissão de luz

para os detectores. O primeiro arranjo utilizou uma fibra especial com baixos índices de sítios de OH, o que torna esta fibra transparente a uma grande parte da região do infravermelho próximo. A fibra utilizada tem o seu espectro de transmitância apresentado na Figura II.22. É possível verificar um corte drástico na transmitância acima de 1700 nm. A fibra que foi utilizada para montar o arranjo para medida de transmitância tem uma configuração tipo Y (fibra bifurcada), que pode ser vista na Figura II.23. O suporte para a cubeta que foi utilizado é visto na Figura II.24. Este suporte foi construído em teflon grafitado e possui duas entradas laterais, uma para colocação da fibra e a outra para o posicionamento do detector. A Figura II.25 mostra o arranjo que foi utilizado na coleta de luz na medida de transmitância. O arranjo montado demonstrou uma boa performance, mas também apresentou um inconveniente devido à distribuição das fibras que compõem o cabo bifurcado não ser totalmente aleatória. A Figura II.26 mostra o espectro de emissão da lâmpada de tungstênio obtido com o uso da fibra óptica bifurcada.

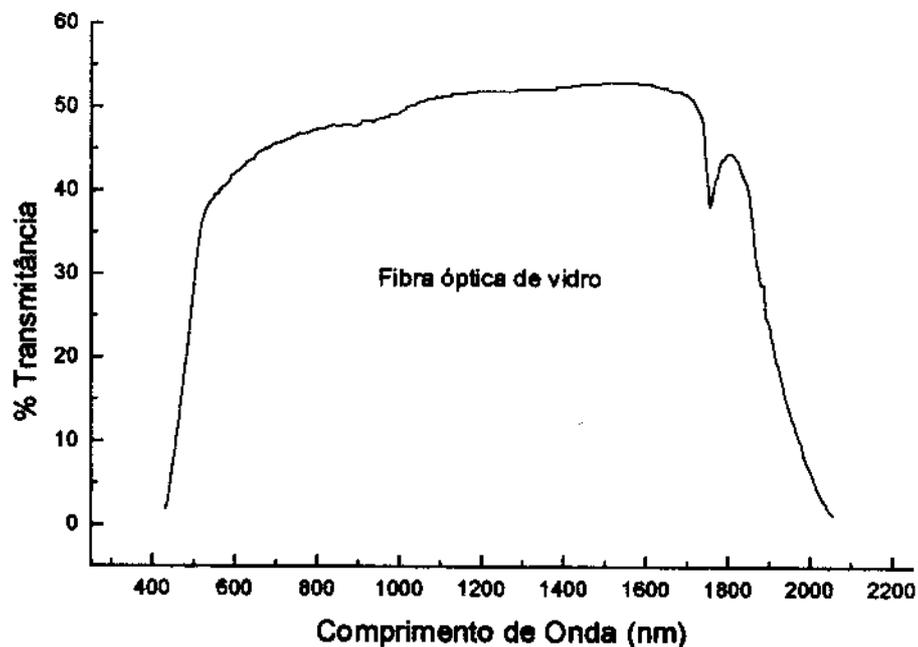


Figura II.22. Espectro de transmitância da fibra utilizando como fonte uma lâmpada de tungstênio. (Espectro digitalizado do catálogo do fabricante, Oriel) .

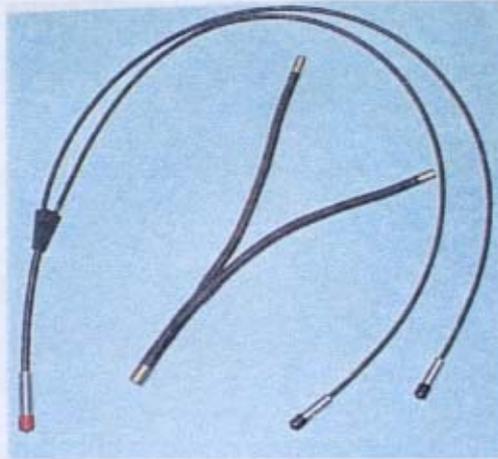


Figura II.23. Fibras ópticas .

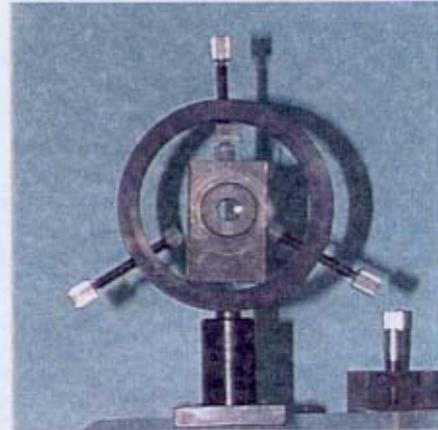


Figura II.24. Suporte para cubeta.

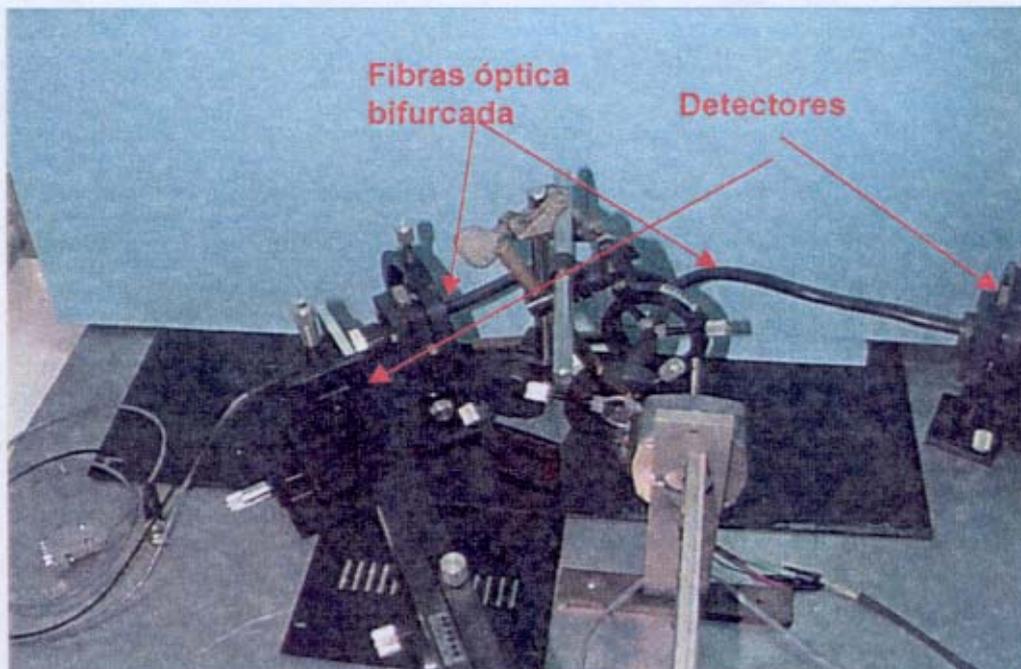


Figura II.25. Arranjo utilizado para medidas de transmitância, empregando cabo de fibra óptica bifurcado na coleta de luz.

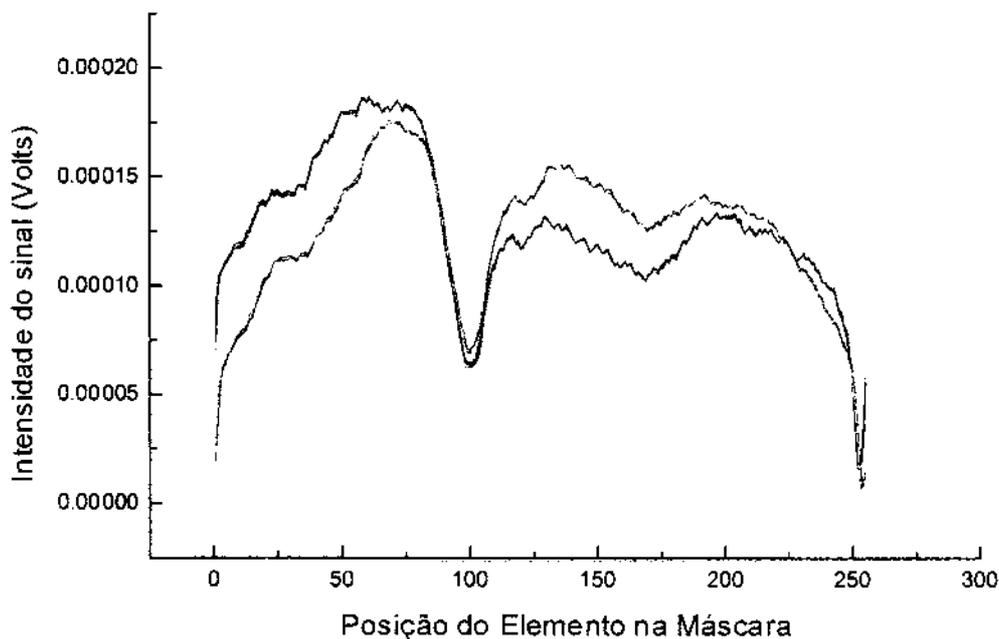


Figura II.26. Espectro de emissão da lâmpada de tungstênio utilizando a fibra bifurcada.

Como pode ser observado na Figura II.26, há uma inversão nos sinais, o que vem demonstrar que não há uma boa distribuição de intensidade em função do comprimento de onda entre os dois canais.

Para tentar solucionar este problema, foi testado mais um arranjo utilizando duas fibras. O arranjo utiliza um divisor de feixes ("beam-splitter") de safira, produzido pela Oriel posicionado entre o espelho desdispersor e o conjunto de fibras. Fibras de núcleo líquido (Lumatec) foram empregadas. O espectro de transmitância destas fibras pode ser visto na Figura II.27, onde é possível verificar uma grande atenuação acima de 1900 nm. A Figura II.28 mostra as fibras ópticas que foram utilizadas na montagem deste arranjo. A Figura II.29 mostra uma vista frontal da fibra.

A Figura II.30 mostra o esquema utilizado para o posicionamento do divisor de feixes. Este sistema demonstrou uma boa performance, comparado aos demais. O único inconveniente foi o de posicionar o divisor de feixes de forma que

o feixe refletido e o feixe transmitido tivessem aproximadamente a mesma intensidade em função do comprimento de onda. A Figura II.31 mostra foto com o detalhe do posicionamento do divisor de feixes.



Figura II.27. Espectro de transmitância da fibra de núcleo líquido (Lumatec) utilizando como fonte uma lâmpada de tungstênio (Espectro digitalizado do catálogo do fabricante).

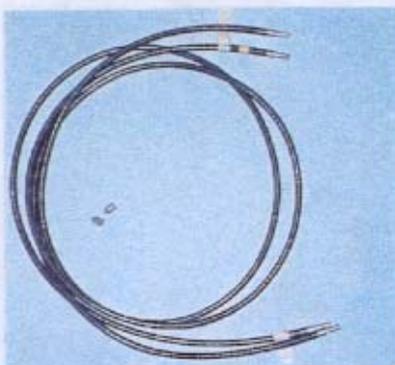


Figura II.28. Fibras de núcleo líquido.



Figura II.29. Detalhe da fibra de núcleo líquido (Lumatec).

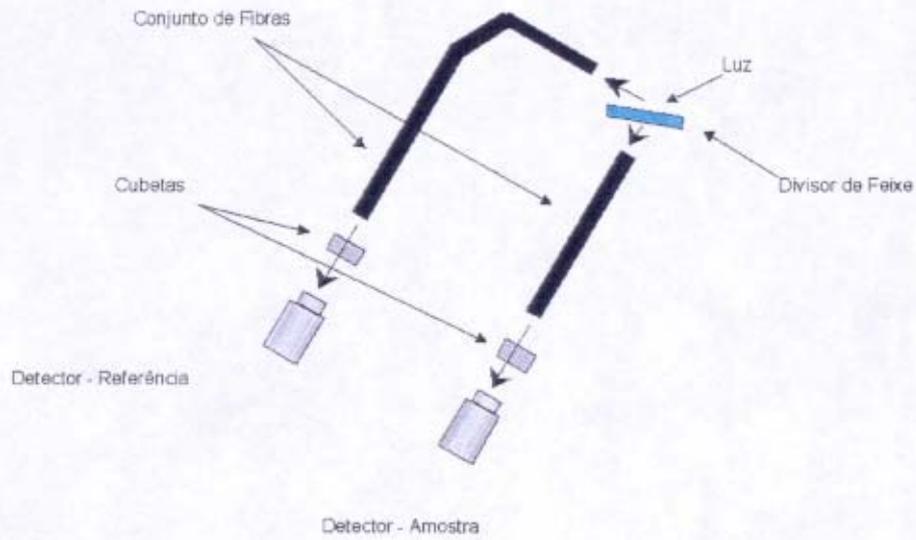


Figura II.30. Esquema com o posicionamento do divisor de feixes.

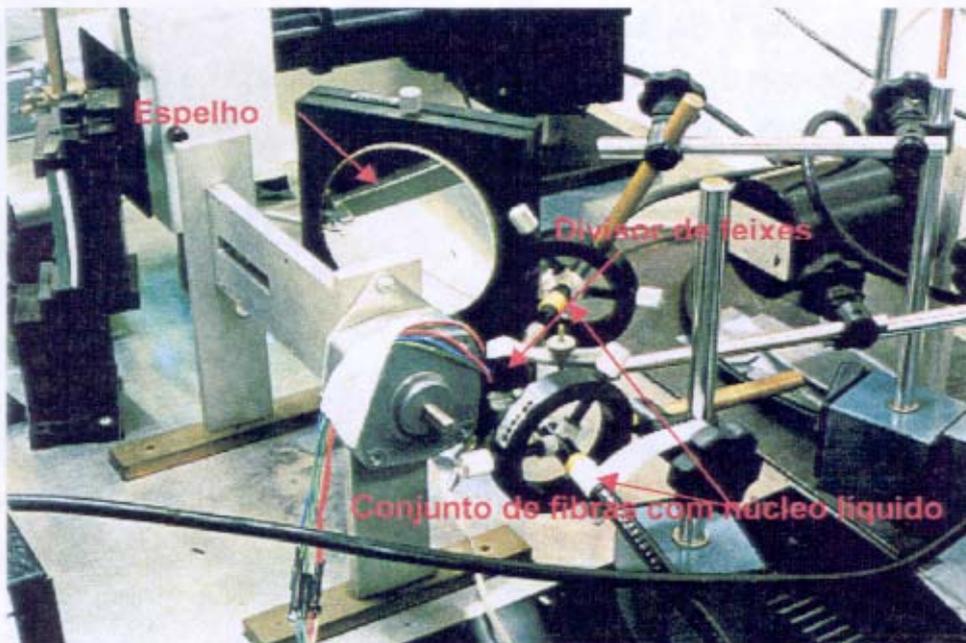


Figura II.31. Detalhe de posicionamento do divisor de feixes.

A Figura II.32 mostra o espectro de emissão da lâmpada de tungstênio utilizando o sistema formado pelo divisor de feixes e o conjunto de fibras de núcleo líquido.

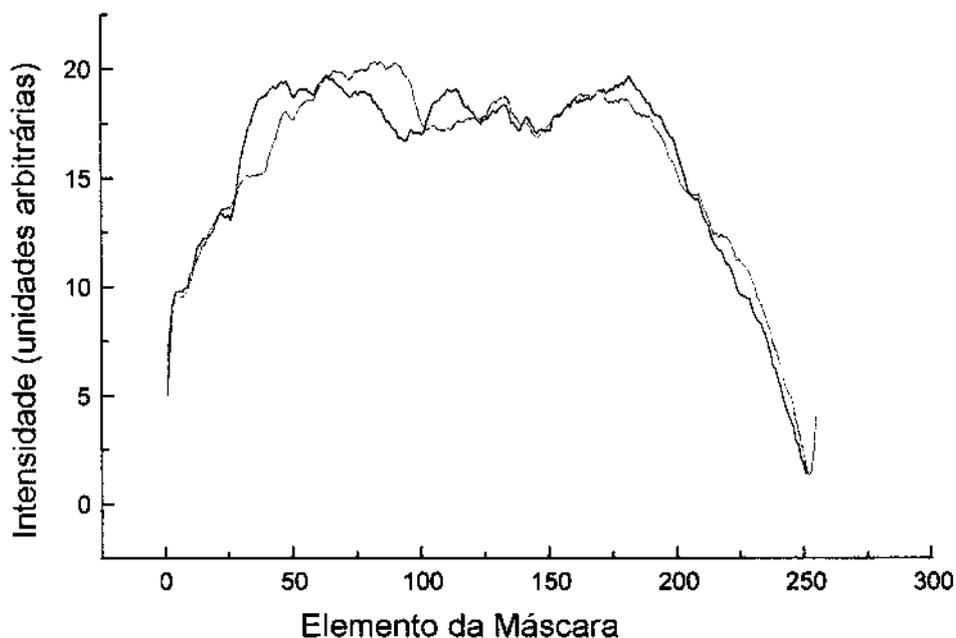


Figura II.32. Espectros de emissão da lâmpada de tungstênio utilizando o sistema com fibras ópticas de núcleo líquido e um divisor de feixes.

II.4. Controle e Aquisição de dados.

A aquisição de dados do espectrofotômetro pode ser realizada através de uma interface Advantech PCL-812PG, RS232C ou através da placa GPIB. O uso das placas GPIB e a RS232-C apresentam algumas vantagens em relação ao uso da placa Advantech 812. A principal vantagem é que o módulo de conversão analógico-digital se encontra no interior do amplificador, "Lock-in", o que minimiza o efeito de interferência. A Figura II.33 mostra a tela produzida no módulo de aquisição de dados que foi desenvolvido em Visual Basic 3.0.

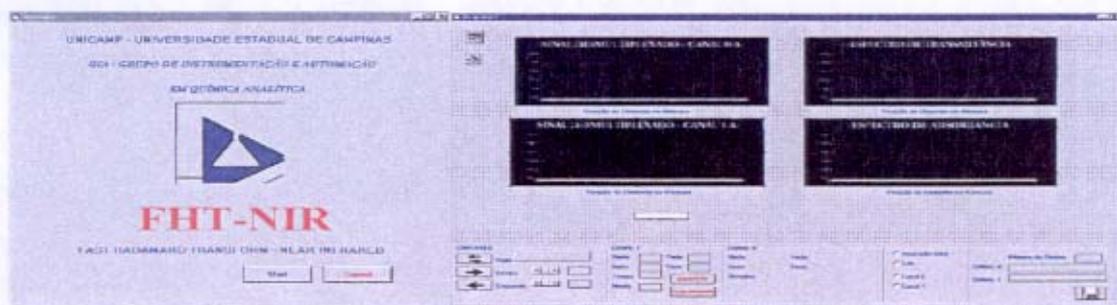


Figura II.33. Módulo de aquisição de dados.

Outro módulo foi incluído para monitorar o sinal da chave óptica e reposicionar a máscara antes de uma série de aquisição. A Figura II.34 mostra o módulo que foi adicionado. Este módulo permite que seja escolhido o modo de aquisição que será utilizado, adquirir espectros de transmitância e absorbância e verificar o sinal antes de ser processado para obtenção dos espectros.

Utilizando, para aquisição de dados, a placa advantech PCL-812PG, um espectro pode ser adquirido em apenas 8s, com um tempo de integração de 10 ms por ponto. Para definir o tempo para a aquisição de um espectro é necessário levar em consideração a velocidade de resposta do detector, o tempo de integração do sinal e o tempo de resposta que o atuador linear necessita para responder a uma seqüência de pulso.

Teoricamente, o tempo necessário para ler um dado que está sendo integrado por 10ms, é aproximadamente três vezes maior. Portanto o tempo necessário para coletar um único ponto será no mínimo 30 ms; com isto o tempo total de aquisição de um espectro será de aproximadamente 7,65 s. Isto porque a máscara tem 255 elementos e o cálculo será $[10 \text{ ms (tempo de integração)} \times 30 \text{ ms (tempo mínimo de espera)} \times 255 \text{ (número total de elemento)}] = 7650 \text{ ms} = 7,65 \text{ s}$.

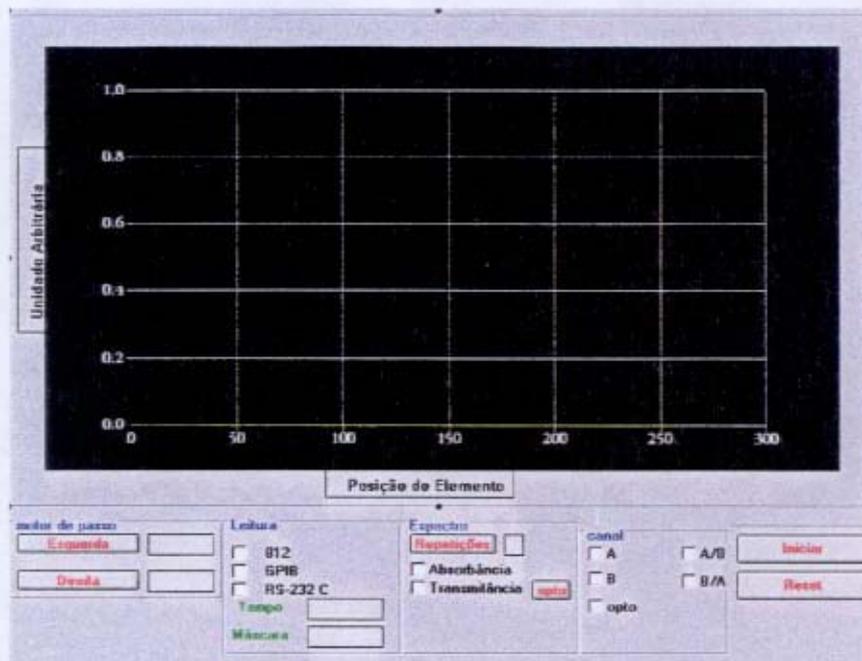


Figura II.34. Módulo de Controle e Aquisição de Dados.

Este tempo na realidade significa que em 7,65 s o equipamento realiza a aquisição de 127 espectros. Como se verá posteriormente, o tempo real necessário foi maior que o valor previsto uma vez que o deslocamento mecânico da máscara não pode ser efetuado na velocidade teoricamente prevista.

Maiores detalhes sobre as placas de aquisição e sobre o amplificador síncrono e chopper estão no apêndice III.

III. AVALIAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO CONSTRUÍDO

III.1. Avaliações Preliminares

Vários parâmetros têm que ser avaliados para que se atinja as melhores condições possíveis para a obtenção do sinal e que se a tenha certeza que o máximo de rendimento que o equipamento possa oferecer tenha sido atingido. A etapa de otimização do sistema é uma etapa crítica porque merece uma atenção muito especial e despende bastante tempo.

Inicialmente vários testes foram realizados para verificar qual a melhor frequência de modulação do sinal para que não haja distorções nem variações dos espectros. Neste trabalho foi utilizado um recortador de luz mecânico que tem a função de modular o sinal que vem da fonte luminosa. De acordo com as especificações do fabricante do recortador de luz (Chopper), ele pode operar na faixa de frequência de 4Hz até 400 Hz quando utiliza um disco com 6 fendas de $0,7 \text{ cm}^2$ e de 400 Hz até 4000Hz quando utiliza um disco com 30 fendas de $2,26 \text{ cm}^2$. Foi verificado que a frequência que fornece a melhor resposta para o detector de sulfeto de chumbo é a de 180 Hz e para o detector de GaAs a frequência pode ser superior a 1000 Hz. Foi estabelecido que a frequência que seria utilizada na modulação do sinal com detector de GaAs seria de 1500 Hz e o motivo de escolher esta frequência foi o fato de que a, esta frequência de modulação, o detector consegue trabalhar sem ocorrer perdas significativas no sinal e, ao mesmo tempo, a esta frequência não ocorre sobrecarga do motor do recortador de luz.

A velocidade de aquisição de dados está ligada diretamente ao tempo de integração do sinal pelo amplificador síncrono, o tempo de resposta do detector, e o tempo de resposta do motor de passo do atuador linear. Isto porque a aquisição é realizada em operações seqüenciais que se iniciam pela leitura do detector seguida pelo deslocamento da máscara por uma distância, igual à largura de um elemento. A leitura do sinal e a movimentação da máscara são efetuadas 255 vezes, que é o número de elementos presentes na máscara.

De acordo com a literatura especializada^[64-65] o tempo de leitura de um sinal necessita ser é igual a pelo menos três vezes o tempo necessário para a sua integração. Isto é preciso para que não seja lido um sinal que ainda está sendo integrado e assim provocar uma distorção e uma queda no sinal monitorado.

A Figura III.1 mostra o teste que foi realizado utilizando como tempo de integração 10 ms.

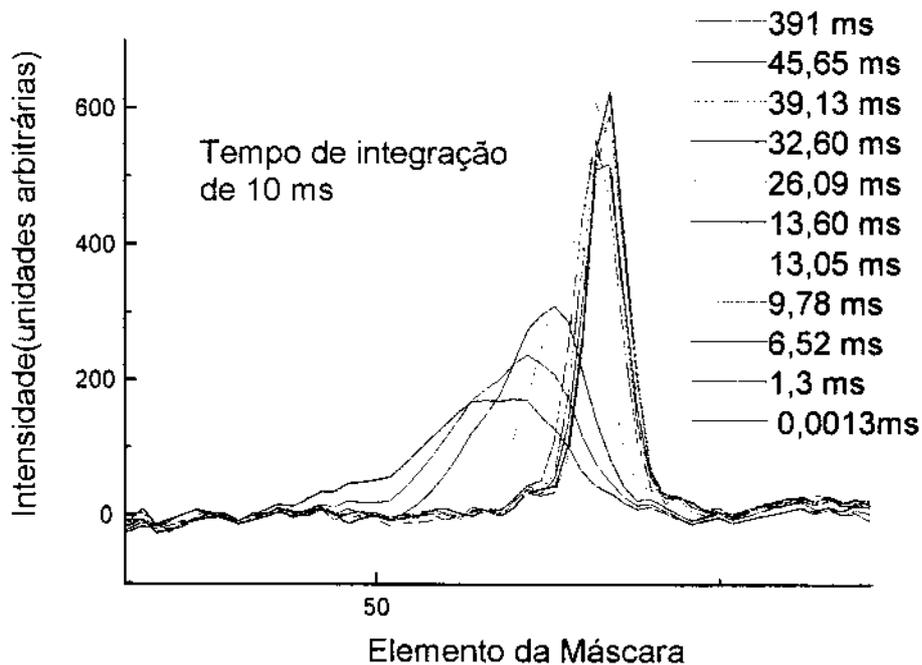


Figura III.1. Gráfico com o tempo necessário para a leitura dos dados e seu efeito em um pico de emissão de Hg⁰.

De acordo com este teste, foi possível avaliar que o tempo de leitura do sinal para que não ocorra nenhuma distorção é de aproximadamente 3 vezes o valor do tempo de integração e que isto deve sempre ser obedecido independente do tempo de integração.

Outro teste realizado foi o tempo necessário para que o motor de passo responda a uma seqüência de pulsos. De acordo com as especificações técnicas do fabricante, o motor de passo consegue uma velocidade máxima de 360

passos/s ou seja, 2,7 ms/passos quando opera sem carga. Os testes mostraram que o tempo experimental é de 3,0 ms/passos.

A Tabela III.1 resume as condições ideais para o funcionamento do espectrofotômetro construído.

Tabela III.1
Condições de operação do equipamento construído.

	Detector	
	PbS	GaAs
Tempo de aquisição	40 s	8,0 s
Frequência de modulação	180 Hz	1500 Hz
Tempo de integração	50 ms	10 ms
Sensibilidade	1 V	1V
Tempo de espera entre as leituras	150 ms	30 ms

III.2 Calibração do Espectrofotômetro

A calibração foi realizada para verificar a faixa útil em comprimento de onda do equipamento construído. Para isto utilizou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio que apresenta picos bem definidos na região de interesse^[43].

Os valores para os comprimentos de onda foram extraídos do catálogo da Oriel Corporation^[66]. A Figura III.2 mostra o espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio que foi digitalizado do catálogo da Oriel. A Tabela III.2 foi montada com valores em comprimentos de onda extraídos deste catálogo. A cada pico foi associado seu valor de comprimento de onda. Este picos estão assinalados de I,..., VI na Figura III.2.

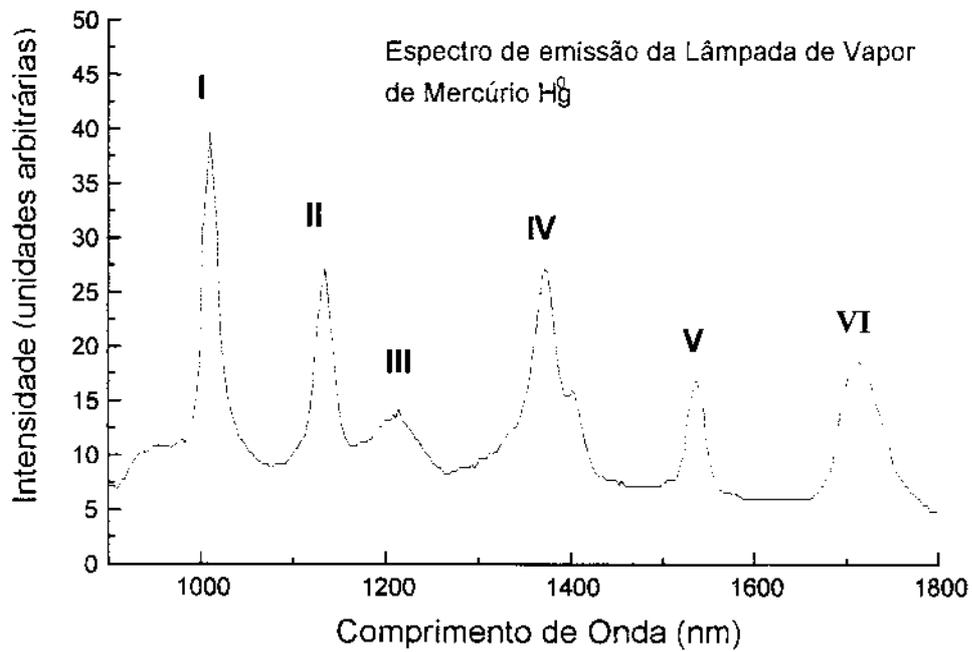


Figura III.2. Espectro de Emissão da lâmpada de Hg⁰. Espectro digitalizado do catálogo da Oriel.

Tabela III.2

Posição dos picos em Comprimento de Onda.

Posição do pico	Valor em comprimento de onda (nm)
I	1010,0
II	1124,0
III	1197,0
IV	1364,9
V	1532,8
VI	1708,0

A Figura III.3 mostra o espectro da lâmpada de vapor de mercúrio, obtido no equipamento construído, para ser utilizado na determinação da faixa útil e na calibração do espectrofotômetro Hadamard desenvolvido neste projeto.

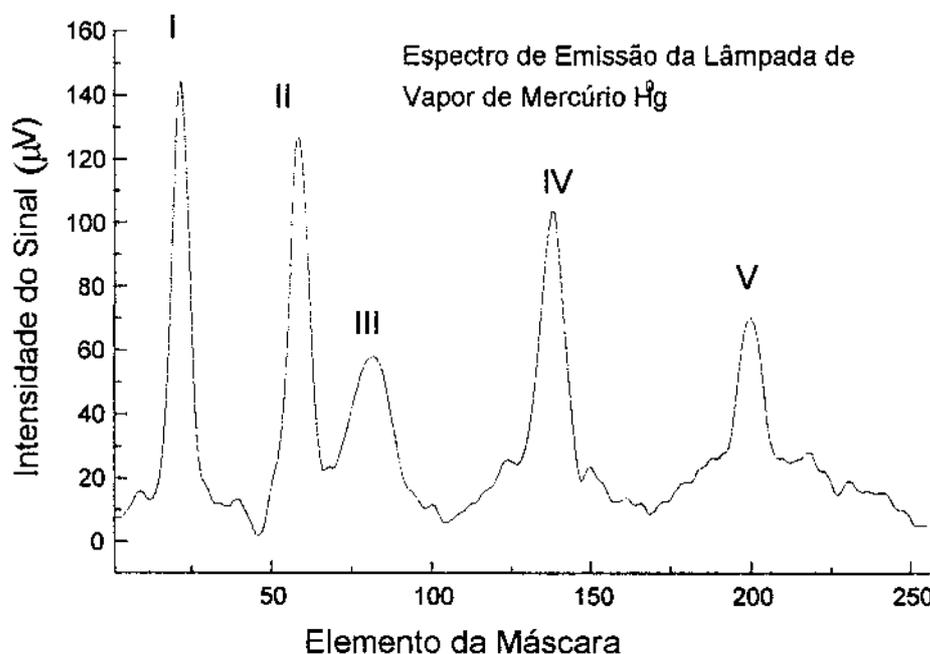


Figura III.3. Espectro de Emissão da Lâmpada de Vapor de Mercúrio obtido no espectrofotômetro Hadamard construído.

Com base nestes dois espectros, foi obtida uma curva para correlacionar o comprimento de onda, com o elemento da máscara. A Figura III.4 mostra a curva obtida na calibração para a qual o valor da correlação obtida foi de 0,99974, demonstrando uma boa linearidade na faixa de comprimento de onda observado.

Para verificar a ocorrência do outro pico, que fica acima de 1700 nm, a rede de difração foi deslocada um pouco para a esquerda, até que fosse possível a sua observação no espectro de emissão. A Figura III.5 mostra o novo espectro obtido pela mudança no ângulo da rede de difração.

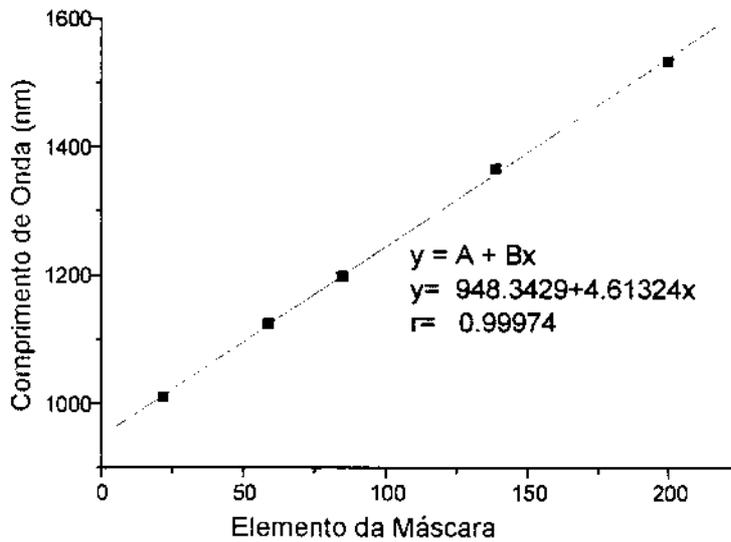


Figura III.4. Curva que correlaciona os picos de emissão com o elemento da máscara.

A Figura III.6 mostra uma nova curva que foi obtida pela mudança no ângulo da rede de difração. Pode-se notar que o espectro sofreu um pequeno deslocamento. Em ambos os casos a faixa útil de observação se estende por um intervalo de 900 nm, conforme previsto no capítulo II.

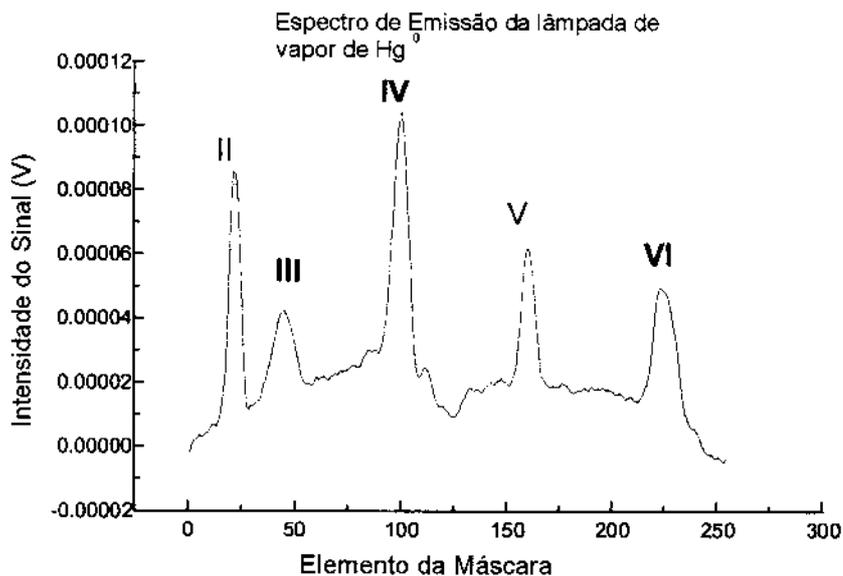


Figura III.5. Espectro de emissão de Hg^0 obtido com a mudança no ângulo da rede.

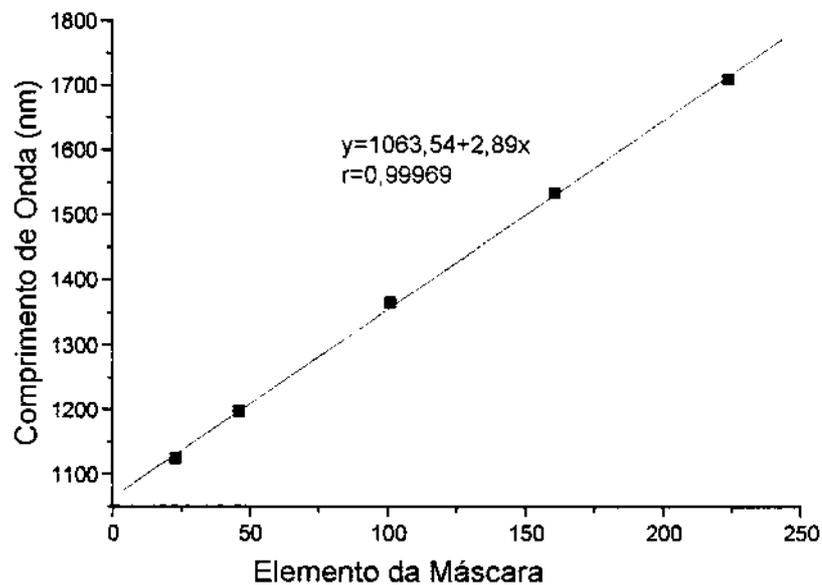


Figura III.6. Curva de calibração para o segundo posicionamento da rede.

III.2.1. Precisão no Comprimento de Onda

A precisão no comprimento de onda é extremamente importante na espectroscopia do infravermelho próximo sendo até mais importante que a sua exatidão. Para verificar a precisão no comprimento de onda, um conjunto de 05 espectros de emissão da lâmpada de mercúrio (cada um representando a média de duas varreduras) foi utilizado. A primeira derivada do espectro foi ajustada uma reta interpolando alguns comprimentos de onda na posição onde ocorre a mudança no sinal da derivada (passagem pelo zero ou posição do pico de emissão). A Figura III.7 mostra os gráficos da derivada e a região que foi utilizada nas medidas, e os valores de comprimento de onda estão listados na Tabela III.3.

Uma variação muito grande no valor do comprimento de onda pode provocar erros tanto na calibração como na previsão da metodologia analítica desenvolvida com o uso da espectroscopia NIR. A exatidão, por outro lado, pode se desviar do comprimento de onda esperado sem prejudicar a calibração e a

previsão, desde que a calibração e a previsão sejam realizadas no mesmo equipamento, sendo que a não exatidão do comprimento de onda pode ser compensada por uma coleção de espectros que permita a sua correção entre equipamentos.

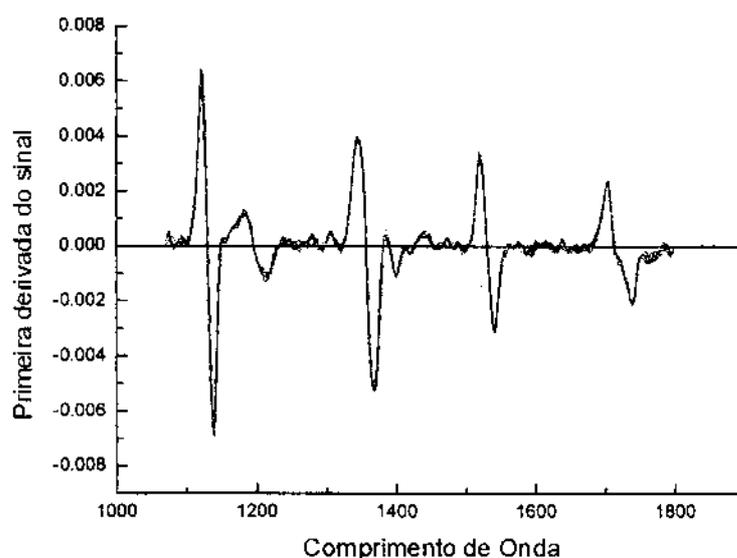


Figura III.7. Conjunto com derivadas do sinal e a região utilizada no cálculo da precisão no comprimento de onda.

Tabela III.3

Precisão em relação ao comprimento de onda de três picos do espectro de emissão da lâmpada de vapor de Hg⁰.

Espectros	Comprimento de onda(nm)		
	1	2	3
1	1131,5	1357,7	1531,9
2	1131,5	1357,7	1531,4
3	1131,1	1356,8	1531,3
4	1131,1	1356,8	1530,5
5	1131,1	1356,5	1530,5
Média(nm)	1131,2	1357,1	1531,1
σ (nm)	$\pm 0,21$	$\pm 0,56$	$\pm 0,60$

A precisão no comprimento de onda para o equipamento construído foi medida por meio de espectros de emissão de uma lâmpada de vapor de mercúrio, obtendo-se um valor de desvio padrão médio de 0,4 nm. Comparando-se esse resultado com os valores encontrados em equipamentos comerciais pode-se considerá-lo alto, pois os mesmos apresentam valores típicos entre 0,05 e 0,2.

Este valor está relacionado com a precisão de deslocamento do atuador linear, a dispersão óptica linear da rede e com o largura do elemento. Assim, o valor esperado é dado pela seguinte relação:

$$P_{máx} = \frac{r}{l} \cdot dl,$$

onde r é a precisão de deslocamento do atuador linear, l é o tamanho do elemento, e dl é a dispersão óptica linear. Ou seja, o valor máximo na precisão seria de 0,3 nm, se todas as variáveis assumissem um valor ideal.

Há várias medidas que poderiam ser tomadas para melhorar a precisão do equipamento construído, entre as quais, podemos citar: uma monitoração de uma faixa menor de comprimento de onda o que diminuiria a dispersão óptica linear, ou uso de um atuador linear que tenha uma melhor precisão de deslocamento, já que no mercado há dispositivos com precisão de até 10^{-5} mm. De imediato, uma alternativa para melhorar a precisão seria utilizar a média de espectros, já que a imprecisão do deslocamento do motor de passo impõe um ruído aleatório.

III.3. Precisão nas Medidas de Intensidade

Para verificar a precisão na intensidade do sinal medido no espectrofotômetro construído, foram obtidos 10 espectros que são mostrados na Figura III.8.

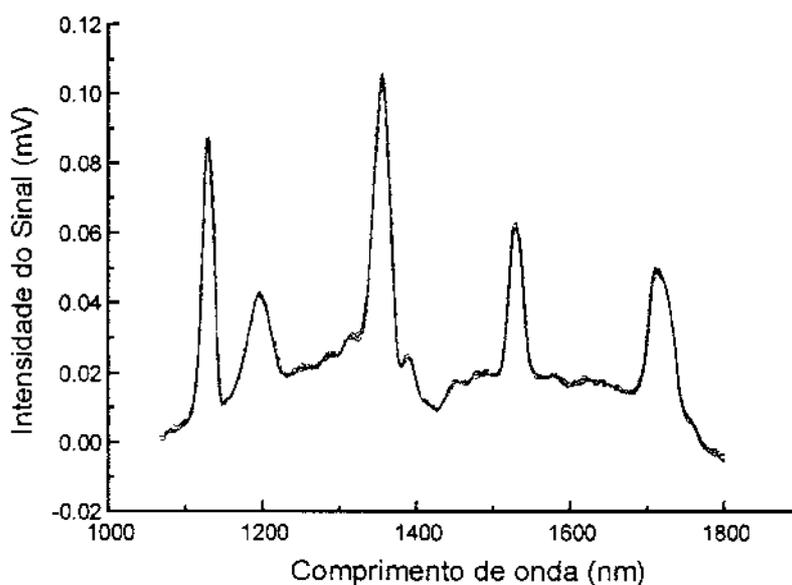


Figura III.8. Conjunto com 10 espectros obtidos para verificar a precisão na intensidade do sinal.

Tabela III.4

Valores de pico de intensidade de emissão e desvio padrão obtido nas 10 medidas.

Posição do elemento	Valor médio do sinal (pico)	Desvio padrão	Desvio padrão relativo(%)
23	0,08715	$\pm 0,00126$	1,4
46	0,04265	$\pm 4,33427 \times 10^{-4}$	1,0
101	0,10514	$\pm 0,00106$	1,0
161	0,0624	$\pm 5,54754 \times 10^{-4}$	0,9
224	0,04964	$\pm 5,10862 \times 10^{-4}$	1,0

Os valores obtidos para a precisão de medidas de intensidade demonstram um bom desempenho do espectrofotômetro construído, lembrando que estes valores incluíram a flutuação da própria fonte de emissão.

III.3.1. Comparação do Sistema Multiplexado com o Sistema Convencional

Com intuito de verificar o comportamento de um espectrofotômetro multiplexado operando na configuração de simples feixe foi realizada uma série de simulações para tentar prever a performance do equipamento, utilizando o código de multiplexação Hadamard.

Nesta simulação utilizou-se o software MATLAB 4.0 da Mathworks. As rotinas desenvolvidas, listadas no apêndice IV, utilizam um espectro simulado e aplicam o método da transformada de Hadamard para codificação e recuperação do sinal.

Como já foi explicado anteriormente, a forma da construção da matriz de medida para ser utilizada no espectrofotômetro Hadamard irá se deter aqui apenas na forma como realiza-se a multiplexação do sinal pela máscara.

A Figura III.8a mostra um esquema de como o sinal é multiplexado pela máscara.

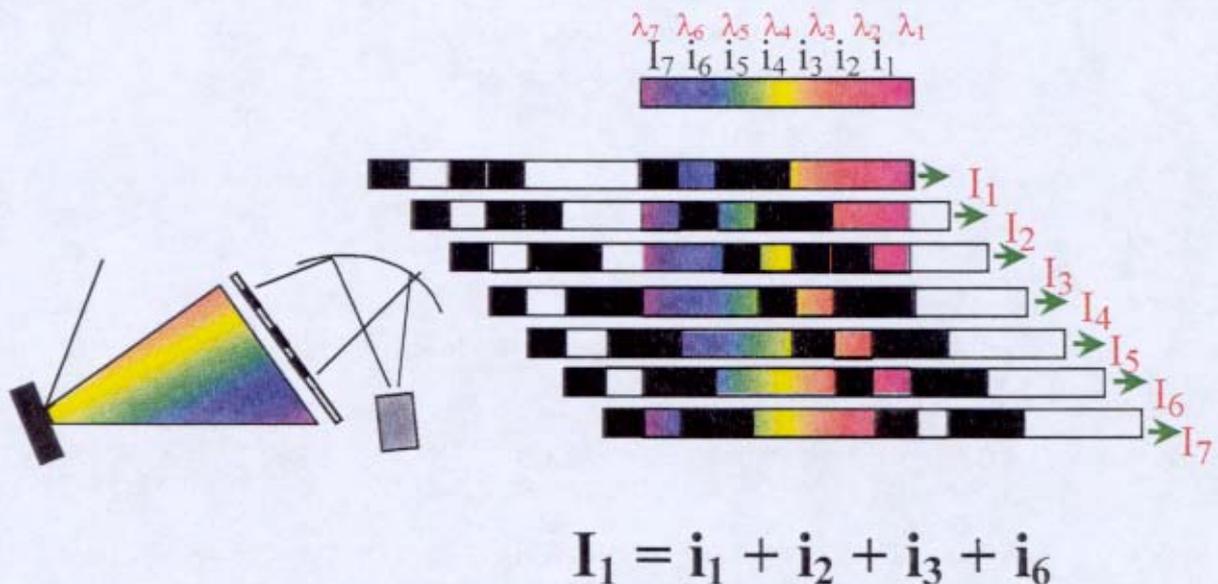


Figura III.8a. Esquema mostrando como é realizada a multiplexação do sinal espectrofotométrico.

De acordo com a Figura III.8 uma determinada região do espectro eletromagnético está compreendida entre os comprimentos de onda $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5, \lambda_6$, e λ_7 , sendo as suas intensidades $i_1, i_2, i_3, i_4, i_5, i_6$, e i_7 , respectivamente. A intensidade total da radiação multiplexada em cada movimento da máscara é representado por $I_1, I_2, I_3, I_4, I_5, I_6$ e I_7 .

A intensidade I_1 é o somatório de $i_1 + i_2 + i_3 + i_6$; a intensidade I_2 é o somatório de $i_1 + i_2 + i_5 + i_7$, a intensidade I_3 é o somatório de $i_1 + i_4 + i_6 + i_7$, a intensidade I_4 é o somatório de $i_3 + i_5 + i_6 + i_7$, a intensidade I_5 é o somatório de $i_2 + i_4 + i_5 + i_6$, a intensidade I_6 é o somatório de $i_1 + i_3 + i_4 + i_5$, e por último a intensidade I_7 que é o somatório de $i_2 + i_3 + i_4 + i_7$.

Por meio deste esquema é possível verificar que cada comprimento de onda ou intensidade é lida pelo menos 4 vezes e com isso é obtido um ganho na relação sinal/ruído. Para recompor o sinal original é necessário a aplicação de uma transformada que faz com que os sinais sejam distribuídos por todo o espectro. O sinal medido é representado por um vetor linha $I_{total} = [I_1, I_2, I_3, I_4, I_5, I_6, I_7]$, e o esquema utilizado na multiplexação fornece uma matriz quadrada que é conhecida como matriz S ou matriz "simplex".

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

A inversa da matriz S é obtida pela multiplicação de $2/(N+1)$ para cada 1 e $-2/(N+1)$ para cada 0.

$$S^{-1} = \begin{pmatrix} 2/(N+1) & 2/(N+1) & 2/(N+1) & -2/(N+1) & -2/(N+1) & 2/(N+1) & -2/(N+1) \\ 2/(N+1) & 2/(N+1) & -2/(N+1) & -2/(N+1) & 2/(N+1) & -2/(N+1) & 2/(N+1) \\ 2/(N+1) & -2/(N+1) & -2/(N+1) & 2/(N+1) & -2/(N+1) & 2/(N+1) & 2/(N+1) \\ -2/(N+1) & -2/(N+1) & 2/(N+1) & -2/(N+1) & 2/(N+1) & 2/(N+1) & 2/(N+1) \\ -2/(N+1) & 2/(N+1) & -2/(N+1) & 2/(N+1) & 2/(N+1) & 2/(N+1) & -2/(N+1) \\ 2/(N+1) & -2/(N+1) & 2/(N+1) & 2/(N+1) & 2/(N+1) & -2/(N+1) & -2/(N+1) \\ -2/(N+1) & 2/(N+1) & 2/(N+1) & 2/(N+1) & -2/(N+1) & -2/(N+1) & 2/(N+1) \end{pmatrix}$$

O produto da transposta do vetor medida (I_{tot}) pela inversa da matriz S (S^{-1}) recupera o sinal, ou seja, realiza a desmultiplexação. Esta operação é conhecida como **transformada de Hadamard**.

Como ilustração vamos supor que o espectro tivesse a conformação de um triângulo. A Figura III.9 mostra o espectro que foi simulado.

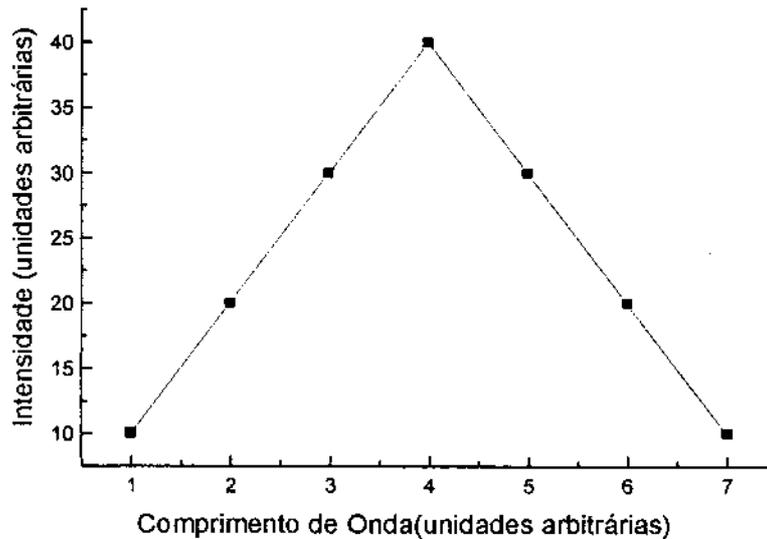


Figura III.9. Espectro de emissão simulado.

Tabela III.5
Multiplexação do sinal.

$i_1=10$	$i_2=20$	$i_3=30$	$i_4=40$	$i_5=30$	$i_6=20$	$i_7=10$	I_{total}
1	1	1	0	0	1	0	$I_1=80$
1	1	0	0	1	0	1	$I_2=70$
1	0	0	1	0	1	1	$I_3=80$
0	0	1	0	1	1	1	$I_4=90$
0	1	0	1	1	1	0	$I_5=110$
1	0	1	1	1	0	0	$I_6=110$
0	1	1	1	0	0	1	$I_7=100$

O código multiplexado obtido é conhecido como encodegrama. A Figura III.10 mostra o encodegrama do sinal multiplexado para o espectro simulado na Figura III.9.

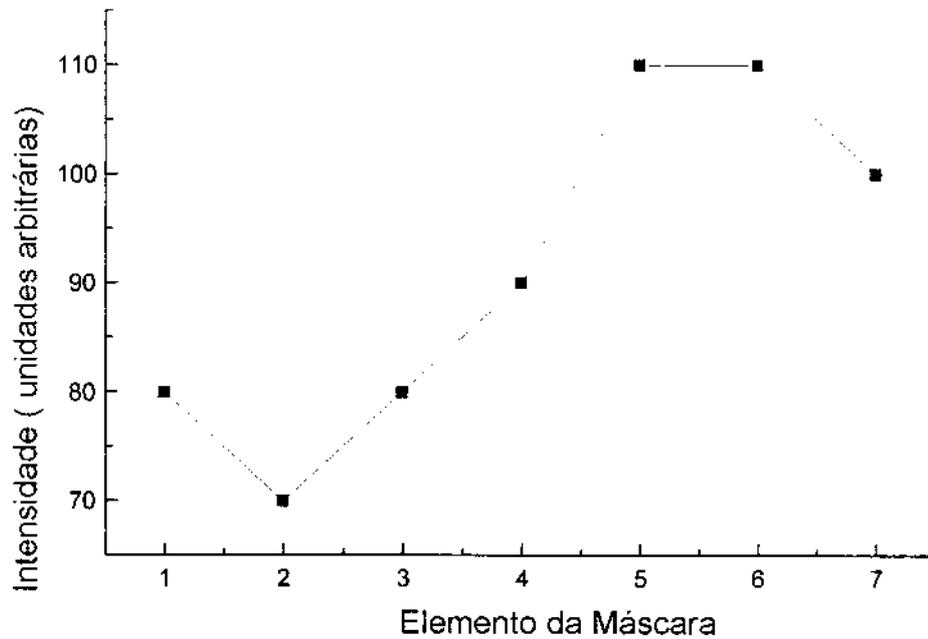


Figura III.10. Encodegrama que mostra o sinal multiplexado.

Aplicando a transformada de Hadamard aos sinais multiplexados recupera-se o espectro da Figura III.9. A Tabela III.6 mostra como as intensidades originais de $i_1 - i_7$ são recuperadas.

Tabela III.6. Valores de sinais desmultiplexados.

$i_1= 80$	$i_2=70$	$i_3=80$	$i_4=90$	$i_5=110$	$i_6=110$	$i_7=100$	
0,25	0,25	0,25	-0,25	-0,25	0,25	-0,25	$i_1= 10$
0,25	0,25	-0,25	-0,25	0,25	-0,25	0,25	$i_2= 20$
0,25	-0,25	-0,25	0,25	-0,25	0,25	0,25	$i_3= 30$
-0,25	-0,25	0,25	-0,25	-0,25	0,25	0,25	$i_4= 40$
-0,25	0,25	-0,25	0,25	0,25	0,25	-0,25	$i_5= 30$
0,25	-0,25	0,25	0,25	0,25	-0,25	-0,25	$i_6= 20$
0,25	0,25	0,25	0,25	-0,25	-0,25	0,25	$i_7= 10$

A vantagem de utilizar a transformada de Hadamard para tratamento do sinal ocorre no caso em que o ruído associado com a medida é independente da fonte, ou seja, o ruído é predominantemente originado do sistema de detecção.

Quando o ruído é inerente à fonte, a aplicação da transformada de Hadamard não irá ocasionar nenhuma melhora no sinal, isso porque o ruído será tratado como sendo parte do sinal.

Para ilustrar esta discussão será simulado um novo espectro, mostrado na Figura III.11, o qual será definido por 255 elementos. Primeiro simula-se um espectro de uma fonte contínua, ou seja, uma fonte que apresenta um sinal constante com o tempo. Em seguida será adicionado um ruído (Figura III.12) a este espectro. Atenta-se para o fato de que o ruído será adicionado ao sinal original.

A Figura III.13 mostra o espectro do sinal + ruído ao qual será aplicado o código de multiplexação para este sinal.

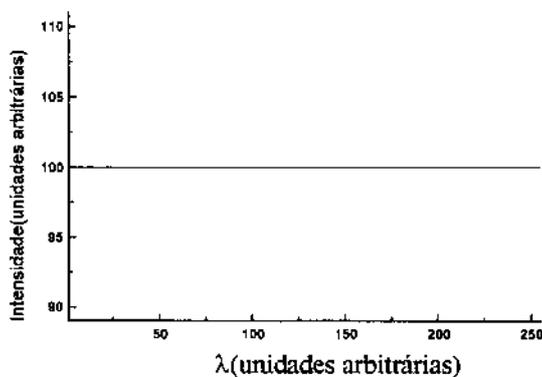


Figura III.11. Espectro simulado de uma fonte contínua.

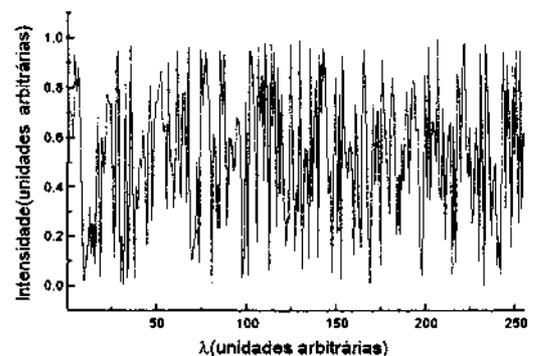


Figura III.12. Ruído aleatório.

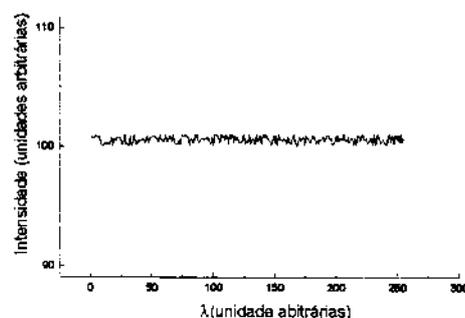


Figura III.13. Sinal + Ruído aleatório.

A Figura III.13 mostra que os sinais recuperados após a desmultiplexação apresentam o mesmo ruído a eles impostos pela simulação.

Na próxima simulação irá se adicionar o mesmo ruído, sendo que este será, agora, adicionado ao sinal multiplexado. Com isto irá se simular que o ruído é inerente do sistema de detecção. A Figura. III.14 mostra como seria o sinal em um espectrofotômetro convencional e o sinal utilizando o código de multiplexação Hadamard para sua obtenção.

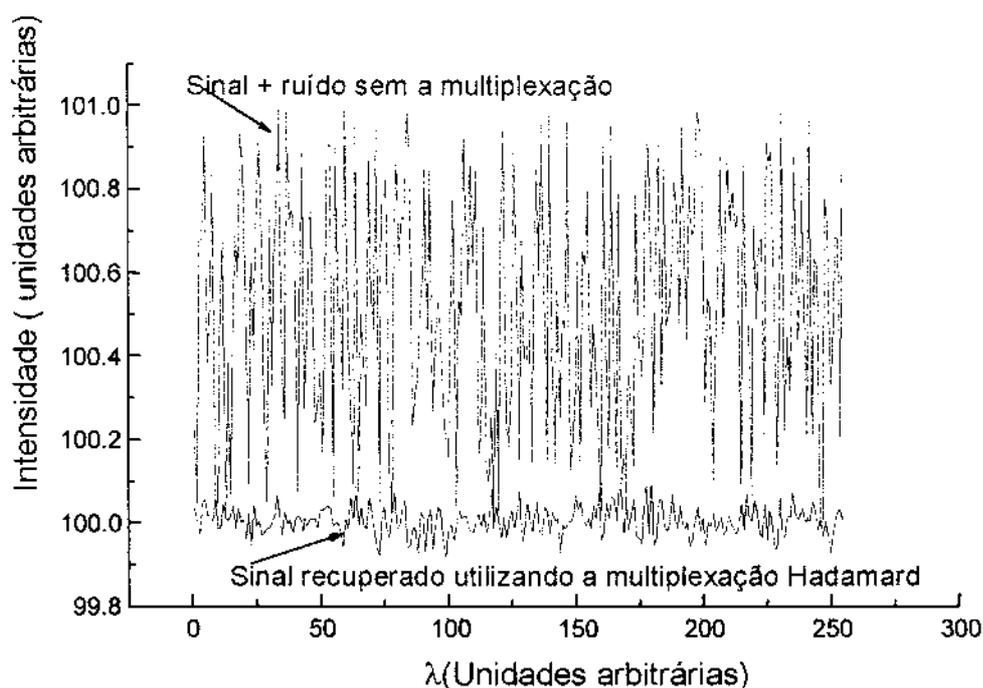


Figura III.14. Espectro obtido num equipamento convencional, e aplicado-se o código de multiplexação Hadamard.

Para verificar experimentalmente o ganho na utilização da Transformada de Hadamard, a máscara utilizada foi substituída por uma máscara com uma única fenda, como se fosse utilizando um espectrofotômetro convencional.

Foi obtido o espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio. Como pode ser notado na Figura III.15, não se pode reconhecer o espectro característico da lâmpada de vapor de mercúrio em vista do sinal medido ser de pouca intensidade. Demonstra-se desta forma e experimentalmente que se o

equipamento não utilizar a técnica de multiplexação, ele não poderia ser usado para medidas onde a fonte tem uma baixa intensidade.

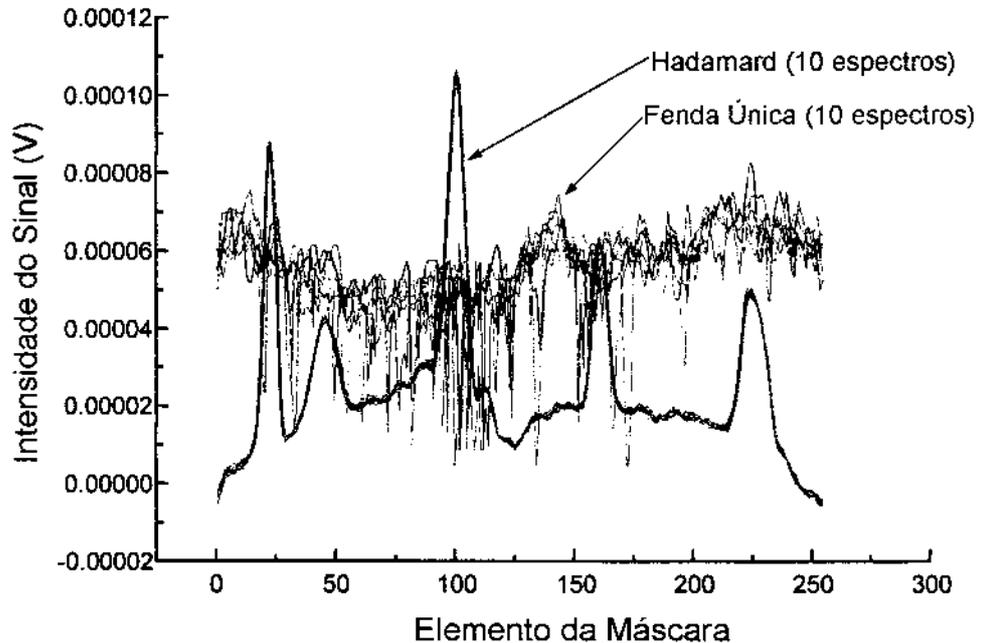


Figura III.15. Comparação entre vários espectros obtidos com a o equipamento que utiliza a transformada de Hadamard e no modo convencional.

A Figura III.16 mostra o sinal médio de dez espectros de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio utilizando o equipamento como sendo um espectrofotômetro convencional. A Figura III.17 mostra o sinal médio de dez espectros de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio utilizando o equipamento com o código de multiplexação Hadamard. Os valores para o desvio padrão nas duas configurações foram de $\pm 6,90 \times 10^{-6}$ e $\pm 1,06 \times 10^{-6}$ para o equipamento com a configuração de espectrofotômetro dispersivo convencional e para o espectrofotômetro Hadamard, respectivamente.

Os valores acima concordam com o ganho esperado na relação sinal/ ruído para o espectrofotômetro multiplexado construído. Tal fator deveria ser igual a 7,98 e o valor obtido do ganho foi de 6,51.

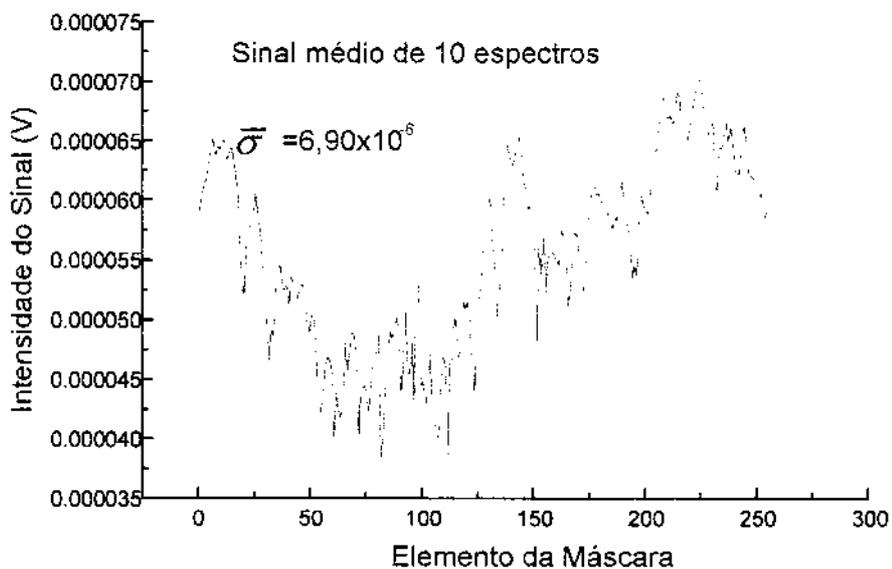


Figura III.16. Espectro de emissão da lâmpada de mercúrio na configuração de um espectrofotômetro convencional.

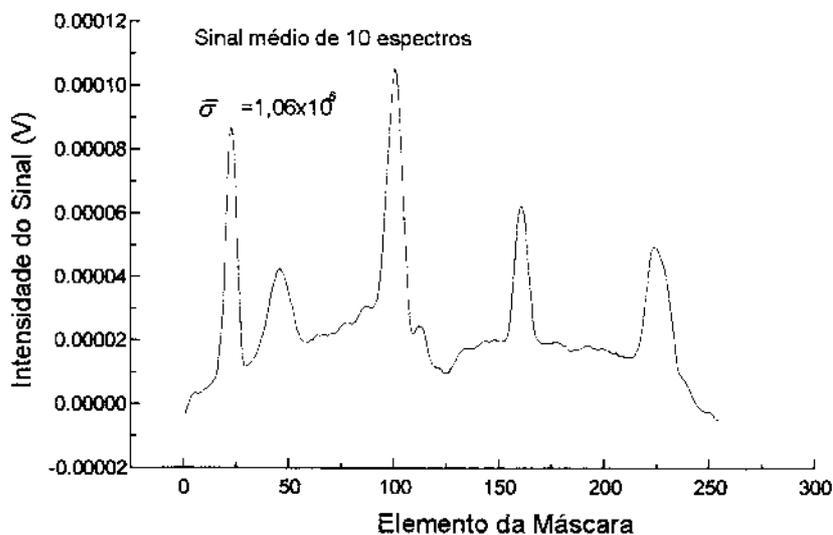


Figura III.17. Espectro de emissão utilizando o espectrofotômetro Hadamard.

Foram adquiridos vários espectros nos equipamento dispersivo Cary 5G, da Varian, e no equipamento que utiliza transformada de Fourier DA8, da Bomem.

Os espectros de absorção foram adquiridos utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 2,0 mm e calculados em relação ao ar.

A Figura III.18 mostra os espectros de absorbância das substâncias etanol, isooctanol e hexano obtidos no equipamento construído. A Figura III.19 mostra o espectro das substâncias etanol, isooctanol e hexano obtidos no Cary 5G, da Varian e a Figura III.20 mostra os espectros das mesmas substâncias no equipamento DA8, Bomem.

Os espectros obtidos no equipamento construído mostram uma grande concordância com os espectros adquiridos nos equipamentos comerciais, isto vem demonstrar que o equipamento construído pode ser usado no desenvolvimento de metodologias analíticas.

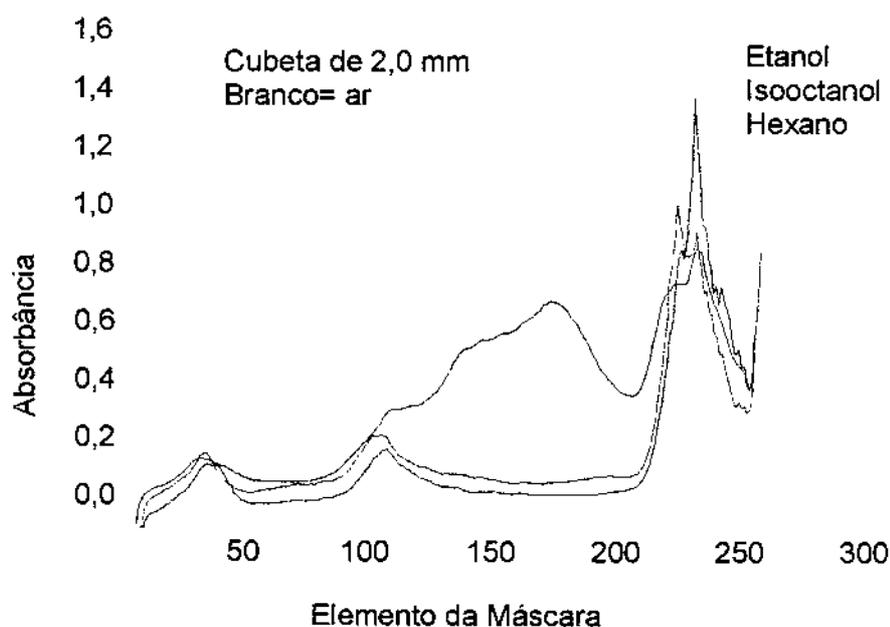


Figura III.18. Espectros adquiridos no espectrofotômetro Hadamard Construído.

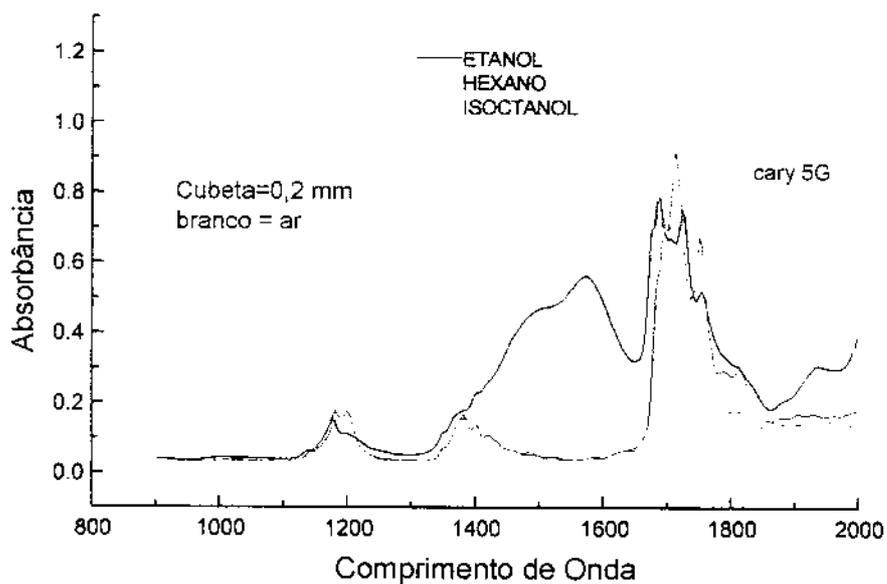


Figura III.19. Espectros adquiridos no equipamento Cary 5G da Varian.

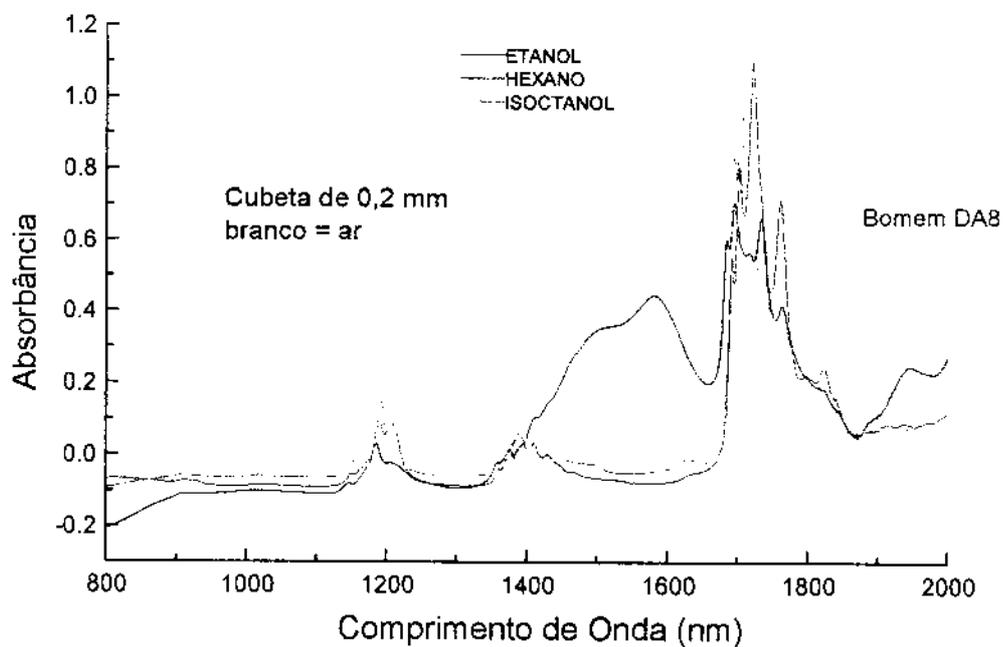


Figura III.20. Espectros adquiridos no equipamento Bomem DA8.

Foram adquiridos os espectros do isooctanol e do hexano nos equipamentos comerciais da Varian (Cary 5G), Bomem (DA8) e no equipamento construído para verificar, mais uma vez, a concordância entre os espectros. As Figura III.21 e III.22 mostram os espectros adquiridos utilizando uma cubeta de caminho óptico de 2,0 mm e o ar como referência. A mesmas condições foram utilizadas na obtenção dos espectros nos equipamentos comerciais.

Apesar destas análises demonstrarem uma boa concordância entre o equipamento construído e o equipamento comercial, não é possível obter uma boa avaliação do equipamento construído já que não há equipamentos comerciais que utilizem a transformada de Hadamard.

Foi realizada uma análise para verificar se há ocorrência de deslocamento dos picos de absorbância entre os equipamentos Cary 5G da Varian, o DA8 da Bomem e a do equipamento construído. Foram utilizadas duas substâncias para estas análises, o hexano e o isooctanol. Estas análises demonstraram que há um pequeno deslocamento entre os espectros adquiridos nos três equipamentos.

A Figura III.23 mostra o espectro da substância isooctanol com os valores médios e o desvio padrão de cada pico, respectivamente

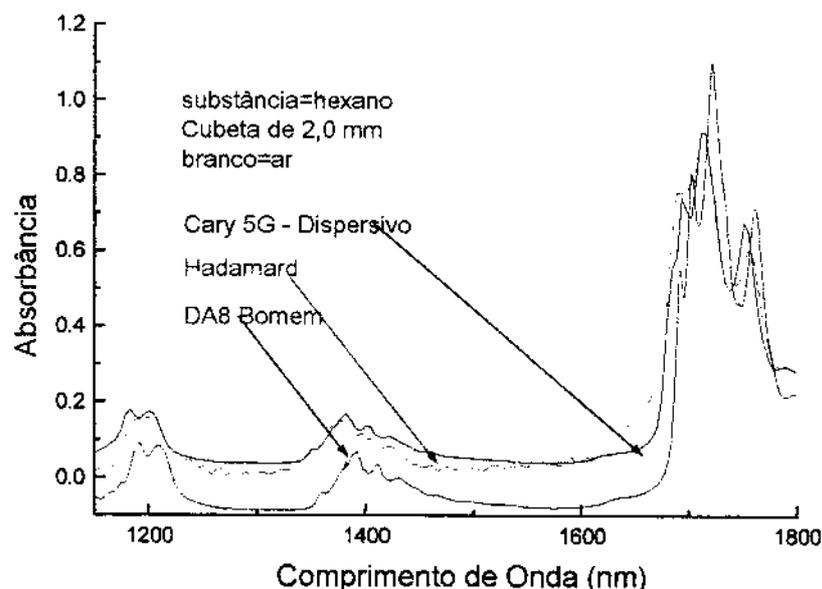


Figura III.21. Espectros da substância hexano obtidos nos espectrofotômetros comerciais e no espectrofotômetro desenvolvido.

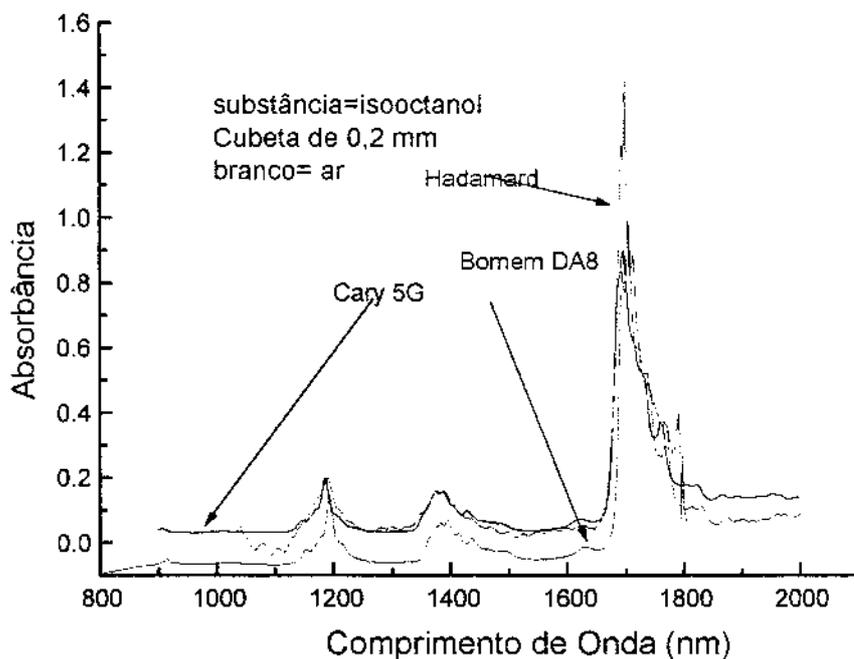


Figura III.22a. Espectros da substância isooctanol obtidos nos espectrofotômetros comerciais e no espectrofotômetro desenvolvido.

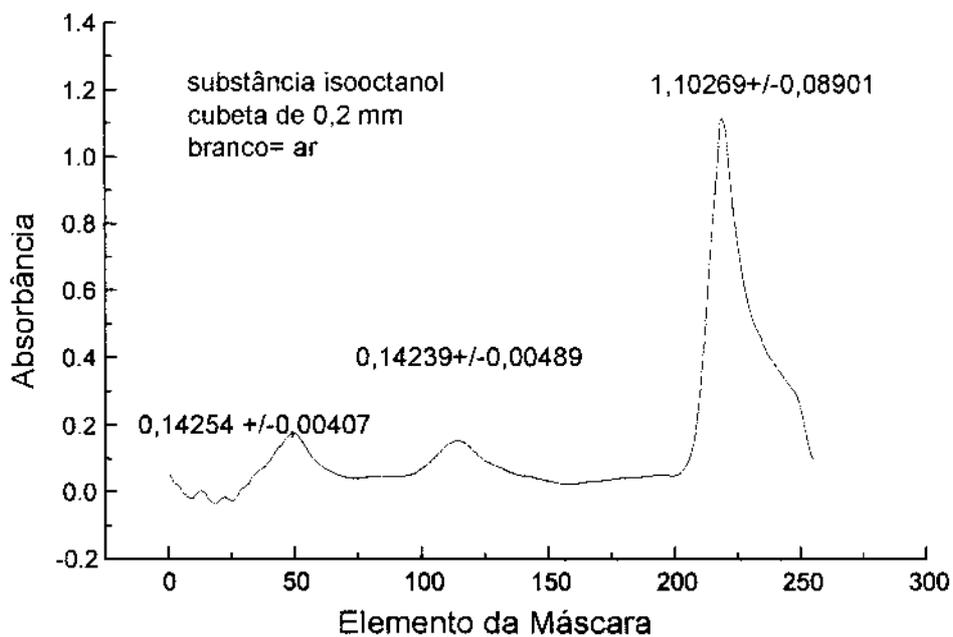


Figura III.22b. Espectro de absorção do isooctanol com os valores médio e desvio obtidos no equipamento construído para os picos de absorbância apresentados por esta substância.

Os valores obtidos para o desvio padrão, da ordem de 10^{-3} , estão de acordo com os valores que são obtidos na maioria dos em equipamentos dispersivos comerciais.

A Figura III.23 mostra o espectro do hexano adquiridos no equipamento construído que utiliza transformada de Hadamard e no DA8 da Bomem que utiliza transformada de Fourier.

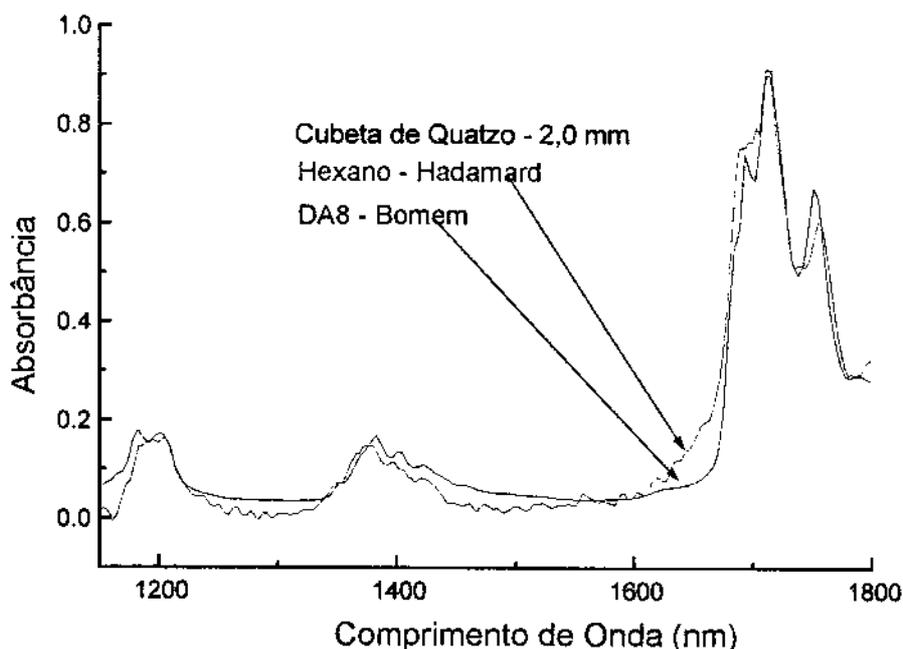


Figura III.23. Espectros de absorção hexano adquiridos no equipamento construído e no equipamento comercial DA8 Bomem.

A semelhança entre os dois espectros adquiridos vem mais uma vez demonstrar que o espectrofotômetro construído pode ser utilizado no desenvolvimento de metodologias analíticas, que empreguem a região NIR.

Também foi adquirido o espectro de refletância do óxido de disprósio, que é um padrão para medidas de refletância. A Figura III.24 mostra o espectro de refletância do padrão que foi digitalizado do catálogo do fabricante. (Labsphere Inc. pág 14)^[67].

A Figura III.25 mostra o espectro do óxido de disprósio obtido no equipamento construído.

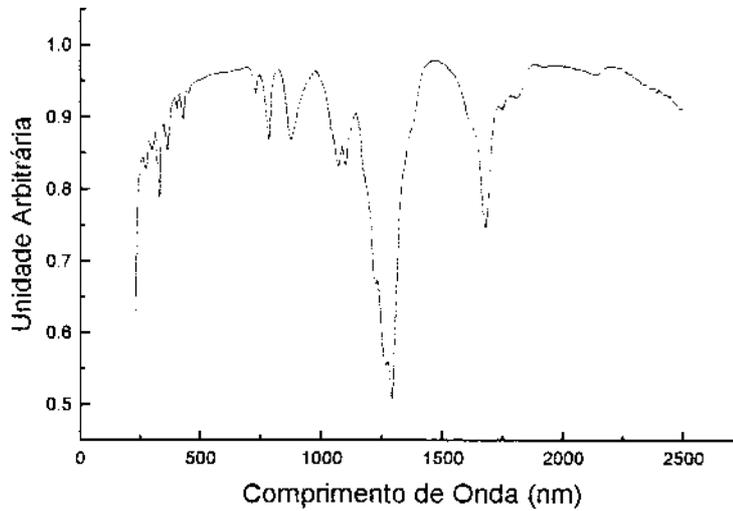


Figura III.24. Espectro de refletância do óxido de disprósio digitalizado do catálogo do fabricante^[67].

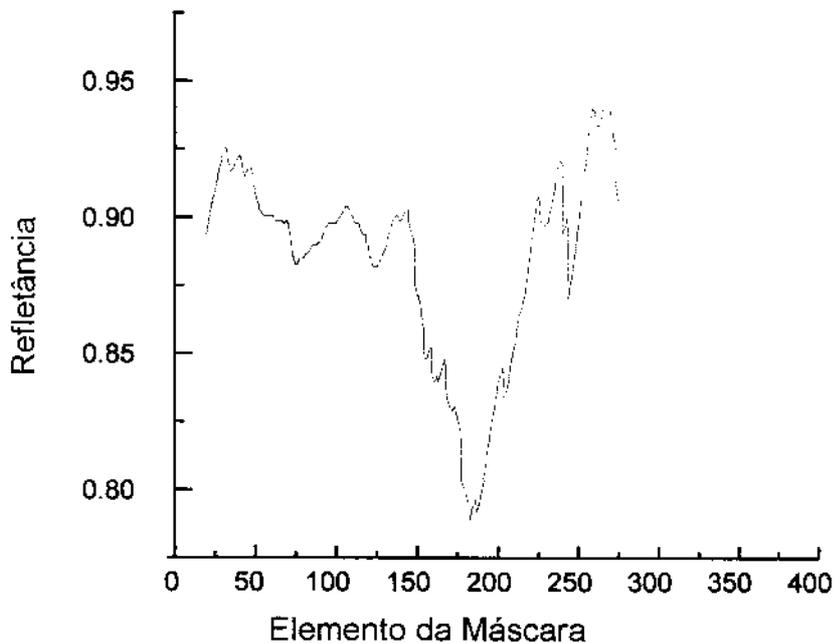


Figura III.25. Espectro de refletância do óxido de disprósio obtido no espectrofotômetro Hadamard construído.

Embora, como pode ser observado na Figura III.25, o espectro de refletância obtido tenha apresentado com baixa relação sinal/ruído, as principais

ocorrências espectrais podem ser observadas. Espectros de refletância de melhor qualidade poderão ser obtidos com o uso de uma esfera de integração de menor diâmetro, a qual não estava disponível até o término deste trabalho.

O espectrofotômetro Hadamard oferece várias vantagens em relação aos equipamentos comerciais, entre as quais podemos citar a possibilidade de medir um sinal de uma intensidade muito baixa, na ordem de μV . Este tipo de medida seria praticamente impossível em um equipamento dispersivo comum, como foi demonstrado anteriormente.

Uma outra vantagem apresentada em relação ao equipamento comercial é o aumento na relação sinal/ruído, onde o sinal adquirido com um equipamento que utiliza a técnica de multiplexação Hadamard tem um ganho de $\frac{\sqrt{n}}{2}$, pelo fato da matriz S utilizar elementos abertos e fechados na sua construção. Além disto, o custo do espectrofotômetro é muito inferior aos sistemas que empregam multiplexação de Fourier.

III.4. Avaliação do Sistema de Duplo Feixe

Com a finalidade de verificar a performance da técnica de multiplexação de Hadamard em um equipamento duplo feixe foram realizadas, inicialmente, uma série de simulações sobre o efeito do "drift" em espectros de absorbância. O "drift" em um equipamento de varredura convencional provoca uma variação dos espectros de absorbância ao longo do tempo que pode ser corrigida se o instrumento monitora a intensidade a cada comprimento de onda em um canal de medida e em outro de referência (sistema de duplo feixe). As intensidades nos dois canais, neste caso, são acessadas quase que simultaneamente para cada detector, o que possibilita uma correção eficiente do efeito da flutuação da fonte luminosa.

No caso dos instrumentos multiplexados pela técnica de Hadamard a situação é diferente. Uma vez que cada elemento participa, no caso de uma máscara com 255 elementos, 127 vezes das medidas multiplexadas em tempos

diferentes, o “drift” se distribui sobre os sinais multiplexados e seu efeito final em um espectro de absorbância necessita ser conhecido. Na situação de varredura experimental, o intervalo de tempo dentro do qual um mesmo elemento contribuiria para as medidas multiplexadas estaria aproximadamente entre 15 a 40 s.

Com o objetivo de conhecer o efeito do “drift” sobre medidas multiplexadas, foram simulados dados espectrais de absorbância. A Figura III.26.a mostra o espectro de emissão simulado de uma fonte luminosa contínua e a Figura III.26.b mostra o espectro de emissão com uma banda de absorção simulada. A Figura III.26.c mostra o espectro de absorbância calculado com os dados simulados mostrados nas duas figuras anteriores.

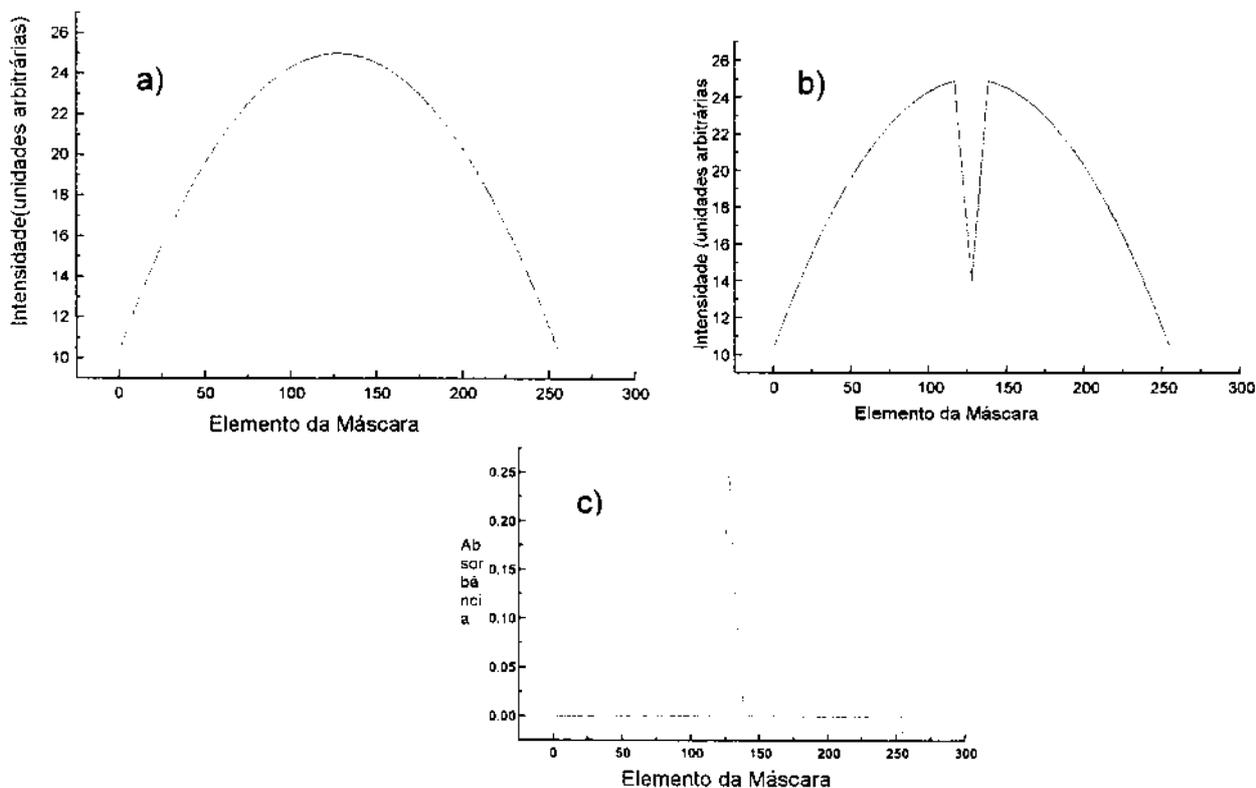


Figura III.26. Espectros de transmitância simulados da fonte, a; fonte + absorção, b; e absorbância, c.

A Figura III.27 mostra os espectros de emissão da fonte contínua após esta ter sofrido um “drift” de 5 e 10% que, neste exemplo, causou uma diminuição da

intensidade de emissão. Em um instrumento de feixe único, se a medida de absorbância for tomada após a ocorrência de um "drift" de 10%, iria se obter o espectro mostrado na Figura III.28, no qual se observa um deslocamento da linha base e um erro de aproximadamente 18% no valor de absorbância do pico. A correção para este efeito seria completa para o sistema de duplo feixe que permitiria acessar a intensidade do feixe de referência a cada comprimento de onda durante a varredura convencional.

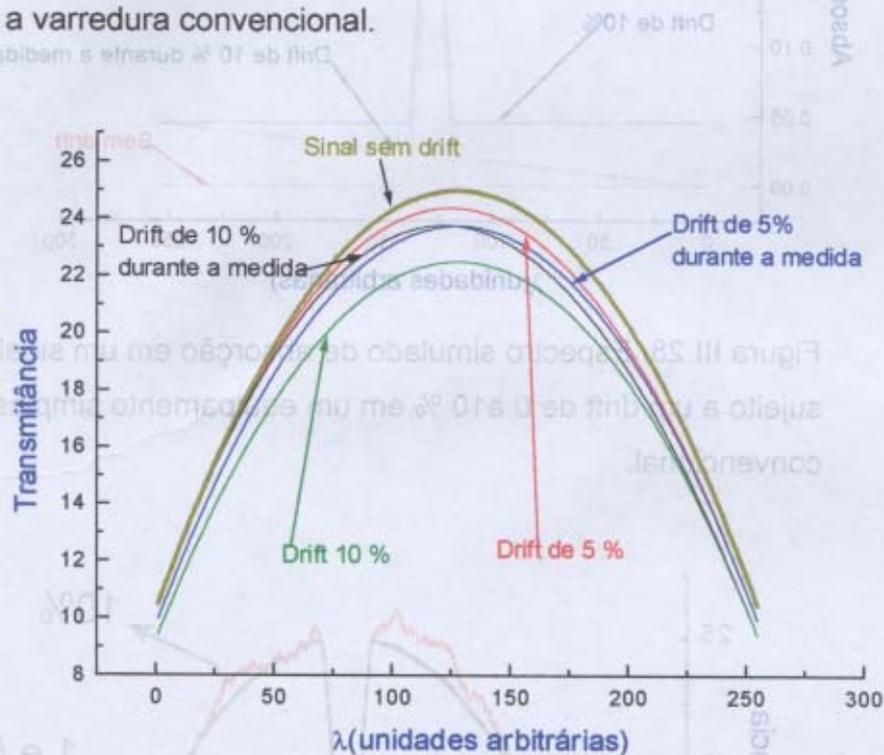


Figura III.27. Espectro simulando um "drift" de 0 a 10% no espectrofotômetro convencional.

No sistema Hadamard, como mencionado acima, o "drift" se distribui sobre as medidas multiplexadas. A simulação deste fato foi feita distribuindo linearmente "drifts" de 1, 5 e 10% ao longo das 255 medidas multiplexadas. Os espectros de transmittância recuperados após a transformada de Hadamard podem ser visualizados na figura III.29. Os sinais são praticamente indistinguíveis do sinal original para "drifts" de 1 e 5% enquanto o efeito do "drift" de 10% é muito menor que o obtido para um sistema de feixe único.

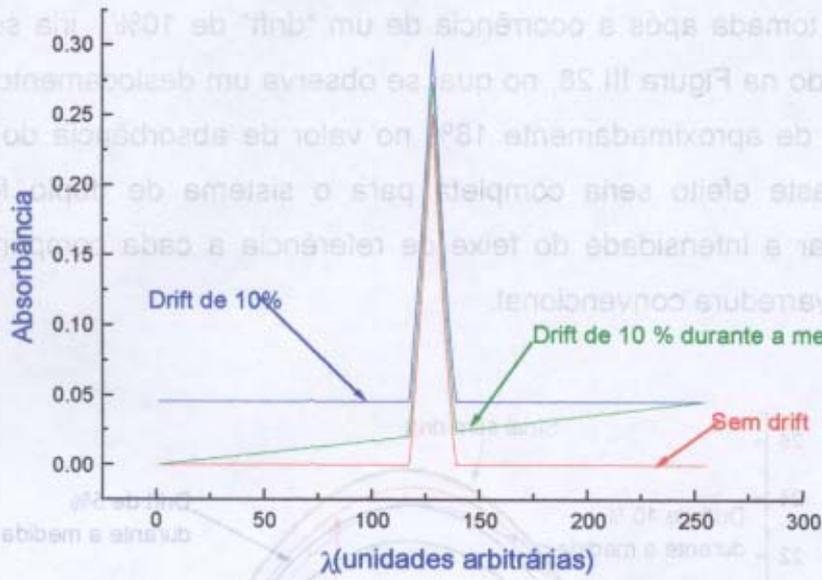


Figura III.28. Espectro simulado de absorção em um sinal que está sujeito a um drift de 0 a 10 % em um equipamento simples canal convencional.

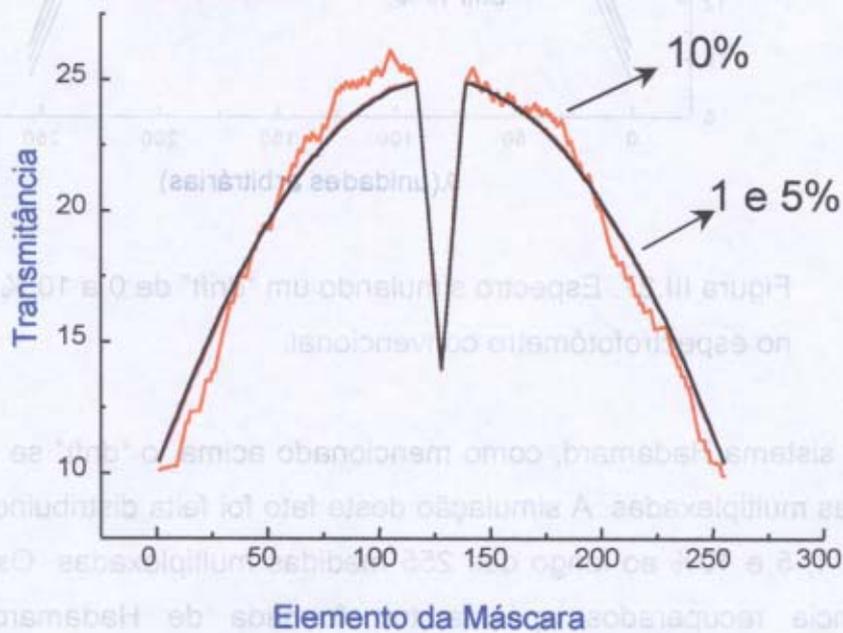


Figura III.29 Espectro obtido simulando-se um "drift" de 0 a 10 % no espectrofotômetro que utiliza multiplexação Hadamard.

Na Figura III.30 o espectro de absorvância recuperado pela simulação do sistema Hadamard de feixe duplo é comparado com o espectro original para um "drift" de 10% que ocorra durante o intervalo de tempo necessário para a obtenção das medidas multiplexadas. Esta situação é bastante drástica uma vez que não se espera, neste intervalo de tempo da ordem de 15 a 40 s, um "drift" superior a 0,5%. Sob efeito deste alto valor de "drift", o espectro mostrou algumas distorções (p.e. picos negativos de pequena intensidade nos primeiros elementos e algum desvio de linha base nos elementos finais). No entanto, o espectro de absorvância se aproxima do espectro original e um erro de apenas 0,4% é obtido para o valor de absorvância de pico simulado. Desta forma, pode-se demonstrar teoricamente que o sistema multiplexado duplo canal, mesmo não podendo proporcionar uma correção simultânea, pode atuar benéficamente quanto à correção de flutuações da fonte de luz e na minimização de seu efeito sobre as medidas de absorvância.

Medidas experimentais de espectros de emissão de uma fonte de vapor de Hg^0 foram obtidos com a finalidade de observar o comportamento das medidas tomadas nos feixes de medida e de referência.

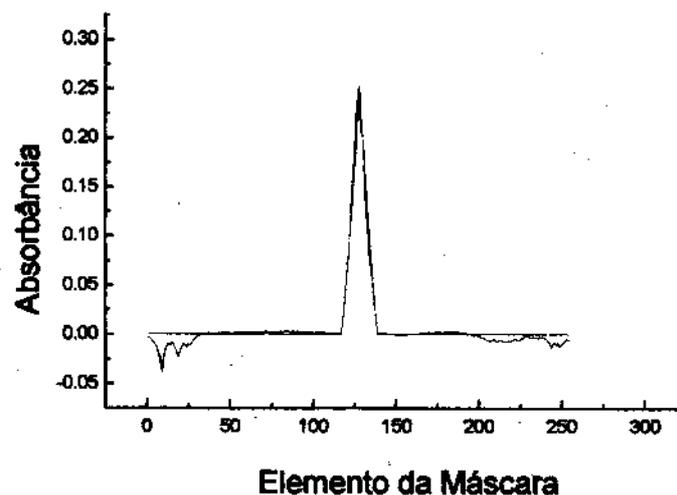


Figura III.30. Espectro simulado de absorção em um sinal sujeito a um drift de 10 % em um equipamento duplo canal que utiliza o código de multiplexação Hadamard.

A Figura III.31 mostra os espectros de emissão da lâmpada de mercúrio obtidos utilizando a configuração de duplo feixe.

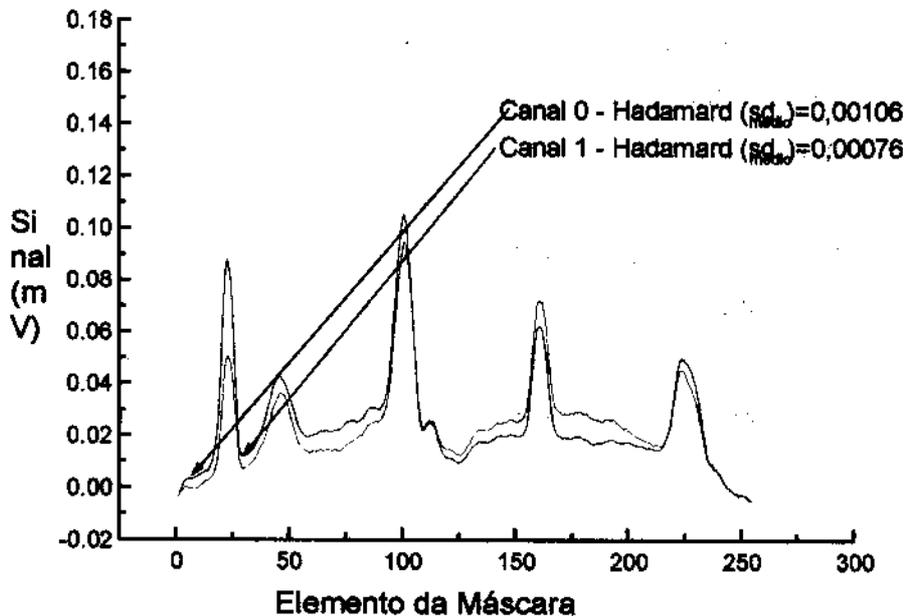


Figura III.31. Espectro de Emissão da lâmpada de vapor de Mercúrio.

Pelo espectro de emissão é possível verificar que o sinal tem um comportamento bastante semelhante nos dois canais. Estes espectros foram adquiridos utilizando-se o arranjo montado com um separador de feixes e um conjunto de fibras ópticas de núcleo líquido. Nota-se uma diminuição no sinal entre os elementos 100 e 150, a qual é ocasionada pela absorção de grupos OH presentes na fibra.

Foram adquiridos uma série de 10 espectros de emissão de uma fonte de filamento de tungstênio e calculado o desvio padrão das intensidades de cada elemento para verificar a reprodutibilidade. A Figura III.32 mostra os espectros de uma fonte de emissão utilizando uma lâmpada de tungstênio de 100 W de potência, e obtidos nos dois canais do instrumento. Foi utilizada a montagem que emprega o separador de feixes e um conjunto de fibras ópticas de núcleo líquido.

Mais uma vez é possível verificar uma forte absorção causada pelo material empregado na confecção da fibra.

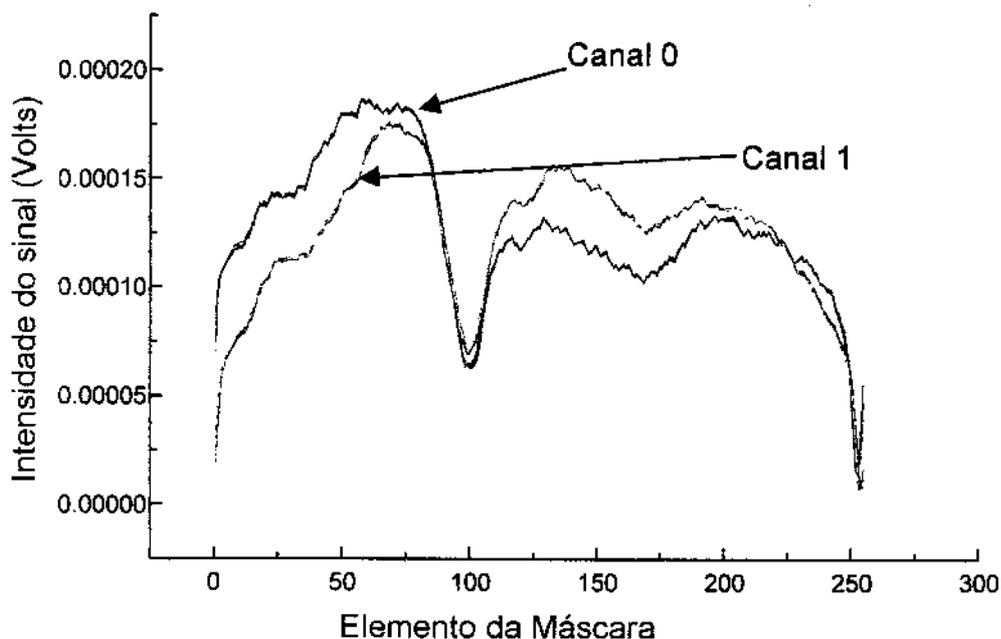


Figura III.32. Espectro de emissão da lâmpada de tungstênio.

A Figura III.33 mostra o espectro de absorção de um canal em relação ao outro e a Figura III.34 mostra o gráfico do desvio padrão referente a esta medida. O valor da absorbância em relação à linha base ficou na ordem de $2,6 \times 10^{-4} \pm 7,8 \times 10^{-4}$ unidades de absorbância.

Utilizando uma lâmpada de tungstênio o valor em unidade de absorbância ficou em torno de $0,00173 \pm 0,0001$. A Figura III.35 mostra o espectro de linha base medida de absorção de um canal em relação ao outro utilizando uma lâmpada de tungstênio. Este valor mostra que o equipamento pode perfeitamente ser utilizado para medidas analíticas quantitativas. A grande parte dos espectrofotômetros comerciais que utilizam rede de difração apresentam desvios padrão para medida de absorbância em relação a linha base, que se situam em valores aproximadamente iguais aos obtidos neste trabalho.

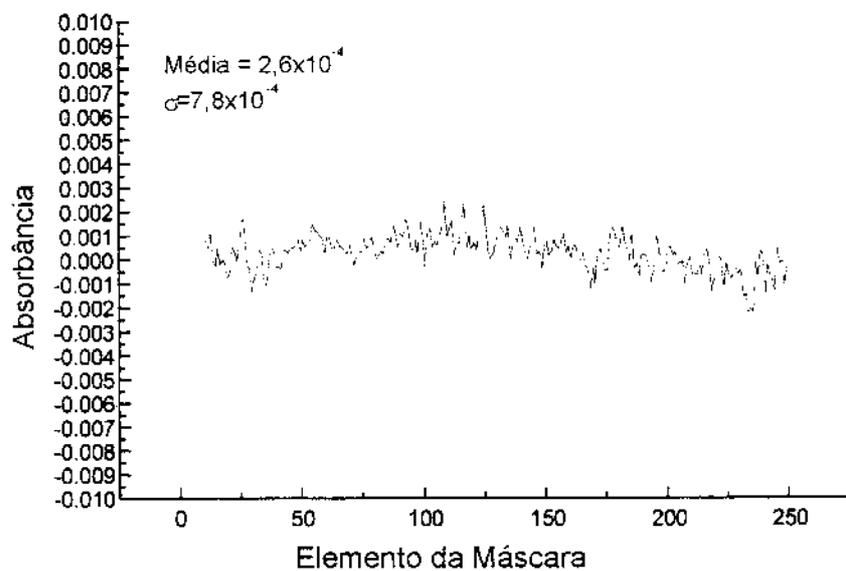


Figura III.33. Gráfico de $-\log$ da razão entre as intensidades dos dois canais.

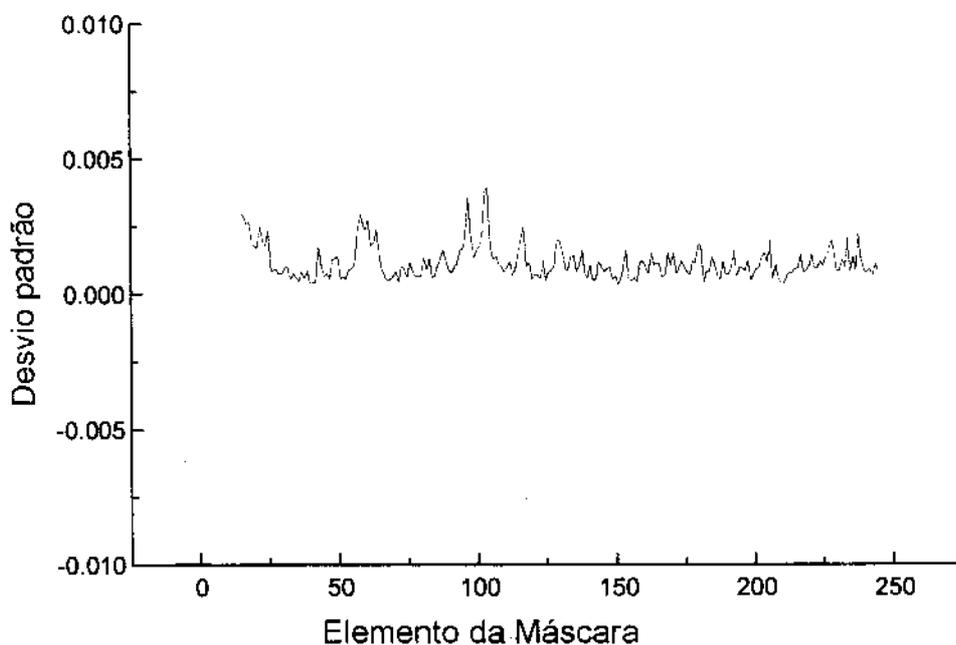


Figura III.34. Gráfico do desvio entre os valores de absorção mostrados na Figura III.33.

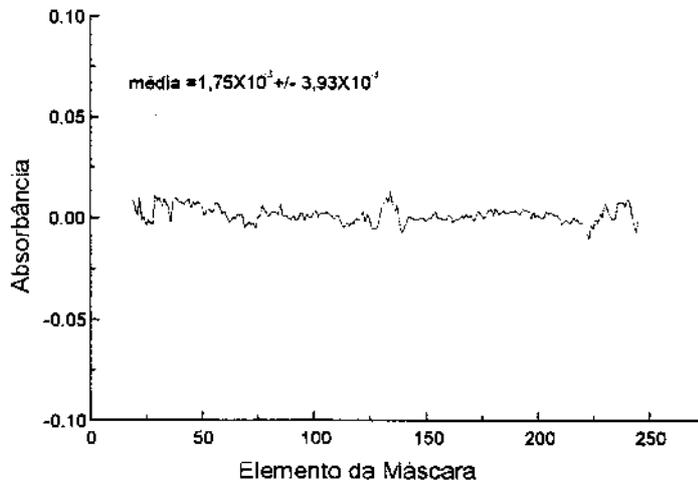


Figura III.35. Gráfico de $-\log$ da razão entre os dois canais para sinais de emissão de uma lâmpada de filamento de tungstênio de 100 W.

A Figura III.36 mostra o espectro do canal de referência e da amostra no canal 1. A Figura III.37 mostra o espectro de absorção do etanol obtido no equipamento construído. Foram obtidos 10 espectros e o valor médio da intensidade de absorção que se situa na posição 1 sobre o da R-OH (1410 nm) foi de 0,081 +/- 0,03 .

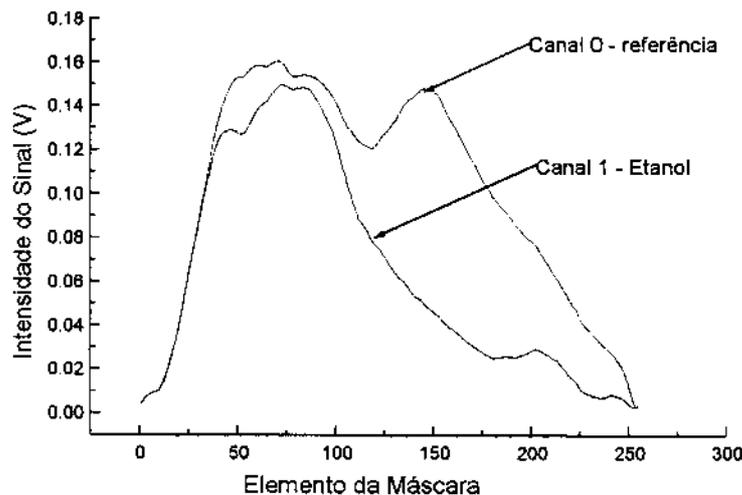


Figura III.36. Sinal do canal da referência e da amostra de etanol obtido no espectrofotômetro Hadamard duplo feixe.

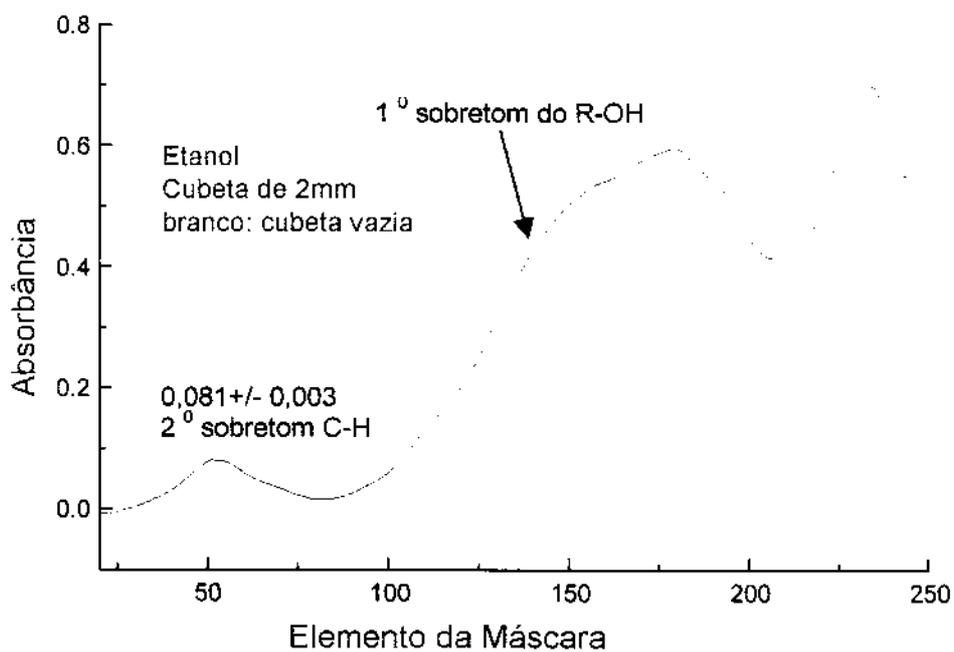


Figura III.37. Espectro de absorção do etanol obtido no espectrofotômetro Hadamard duplo feixe construído.

A Figura III.38 e III.38a mostra os espectros de referência e da amostra de hexano.

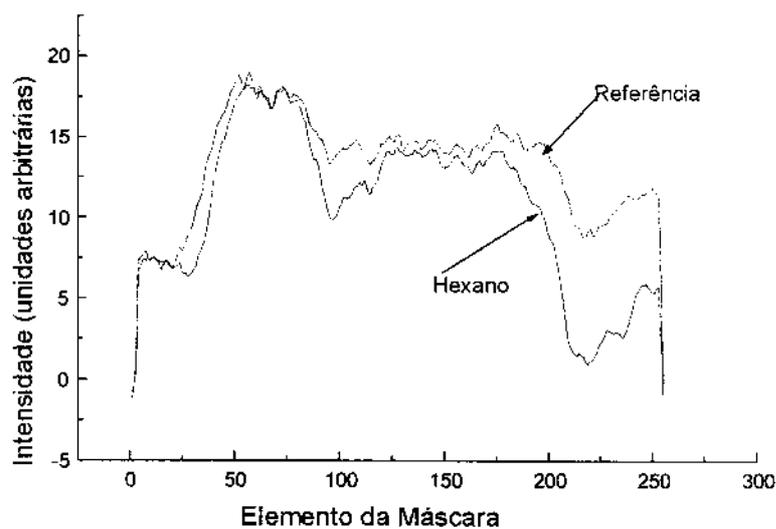


Figura III.38. Sinal do canal da referência e da amostra.

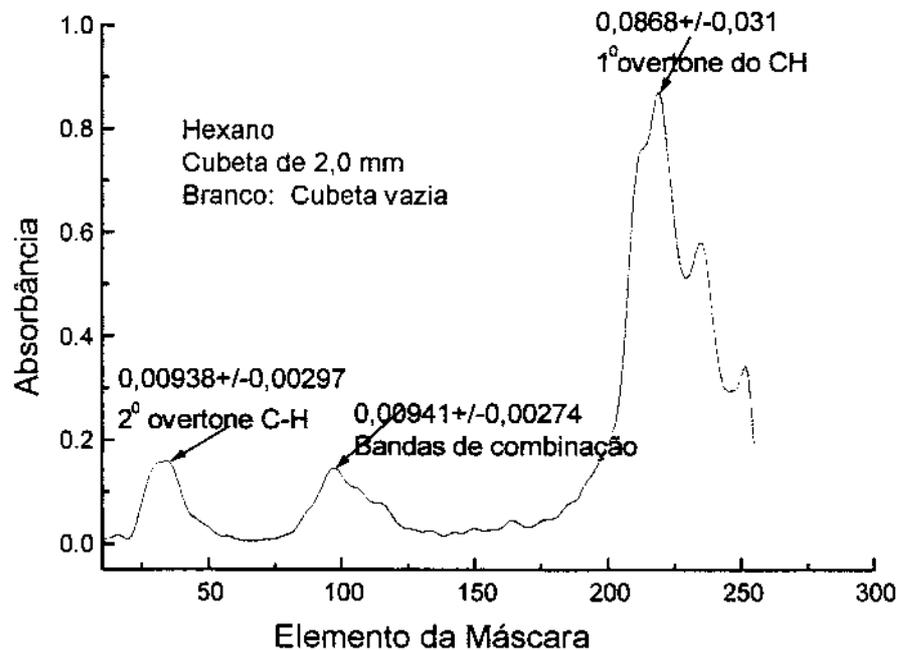


Figura III.38a. Espectro do hexano obtido no espectrofotômetro Hadamard construído.

A Figura III.38a mostra o espectro de absorção do hexano obtido no equipamento construído. Foram obtidos 10 espectros e o valor médio das absorbâncias do pico e de seus desvios padrão foram iguais a $0,0093\pm 0,0029$, $0,0094\pm 0,0027$ e $0,0868\pm 0,031$. As transições associadas a essas medidas são o 2^o sobretom do CH, bandas de combinação e o 1^o "overtone" do C-H, respectivamente.

III.4.3. Resumo das Características do Espectrofotômetro Construído.

Na Tabela III.7 resume-se as principais características do espectrofotômetro construído tanto na configuração de simples feixe como na configuração de duplo feixe.

Para mostrar a vantagem do sistema de canal duplo em relação a um sistema canal único, adquiriu-se dez espectros nas mesmas condições para os

dois sistemas e calculado o valor da absorvância em relação à linha base. Para o cálculo da absorvância no canal único foi considerada a primeira medida como sendo o branco. E para medidas de absorvância utilizando o sistema de duplo feixe, foi utilizado uma média da medida da razão entre os dois canais para a correção da linha base.

Tabela III.7

Características do espectrofotômetro construído no modo simples feixe e no modo duplo feixe usando o detector de GaAs.

Características	Canal único	Canal duplo
Velocidade mínima de aquisição do espectro	8,0 s	8,0s
Correção do drift	Não	Sim
Precisão no comprimento de onda (nm)	0,4	0,4
Precisão em medidas de absorvância	10^{-2}	10^{-3}
Número de elementos de multiplexação	255	255
Faixa espectral em (nm)	900-1800	900-1800
Corte do filtro	Abaixo de 840 (nm)	Abaixo de 840 (nm)
Tamanho do elemento na máscara (mm)	0,250	0,250
Dispersão linear nm/mm.	14,56	14,56
Precisão do atuador linear (mm)	0,005	0,005
Código de multiplexação	Hadamard	Hadamard

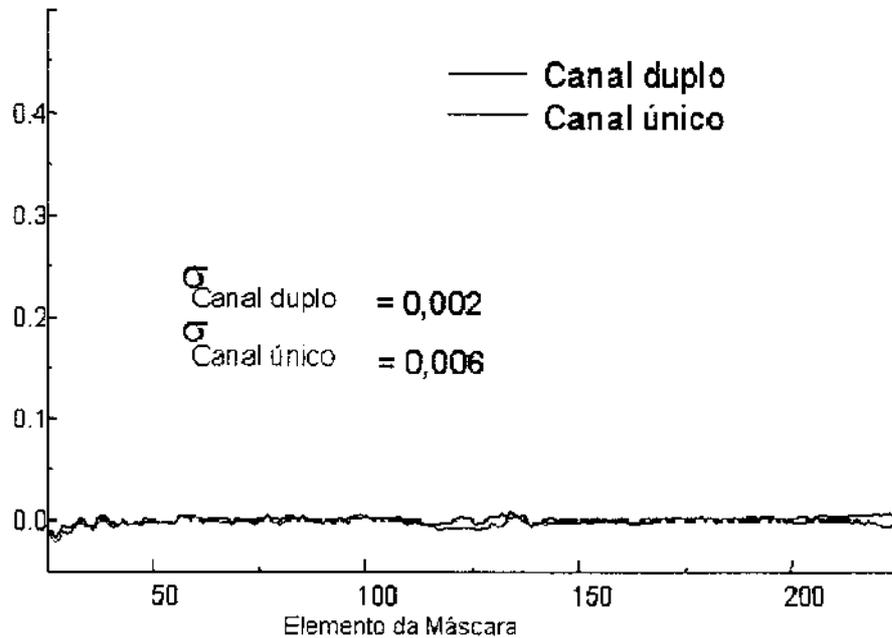


Figura III.39. Espectros de absorção em relação à linha base para os sistema de Canal duplo e canal único.

O sistema canal duplo apresentou uma diminuição no desvio padrão, evidenciado um ganho no sinal em relação ao canal único. Com o objetivo apenas de ilustração a Figura III.39a mostra o gráfico do sinal multiplexado para o espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio e a Figura III.39b mostra o gráfico do sinal desmultiplexado desta mesma fonte. O gráfico com os sinais multiplexados, Figura III.39a apresenta uma intensidade maior em relação ao sinal desmultiplexado, isto é devido que na multiplexação há uma soma de sinais.

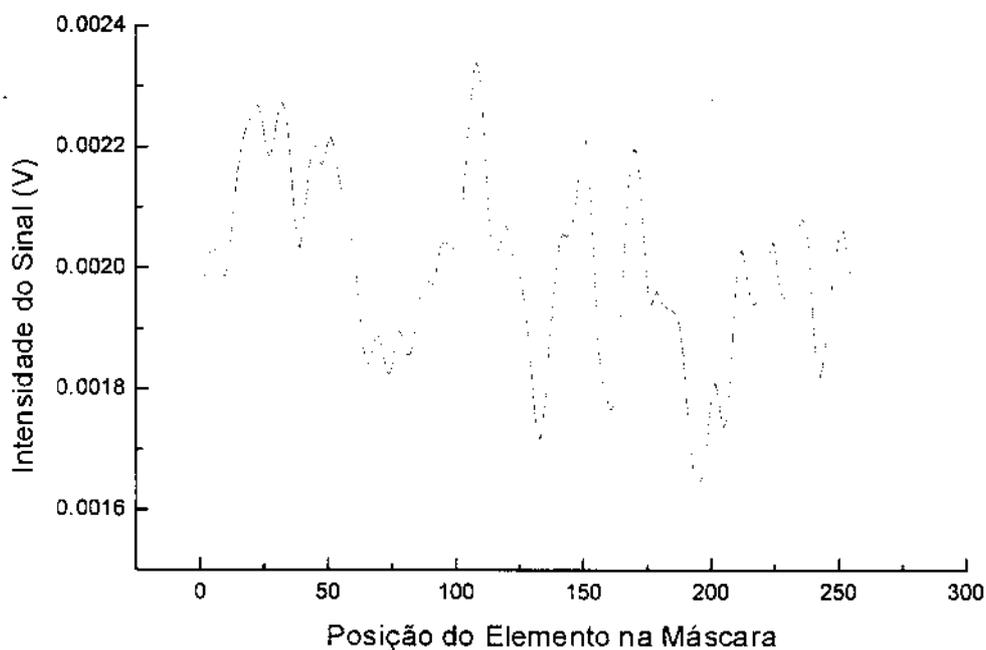


Figura III.39a. Gráfico com o sinal multiplexado de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio.

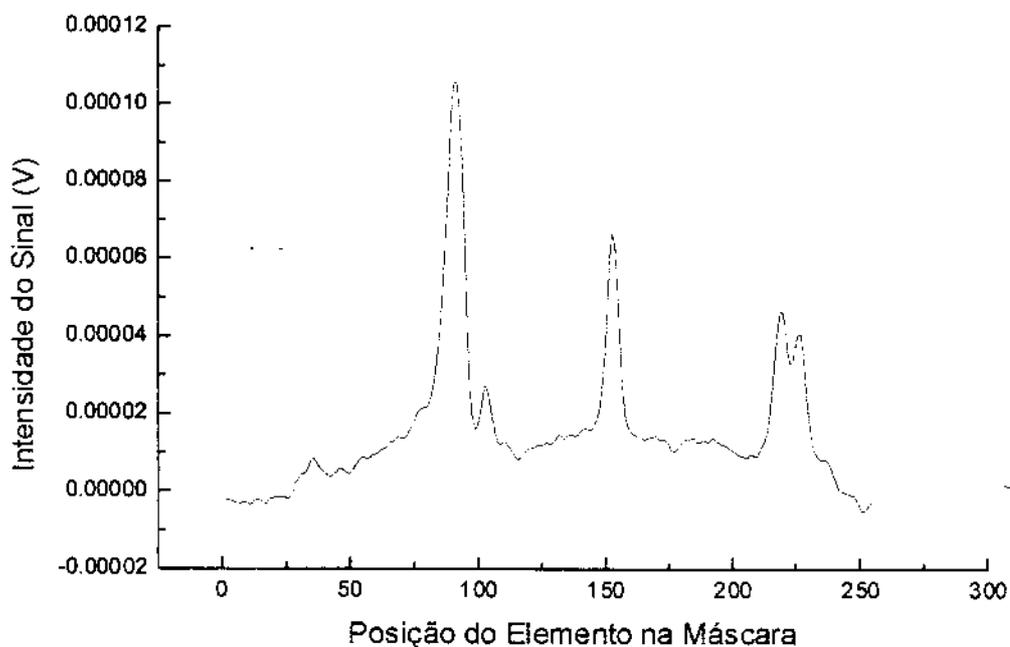


Figura III.39b. Gráfico de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio após a utilização da transformada de Hadamard.

IV. METODOLOGIAS ANALÍTICAS DESENVOLVIDAS

IV.1. Determinação de Água em Etanol Hidratado

A espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) vem sendo bastante utilizada na determinação de etanol em misturas complexas aliada à calibração multivariada, mostrando bons resultados. Na literatura, há vários trabalhos citando a utilização da espectroscopia (NIR) para determinação de etanol em bebidas^[68-69], sendo que os últimos trabalhos publicados tratam da determinação de água em solventes, incluindo o etanol^[70].

O controle de qualidade do etanol empregado como combustível nos carros nacionais é fundamentalmente baseado na medida do seu teor de água. A densitometria é a técnica oficialmente adotada para esta determinação. Porém, o controle em linha do conteúdo de água em etanol não pode ser automatizado com o uso desta técnica. Desta forma, investigou-se a possibilidade de emprego da espectroscopia NIR na determinação do teor de água em etanol.

No Brasil, a grande parte do etanol empregado como combustível é obtido da fermentação da cana de açúcar. Os dois principais produtos resultantes deste processo são : o etanol anidro contendo uma mistura de 0,2 a 1,0 % (m/m) de água e uma mistura azeotrópica, contendo cerca de 7,5 % de água.

O etanol absoluto é usado misturado à gasolina na proporção de até 26%(v/v), enquanto o etanol hidratado é empregado diretamente como combustível. A metodologia empregada para determinar o teor de água em etanol em ambos os casos, ou seja o anidro e o hidratado, deve ser capaz de ter uma precisão igual ou melhor a 0,1%^[69].

IV.1.1. Parte Experimental

Vinte soluções contendo teores de água na faixa de 3 a 8% (m/m) foram preparadas usando etanol (Merk) 99,89% e água deionizada. A Tabela IV.1

contém os valores das massas de etanol e água utilizadas no preparo das soluções.

Tabela IV.1

Massa do etanol e da água utilizada no preparo das soluções para o desenvolvimento da metodologia analítica.

balão	massa de água	massa de etanol	(%m/m) água
1	1,5702	46,8210	3,24
2	1,8361	47,2874	3,74
3	2,0306	46,8647	4,15
4	2,3142	46,8712	4,70
5	2,4791	46,6643	5,04
6	2,7661	46,4118	5,62
7	3,0096	45,9157	6,15
8	3,2688	45,6642	6,68
9	3,5000	45,7097	7,11
10	3,7303	45,7407	7,54
11	3,9179	45,2395	7,97
12	2,2677	46,8081	4,62
13	2,6008	46,7637	5,26
14	2,8218	47,3607	5,62
15	3,3742	46,1185	6,82
16	1,7520	47,6082	3,55
17	2,0289	47,2560	4,12
18	2,4046	47,1654	4,85
19	2,8626	46,6302	5,78
20	3,1448	46,2938	6,44

As soluções tiveram seus espectros de absorção obtidos na região de 900 a 1700 nm empregando-se o espectrofotômetro Hadamard duplo feixe. A Figura IV.1 mostra alguns destes espectros.

Os espectros foram separados em dois grupos: dez espectros foram utilizados na modelagem multivariada através de PLS1, empregando programa escrito em Matlab v 2.0. E os outros dez espectros foram utilizados para a validação do modelo.

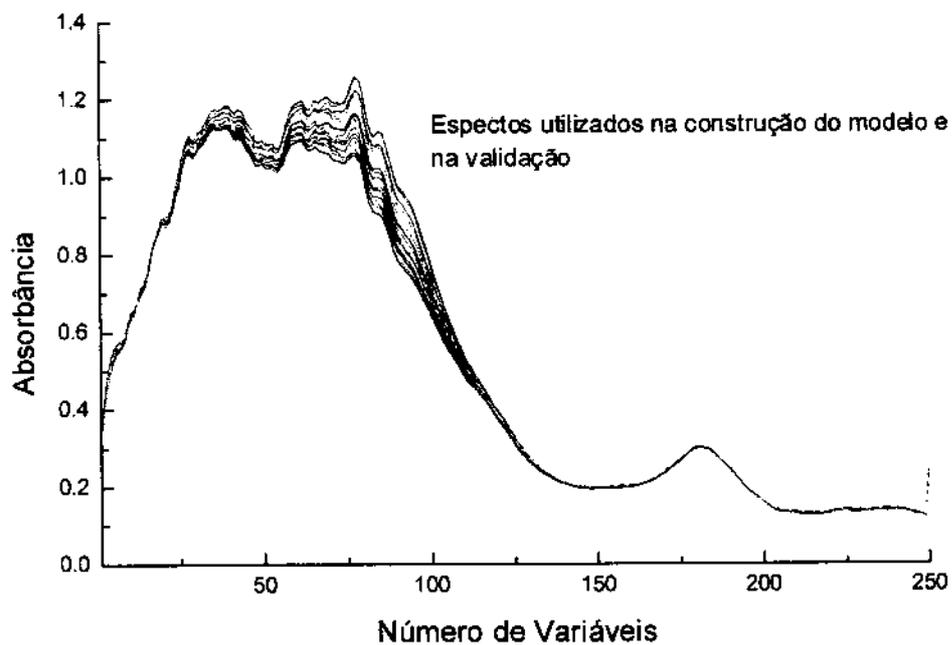


Figura IV.1. Espectros NIR das vinte soluções de etanol/água utilizando uma cubeta de quartzo com 5,0 mm de caminho óptico.

IV.1.2. Resultados e Discussão

O modelo multivariado requer apenas 1 componente principal para explicar 99,99% da variância presente nos dados espectrais. Este fato permite concluir que o modelo é bastante robusto e simples. Com base nos resultados obtidos estimou-se o erro padrão de previsão (SEP) como sendo igual a 0,04% (m/m). Este erro permite afirmar que a metodologia desenvolvida pode determinar rapidamente o

teor de água em etanol hidratado apresentando-se como alternativa à densitometria e permitindo a monitoração em linha de etanol.

A Figura IV.2 mostra o gráfico com os valores de variância residual de validação mostrado que apenas uma componente principal é suficiente para explicar a variância total. A Figura IV.3 com valores de score mostra como as amostras se relacionam umas com as outras e a Figura IV.4 mostra os valores de loadings que mostra como as variáveis se relacionam. Nota-se na Figura IV.2 que as amostras estão bem divididas em quatro grupos.

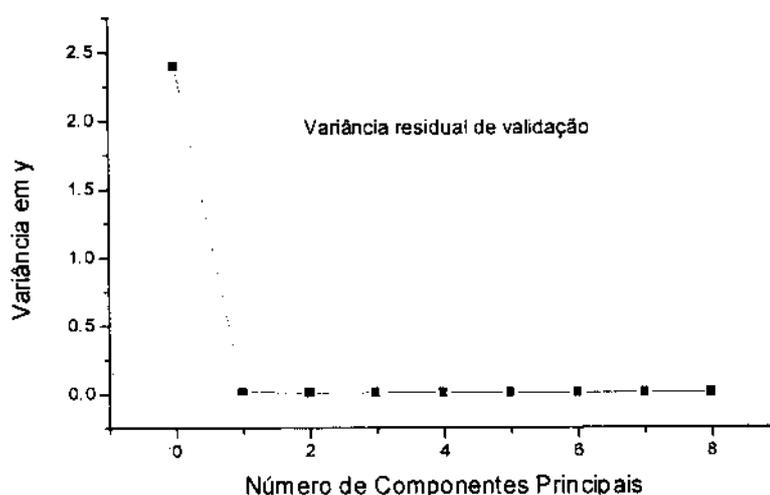


Figura IV.2. Variância residual de validação

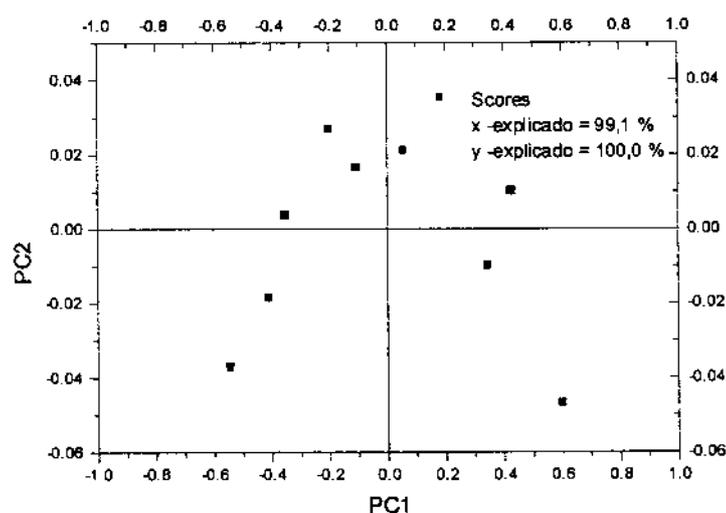


Figura IV.2. Gráfico com os valores de scores (x 99,1 %, y 100,0 %)

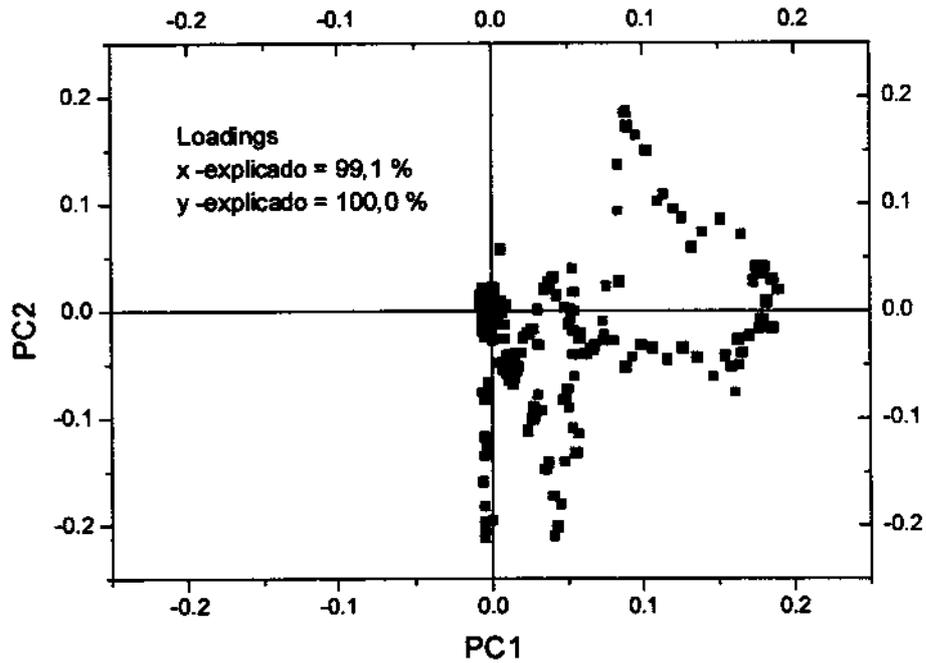


Figura IV.3. Gráfico com os valores de loadings (x 99,1 %, y 100,0 %)

A Figura IV.4 mostra o gráfico com os coeficientes de regressão. De acordo com este gráfico é possível verificar que as variáveis que mais contribui para o modelo estão situadas entre 25 e 150.

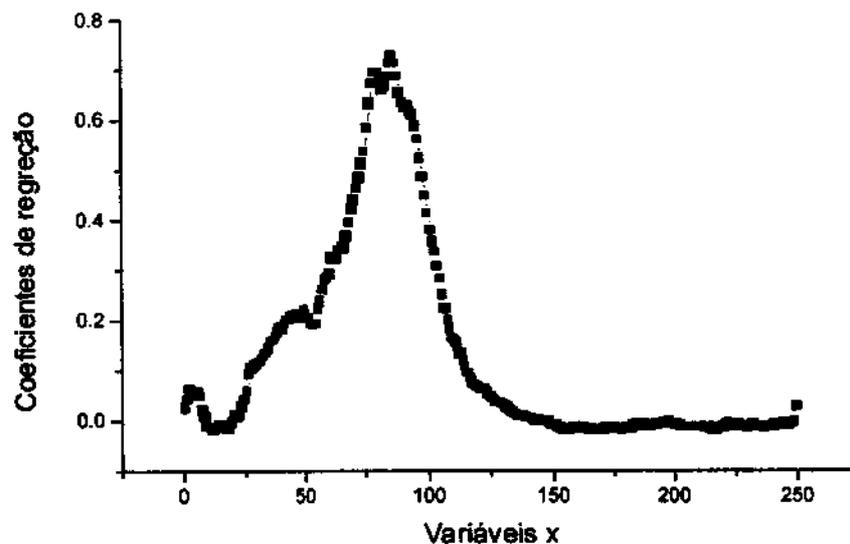


Figura IV.5. Gráfico com os valores dos coeficientes de regressão.

A Figuras IV.6 e a Figura IV.7 mostram as curvas de correlação obtidas na construção do modelo e na sua validação respectivamente.

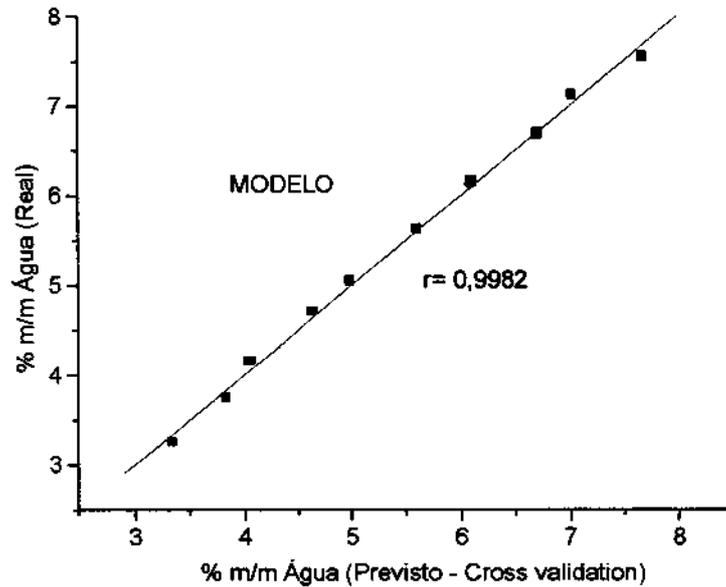


Figura IV.6. Curva de correlação do modelo multivariado.

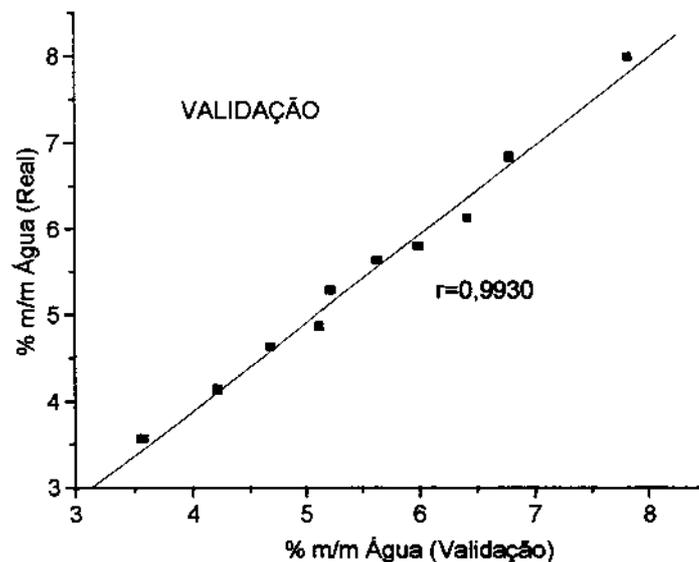


Figura IV.7. Curva de correlação para validação do modelo multivariado.

As Tabelas IV.2 e IV.3 mostram os valores reais e os valores calculados pelo modelo de calibração e validação.

Tabela IV.2. Resultado obtidos para a Calibração.

% REAL	% PREVISTO	% ERRO
7,97	7,83	-0,14
4,62	4,68	0,06
5,26	5,23	-0,03
5,62	5,64	0,01
6,81	6,78	-0,03
3,54	3,57	0,02
4,11	4,23	0,11
4,85	5,13	0,28
5,78	6,00	0,22
6,11	6,41	0,30

Tabela IV.3. Resultado previsto para a validação do modelo com 1 componente principal.

% REAL	% PREVISTO	% ERRO
3,24	3,34	0,09
3,73	3,84	0,11
4,15	4,05	0,10
4,70	4,63	-0,07
5,04	4,99	-0,05
5,62	5,61	-0,01
6,15	6,10	0,05
6,68	6,70	0,02
7,11	7,02	-0,09
7,54	7,67	0,13

Os resultados obtidos para a determinação de água em etanol hidratado demonstram um bom desempenho do espectrofotômetro NIR Hadamard duplo feixe construído e permite prever o uso da técnica espectrofotométrica para efetuar esta determinação em linha nas destilarias.

As Figura IV.8 e IV.9 mostram os gráficos com os valores da RMSEC¹ e de RMSEP² para as oito componentes principais. O valor do RMSEC e RMSEP para a primeira componente principal foi de 0,07 e 0,11 respectivamente.

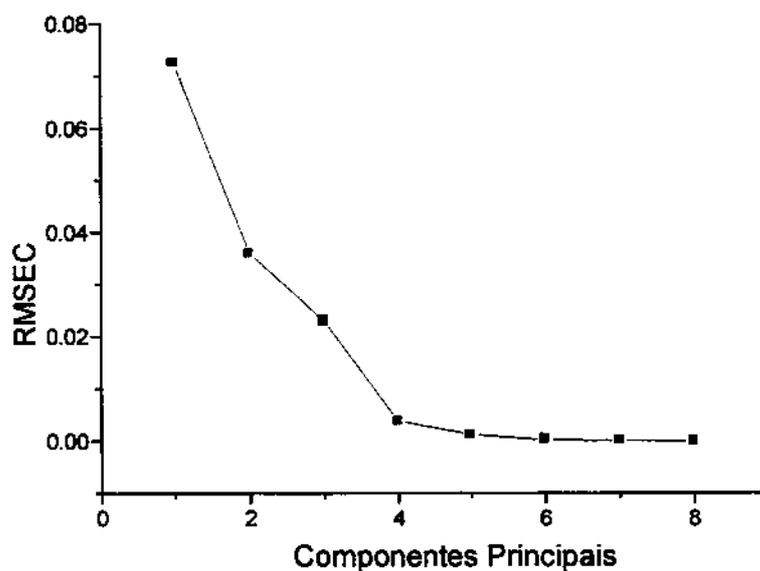


Figura IV.8. Valor do RMSEC para 8 componentes principais.

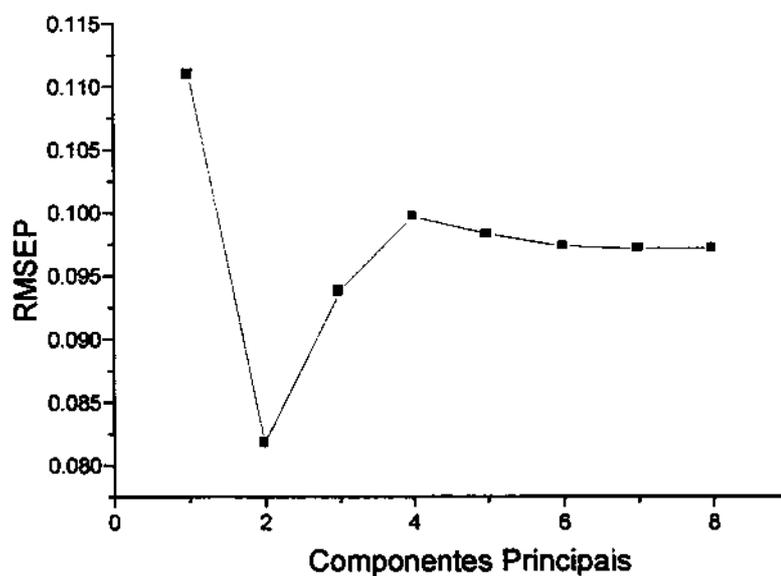


Figura IV.9. Valor do RMSEP para 8 componentes principais.

¹ Root-Mean-Square-Error-Calibration

² Root-Mean-Square-Error-Prediction

IV.2. Determinação de Olefinas

A determinação de olefinas totais em produtos destinados a produção de tensoativos é importante para o controle de qualidade do produto final e no controle de processos industriais empregado na sua produção. Com relação a este último aspecto, a monitoração na linha de produção é desejada e as alternativas se resumem ao emprego do cromatógrafo em linha. Estes instrumentos são de custo elevado e são pouco robustos, necessitando de manutenção frequente. Desta forma, um método baseado na espectroscopia NIR pode se constituir em uma boa alternativa para a monitoração em linha.

Baseado nisto, foi proposto um método para a determinação de olefinas totais utilizando a espectroscopia na região do infravermelho próximo. Este desenvolvimento foi realizado em conjunto com o indústria DETEN S.A, com sede em Camaçari-BA.

IV.2.1. Parte Experimental

Quatorze amostras de parafinas (C10-C13), que haviam sido analisadas previamente na indústria DETEN S.A (Camaçari-BA), utilizando a técnica de cromatografia líquida, foram utilizadas na determinação da metodologia analítica utilizando a espectroscopia NIR. Estas amostras apresentam um teor de olefinas totais na faixa de 7,5 % – 10 %. A Tabela IV.4 fornece os valores obtidos utilizando a técnica de cromatografia líquida.

Tabela IV.4
Olefinas totais analisadas pela técnica de
cromatografia líquida de alta performance (HPLC).

Amostra	Natureza	T.O C10/C13 % (m/m)	Diolefinas %(m/m)
Am1	NPF+OLEF	7,95	0,13
Am2	NPF+OLEF	9,42	0,1
Am3	NPF+OLEF	10,45	<0,05
Am4	NPF+OLEF	8,1	0,05
Am5	NPF+OLEF	7,33	0,05
Am6	NPF+OLEF	9,23	0,09
Am8	NPF+OLEF	7,9	0,120
Am9	NPF+OLEF	8,3	0,36
Am14	NPF+OLEF	9,09	1,48

A Figura IV.10 mostra os espectros de absorção obtidos com o espectrofotômetro Hadamard construído. O espectro abrange a região de 900 nm a 1800 nm. A Figura IV.11 mostra com detalhe a área que foi utilizada no desenvolvimento do modelo de calibração multivariada.

Foi utilizado o software Unscrambler, da Camo, para análise dos dados por calibração multivariada. O método utilizado foi PLS1 e o modelo foi previsto utilizando o validação cruzada ("cross validation").

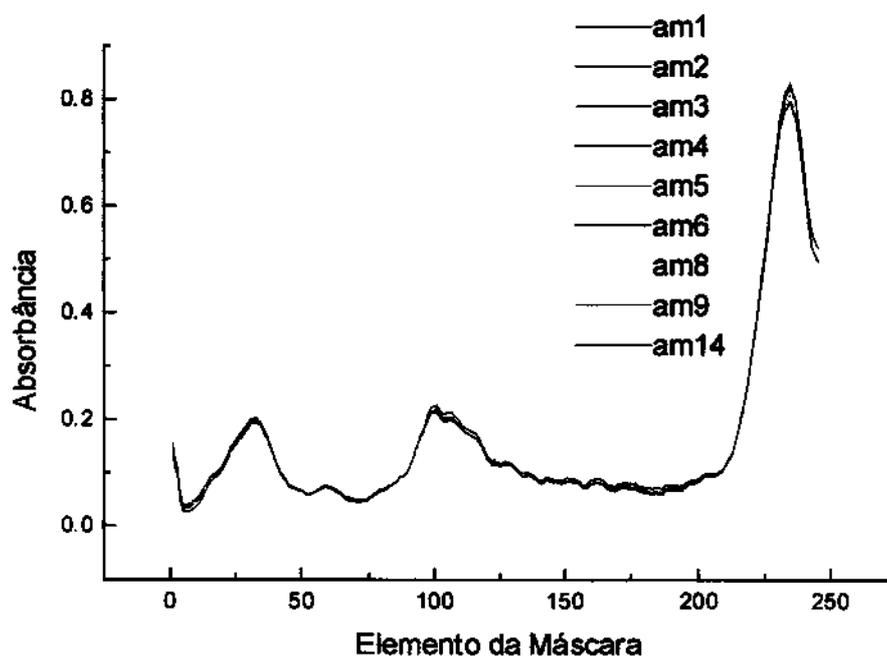


Figura IV.10. Espectros de absorção das amostras de parafinas (C10-C13), obtidos no espectrofotômetro Hadamard Construído.

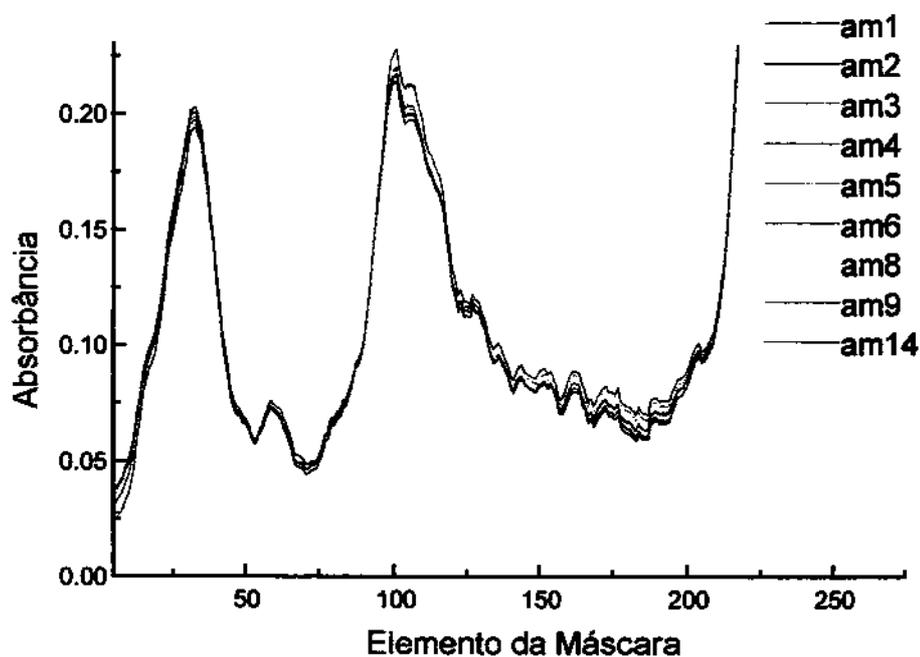


Figura IV.11. Detalhe da região que foi utilizada no desenvolvimento do modelo utilizando calibração multivariada.

V.2.2. Resultados e Discussão

A Figura IV.11 mostra o gráfico com os valores de variância residual de validação e três componente principal são requeridas para explicar 92,30 % da variância nas amostras. A Figura IV.12 com valores dos coeficientes de regressão onde é possível observar que as variáveis de maior peso para o modelo encontra-se no intervalo de 15 –150 .

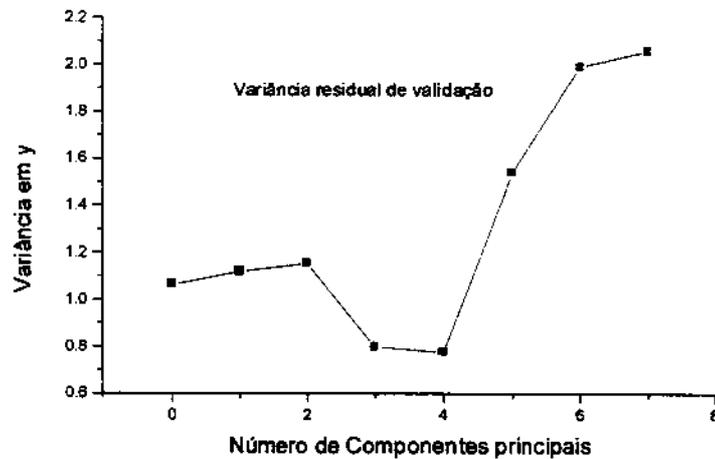


Figura IV.11. Gráfico com valores de variância residual de validação.

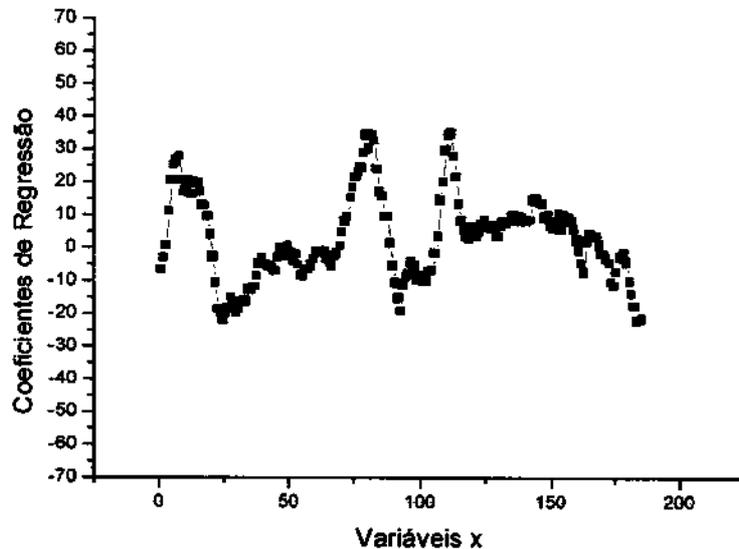


Figura IV12. Gráfico com os coeficientes de regressão para o modelo.

Foram avaliados modelos utilizando-se diferentes números de componentes principais: 3, 4 e 7. Os valores do erro médio padrão de previsão e o erro padrão de previsão para os modelos são: (0,476 e 0,505), $(5,378 \times 10^{-2}$ e $5,704 \times 10^{-2})$ e $(1,829 \times 10^{-2}$ e $1,940 \times 10^{-2})$ respectivamente. As Figuras IV.13, IV.14 e IV.15 mostram as curvas de correlação dos modelos multivariados para 3, 6 e 7 componentes principais, respectivamente.

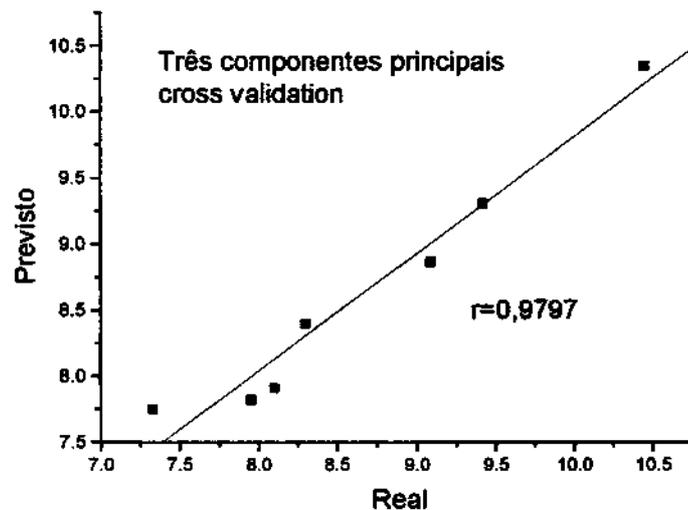


Figura IV.13. Curva de correlação do modelo multivariado empregando três componentes principais.

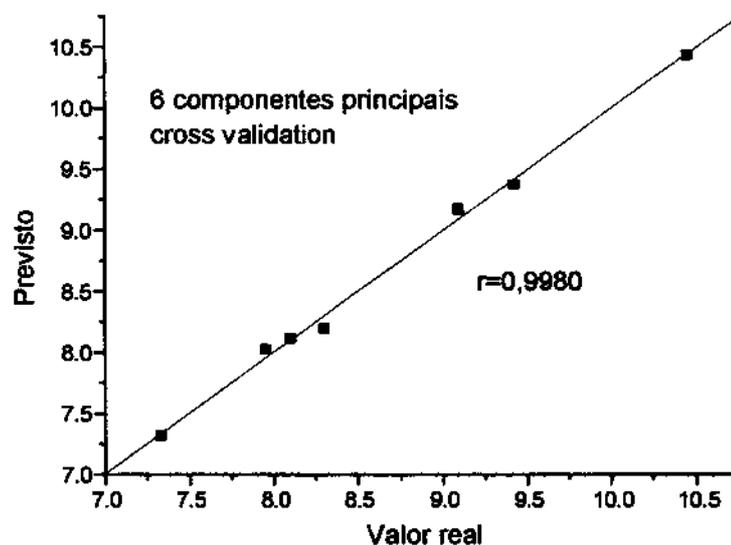


Figura IV.14. Curva de correlação do modelo multivariado empregando seis componentes principais.

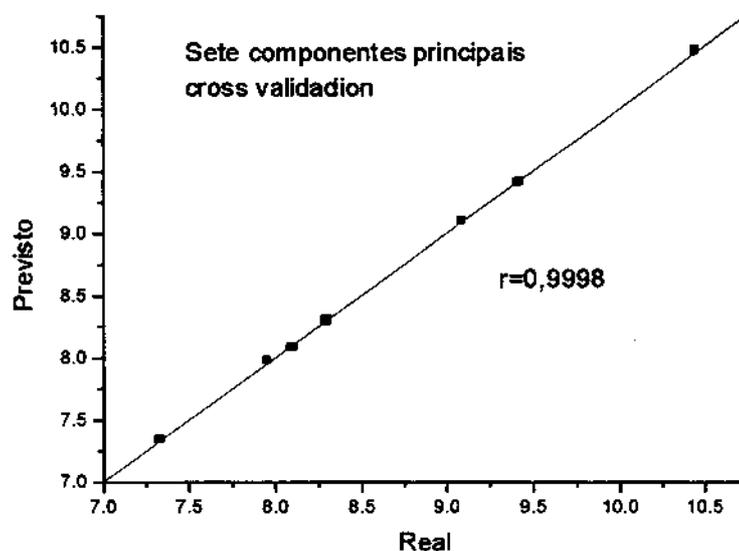


Figura IV.15. Curva de correlação do modelo multivariado empregando sete componentes principais.

As Tabelas IV.5 e IV.6 mostram os valores com o erro relativo para os três modelos.

Tabela IV.5

Modelo com 3 componentes principais.

Valor Real (%)	Valor Previsto (%)	Erro(%)
7,95	7,81	-0,13
9,42	7,82	-1,60
10,45	10,34	-0,10
8,10	7,90	-0,19
7,33	7,74	0,41
9,23	8,45	-0,79
7,90	8,93	1,03
8,30	8,39	0,09
9,09	8,86	-0,22

Tabela IV.6
Modelo com 6 componentes principais.

Valor Real (%)	Valor Previsto (%)	Erro%
7,95	8,02	0,07
9,42	9,37	-0,05
10,45	10,43	-0,02
8,10	8,12	0,02
7,33	7,32	-0,01
9,23	9,24	0,01
7,90	7,88	-0,02
8,30	8,19	-0,10
9,09	9,172	0,08

A Figura IV.18 mostra os gráficos com os valores de RMSEC e para o RMSEP.

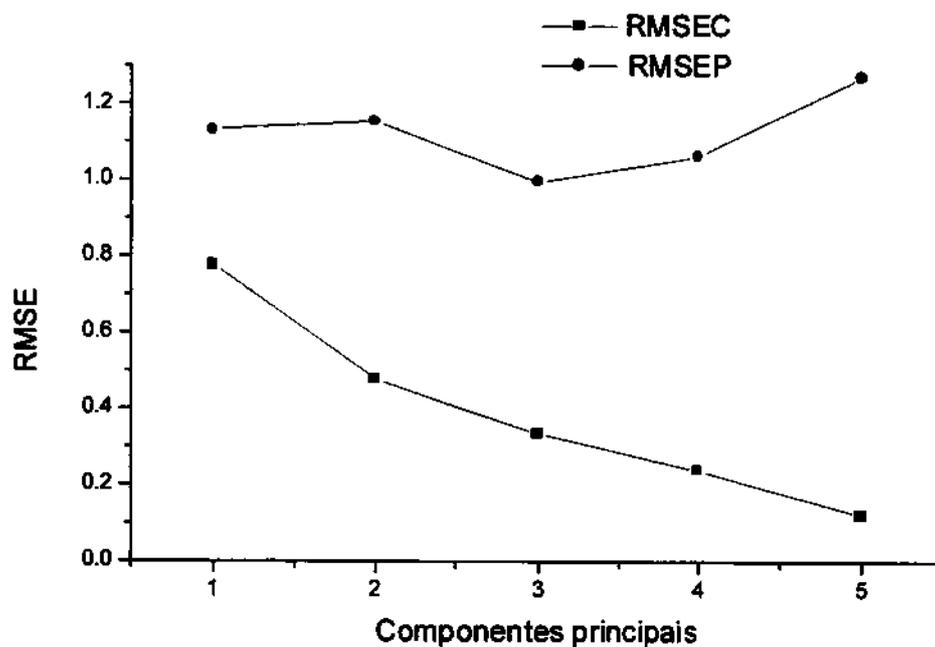


Figura IV.18. Gráfico com os valores de RMSEP e RMSEC.

Os resultados obtidos no desenvolvimento da metodologia NIR para determinação de olefinas totais podem ser considerados de caráter preliminares em vista do número reduzido de amostras disponíveis. No entanto os resultados se mostram promissores, permitindo prever um bom desempenho do instrumento construído neste tipo de determinação.

Provavelmente, o número ideal de componentes principais necessárias ao modelo multivariado seja igual a seis. Embora o uso de sete componentes resulte em uma melhor correlação entre os valores previstos e aquele determinado por cromatografia, a possibilidade de ocorrências de “overfitting” ajuste (que inutilizaria o modelo para previsões de amostras externas à calibração) é bastante alta.

V. CONCLUSÕES

O espectrofotômetro Hadamard desenvolvido apresentou bom desempenho para operar na região do infravermelho próximo visando o desenvolvimento de metodologias analíticas que empregam esta região espectral.

A proposta de um instrumento multiplexado de feixe duplo é inédita e demonstrou que contribui significativamente para a estabilidade das medidas espectroscópicas de absorvância. A abordagem modular adotada, configurando o espectrofotômetro como uma fonte de radiação multiplexada, permite a pronta alteração entre as três formas de obtenção de dados espectrais mais empregadas nas metodologias analíticas fundamentadas na região NIR (refletância, absorvância em duplo feixe e absorvância em feixe único).

Embora os instrumentos comerciais atualmente disponíveis estejam, na sua maioria, empregando a multiplexação tipo Fourier ou dispositivos monocromadores óptico-acústicos, a relação custo benefício da espectrometria Hadamard se mantém ainda atrativa e a sua avaliação final dependerá da existência de instrumentos comerciais baseados neste princípio.

A experiência adquirida com a construção do instrumento descrito neste trabalho mostrou que os pontos que merecem ainda esforços no sentido de otimizar a performance de instrumentos multiplexados que utilizam a transformada de Hadamard se prendem, principalmente, ao aumento da eficiência da óptica de desdispersão.

Outro ponto que não pode deixar de ser ressaltado é a inexistência na literatura de trabalhos que utilizem um espectrofotômetro Hadamard para desenvolvimento de metodologias analíticas, já que a grande parte dos trabalhos existentes não citam nada a respeito de medidas de absorvância.

O emprego da transformada de Hadamard na espectroscopia NIR é bastante viável já que a grande parte das aplicações analíticas nesta região são do tipo quantitativa, ou seja, são metodologias que não necessitam de uma grande resolução espectral.

E o mais atraente na aplicação da multiplexação Hadamard é que ela oferece uma aumento na relação sinal ruído (vantagem de Fellgett) em um equipamento de baixo custo.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] Wetzel, D. L., "Near Reflectance Analysis. Sleeper Among Spectroscopic Techniques, *Anal. Chem.* **55**:1165 A-1176 A,(1983).
- [02] Davis, T., "The History of Near Infrared Spectroscopic Analysis: Past, Present and Future – From Sleeping Technique to the Morning Star of Spectroscopy", *Analisis Mag.*, **26**(4): M17-M18, (1998).
- [03] Ciurczak, E. W., "Use of Near Infrared Spectroscopy in Pharmaceutical Analysis, *Appl. Spectrosc. Rev.* **23**:147-163,(1987).
- [04] Drennen, J. K., "Advances and Perspectives in Near-Infrared", *Crit. Rev. In Anal. Chem.*, **22**:443-475,(1991).
- [05] Hoskin, M. A., "William Herschel and Construction of the heavens [by] Michael A. Hoskin. With astrophysical notes by D. W. Dewhirst.", London, Oldbourne(1963)
- [06] Watson, C. A."Near-Infrared Reflectance Spectrophotometric Analysis of Agricultural Products", *Anal. Chem.*, **49**: 835A-840A,(1977).
- [07] Barges, N. Conan, H. and Poisson, N., "La Spectrophotométrie dans le Proche Infrarouge: Application Qualitative et Quantitative dans l'industrie Pharmaceutique", *Analisis Mag.*, **26**(4):M43-M54 (1998).
- [08] Bokobza, L. "Near Infrared Spectroscopy", *J. Near Infrared Spectrosc.*, **6**:3 - 17, (1998).
- [09] Herzberg, G., "Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules". Van Nostrand Reinhold, (1945).
- [10] Workman Jr, J. J. "Interpretive Spectroscopy for Near-Infrared", *Appl. Spectrosc. Rev.*, **31**:251-321,(1996).
- [11] Bruno, T. J., "Sampling Accessories for Infrared Spectrometry", *Appl. Spectrosc. Rev.*, **34**(1-2): 91-120 (199)
- [12] Workman JJ,Jr, "Review of Process and non-Invasive Near-Infra-Red and Infra-

- Red Spectroscopy 1993-1999", *Appl. Spectrosc. Rev.*, **34** (1-2) 1-89 (1999).
- [13] Goddu, R. F., "Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation", *Anal. Chem*, **1**:347(1960).
- [14] Fredericks, PM., "Vibrational Spectroscopy", *Chem-Aust.*, **66** (2):8-10 (1999)
- [15] Williams, P. and Norris, K., "Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries", American Association of Cereal Chemistry, St. Paul, (1990).
- [16] Busch, K. W. and Busch, M. A., "Multielement Detection Systems for Spectrochemical Analysis", Wiley, New York, (1990).
- [17] Pedrotti, F. L. S. J. and Pedrotti, L. S., "Introduction to Optics", Prentice-Hall, E.U.A, (1993).
- [18] Hyvärinen, T., Herrela, E., Malinen, J., "Near Infrared Spectroscopy :Between Data Analysis and NIR application, Hindrum, K. I., Isaksson, T., Naes, T., Eds, Nir Publication, Chichester, UK, pp 135-140(1996).
- [19] Bellon-Maurel, V., Guizard, C.; Vigneau, J. L.. Bertrand, D., "Near Infra Red Spectroscopy: The Future Waves, Davies, A. M. C., Williams, P., "NIR Publication, Chichester, UK, pp.72-90 (1996).
- [20] Griffiths, P. R., "Fourier Transform Infrared Spectrometry: Theory and Instrumentation" em "Transformed Techniques in Chemistry", Griffiths, P. R., Heyden, London, (1978).
- [21] Pickett, H. M. and Strauss, H. L., "Signal-to-Noise Ratio in Fourier Transform Spectrometry, *Anal. Chem.*, **44**:265-270,(1972).
- [22] Marshall, A. G., "Fourier, Hadamard and Hilbert Transforms in Chemistry", Plenum Press, New York, (1992).
- [23] Ortega-Barrales, P., Ayhora-Canada, MJ. , Molina-Diaz, A., "Solid Phase Fourier-Transform Near-Infra-Red Spectroscopy", *Analyst*, **124**(4): 579-582 (1999)
- [24] Fellgett, P. , "Colloque" *J. Physique*, C2, **28**:165-171(1967).
- [25] Sloane, N. J. "Hadamard and Other Discrete Transforms" em "Fourier, Heyden,

- London, (1978) Press, New York, (1982).
- [26] Decker, J. A. and Harwit, M., "Experimental Operation of Hadamard Spectrometer", *Appl. Opt.*, **8**:2552-2554,(1968).
- [27] Cassis, L. A. and Lodder, R. A., "Near-IR Imaging of Atheromas in Living Arterial Tissue", *Anal. Chem.*, **65**:1247-1256,(1993).
- [28] Treado, P. J. and Morris, M. D., "A Thousand Points of Light: The Hadamard Transform in Chemical Analysis and Instrumentation", *Anal. Chem.*, **61**:723 A-734 A,(1989).
- [29] Zhu J. X., Mann C. K., Vickers, T. J., "Spatial Average for Solids Samples by Hadamard-Transform Raman Spectroscopy", *Appl. spectrosc.* , **46** (5):778-781 (1992)
- [30] Govil, A., Pallister, D. M., Chen, L. H., et al. "Optical Sectioning Raman Microscopy", *Appl. Spectroscopy*, **45** (10):1717-17-20, (1991)
- [31] Winchester, M. R., Salite, M. L., "Design and initial characterization of a glow-discharge atomic-emission instruments for macro scale elemental composition mapping of solid surfaces", *Spectrochim-Acta*, Part B, **50B**(9):1045-1058,(1995).
- [32] Nelson, E. D. and Fredeman, M. L., "Hadamard Spectroscopy", *J. Opt. Soc. Am.*, **60**:1664-1669,(1970).
- [33] Ibbert, R. N., Spinall, D., Grainger, J. F., "Real-Time Multiplexing of Dispersed Spectra in any Wavelength Region", *appl. Opt.* **7**:1089-1094,(1968).
- [34] Alexander, R., "Improvements in Practical FTIR Measurements ", *Uk-Lab*, **10**, (1999)
- [35] Zhou, Z., and Tillota, D. C., "Hadamard Transform Infrared Spectrometry", *Spectroscopy*, **6**:26-31,(1991).
- [36] Tillota, D. C., Hammaker, R. M. and Fateley, W. G., "A Visible Near-Infrared Hadamard Transform Spectrometer Based on Liquid Crystal Spatial Light Modulator Array: A New Approach in Spectrometry", *Appl. Spectrosc.*, **41**:727-

734,(1987).

- [37] Chandrakumar, N, "MR Imaging Volume Localized Spectroscopy: Medical and Materials Application, "*Current Science*,**70**:899-909,(1998).
- [38] Gonen O., Murdoch, J. B., Stoyanova, R. and Goelman G., "3D Multivoxel Proton Spectroscopy of Human Brain Using a Hybrid of 8th-order Hadamard Encoding with 2D Chemical Shift Imaging", *Magn. Res. In Medicine*,**39**:34-40,(1998).
- [39] Hanley, Q. S., Verveer, P. J., Jovim, T. M., "Spectra Imaging in a Programmable Array Microscope by hadamard Transform Fluorescence Spectroscopy", *Appl. Spectroscopy*, **53**:(1) 1-10 ,(1999)
- [40] Goelman, G., "Hadamard encoding with surface coils for high SNR MR spectroscopy", *Magn Reson. Imaging* **17**:(5) 777-781,(1999)
- [41] Winefordner, J. D., Fitzgerald, J. J., and Omenetto, N., *Appl. Spectrosc.*,**29**:369, (1975).
- [42] Decker, J. A, "Hadamard-Transform Spectrometry: A New Analytical Technique", *Anal. Chem.*, **44**:127A-134 A,(1972).
- [43] Horiba, R., Fujisawa, S., Okazaki, Y. and Nagasaka, K., "High-Resolution Hadamard Transform Spectrometer Using a High-Precision Encoding Mask", *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **31**:3469-3473,(1993).
- [44] Poppi, R. J., Vazquez, P. A. M. and Pasquini, C. "Fast Scanning Hadamard Spectrophotometer", *Appl. Spectrosc.*, **46**:1822-1827, (1992).
- [45] Tai, M. H., Harwit, M. and Sloane, N. J., "Errors in Hadamard spectrometry or Imaging Caused by Imperfect Mask", *Appl. Opt.*, **14**:2678-2689, (1975).
- [46] Sloane, N.,J. A., Harwit, M. and Tai, M., "Systematic Error in Hadamard Transform Optics", *Appl. Opt.*, **18**:2991-3002.(1978).
- [47] Dyer, S. A., Harms, B. K., Park., J. B., Jonhson, T. W. and Dyer, R. A., "A Fast Spectrum-Recovery Method for Hadamard Transform Spectroscopy Having non Ideal Mask", *Appl. Opt.*, **43**:435-440,(1989).

- [48] Dyer, R. A., Harms, B. K., Park, J. B., Johnson, T. W. , "Implementation Problem in Hadamard Transform Spectrometry", *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, **39**:163-167,(1990).
- [49] Sugimoto, N., "Hadamard Transform Active Long Path Absorption Spectrometer System for Measurements of Atmospheric Trace Species", *Appl. Opt.*, **25**:863-865,(1986).
- [50] Tilotta, D. C., Hammaker, R. M. and Fateley, W. G., "A Visible Near-Infrared Hadamard Transform Spectrometer Based on Liquid Crystal Spatial Light Modulator Array: A New Approach in Spectrometry", *Appl. Spectrosc.*, **41**:727-734,(1987).
- [51] Hammaker, R. M., Graham, J. A., Tilotta, D. C. and Fateley, W. G., in "Vibrational Spectra and Structure", During, J. R., Elsevier: Amsterdam, (1986).
- [52] Turner II, J. F. and Treado, P. J., "Near-Infrared Acousto-Optic Tunable Filter Hadamard Transform Spectroscopy", *Appl. Spectrosc.*, **50**:277-284(1996).
- [53] Seeling, P. F. and de Levie, R., *Anal. Chem.*, **52**:1506-1511,(1980).
- [54] Pospisil, L. and Fanelli, N. J., *J. Electroanal. Chem.*, **222**:367-377,(1987).
- [55] Rohwedder, J. J. R. and Pasquini, C., "Multi-electrode detection in voltammetry - Part I. A versatile multi-channel voltammetric instrument", *Analyst*, **123**:(7) 1641-1648,(1998).
- [56] Arikawa, T., "A Study of Hadamard Mass Spectroscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**:211-212,(1979).
- [57] Blümich, B. and Ziessow, D., *J. Magn. Reson.*, **46**:385-405,(1982)
- [58] Yang, D. K., Atkins, J. E., Lester, C. C., et al., "New developments in nuclear magnetic resonance using noise spectroscopy", *Mol Phys* **95**(5) 747-757,(1998).
- [59] Chandrakumar, N, "MR Imaging Volume Localized Spectroscopy: Medical and Materials Application, " *Current Science*, **70**:899-909,(1998).
- [60] Lindblom, P. "Theory of the Two-Mirror Plane-Grating Spectrograph", *J. Opt. Soc. Am.*, **62**:756-762,(1972).

- [61] Simon, J. M., Gil, M. A. and Fantino, A. N., "Use of the Plate Diagram in the fast Evaluation of Monochromators and Spectrographs", *Appl. Opt.*, **27**:4062-4068, (1988).
- [62] Shafer, A. B., Megill, L. R. and Droppleman, L., "Optimization of the Czerny-Turner Spectrometer", *J. Opt. Soc. Am.*, **54**:879-887, (1964).
- [63] Pedrotti, F. L. S. J. and Pedrotti, L. S., "Introduction to Optics", Prentice-Hall, E.U.A, (1993).
- [64] Diefenderfer, A. J. and Holton, B. E., "Principles of Electronic Instrumentation", Saunders College Publishing, U.S.A, (1994).
- [65] Floyd, T. L., "Digital Fundamentals", Prentice-Hall, U.S.A, (1997).
- [66] Oriel Corporation vol II, Light Sources, Monochromators.
- [67] Catalogo do Fabricante Labsphere Inc. Vol I
- [68] Bapitista, M. S., Tran, C. D., Gao G. , "Near Infrared detection of flow injection analysis by acoustooptic tunable-filter based spectrophotometry", *Anal Chem*, **68**(6):917 (1996).
- [69] Garrigues, S., Galliganari, M. and Guardia, M.; "Flow injection determination of water in organic-solvents by infrared spectrometry", *Anal Chem Acta* **281**:259-, (1993).
- [70] Galliganari, M., Garrigues, S. and Guardia, M. de la, "Direct Determination of ethanol in all types of alcoholic Beverage by Near- Infrared Derivative Spectrometry, *Analyst*, **118**:1167,(1993).

APÊNDICE I

Polinômios primitivos utilizados na construção da máscara de Hadamard linear do grau n entre 1 e 20.

grau	coeficiente	coeficiente	coeficiente	coeficiente
1	0			
2	1	0		
3	1	0		
4	1	0		
5	2	0		
6	1	0		
7	1	0		
8	4	3	2	0
9	4	0		
10	3	0		
11	2	0		
12	6	4	1	0
13	4	3	1	0
14	5	3	1	0
15	1	0		
16	5	3	2	0
17	3	0		
18	5	2	1	0
19	5	2	1	0
20	3	0		

O polinômio é do tipo $P_n(x) = x^n + a_{n-1}x^{n-1} + \dots + a_0$.

Programa para desenhar máscaras de Hadamard lineares.

```

Sub Command3D1_Click ()
Open "lpt1" For Output As #1
ne = Val(text1.Text)
n1 = Val(text2.Text)
Y = 0
For k = 0 To (n1 - 1)
e(k) = 1
Next k
For b1 = 1 To n1
If b1 = 1 Then
a(0) = 1
Elseif b1 = 2 Then
a(0) = 1: a(1) = 1:
Elseif b1 = 3 Then
a(0) = 1: a(1) = 1: a(2) = 0
Elseif b1 = 4 Then
a(0) = 1: a(1) = 1: a(2) = 0: a(3) = 0:
Elseif b1 = 5 Then
a(0) = 1: a(1) = 0: a(2) = 1: a(3) = 0: a(4) = 0
Elseif b1 = 6 Then
a(0) = 1: a(1) = 1: a(2) = 0: a(3) = 0: a(4) = 0: a(5) = 0
Elseif b1 = 7 Then
a(0) = 1: a(1) = 1: a(2) = 0: a(3) = 0: a(4) = 0: a(5) = 0: a(6) = 0: a(7) = 0
Elseif b1 = 8 Then
a(0) = 1: a(1) = 0: a(2) = 1: a(3) = 1: a(4) = 1: a(5) = 0: a(6) = 0: a(7) = 0
Elseif b1 = 9 Then
a(0) = 1: a(1) = 0: a(2) = 0: a(3) = 0: a(4) = 1: a(5) = 0: a(6) = 0: a(7) = 0: a(8) = 0
Elseif b1 = 10 Then
a(0) = 1: a(1) = 0: a(2) = 0: a(3) = 1: a(4) = 0: a(5) = 0: a(6) = 0: a(7) = 0: a(8) = 0:
a(9) = 0
Elseif b1 = 11 Then
a(0) = 1: a(2) = 1: a(3) = 0: a(4) = 0: a(5) = 0: a(6) = 0: a(7) = 0: a(8) = 0: a(9) = 0:
a(10) = 0
Elseif b1 = 12 Then
a(0) = 1: a(1) = 1: a(2) = 0: a(3) = 0: a(4) = 1: a(5) = 0: a(6) = 1: a(7) = 0: a(8) = 0:
a(9) = 0: a(10) = 0: a(11) = 0
Elseif b1 = 13 Then
a(0) = 1: a(1) = 1: a(2) = 0: a(3) = 1: a(4) = 1: a(5) = 0: a(6) = 0: a(7) = 0: a(8) = 0:
a(9) = 0: a(10) = 0: a(11) = 0: a(12) = 0
Elseif b1 = 14 Then
a(0) = 1: a(1) = 1: a(2) = 0: a(3) = 1: a(4) = 0: a(5) = 1: a(6) = 0: a(7) = 0: a(8) = 0:
a(9) = 0: a(10) = 0: a(11) = 0: a(12) = 0: a(13) = 0
Elseif b1 = 15 Then

```

```

a(0) = 1: a(1) = 1: a(2) = 0: a(3) = 0: a(4) = 0: a(5) = 0: a(6) = 0: a(7) = 0: a(8) = 0:
a(9) = 0: a(10) = 0: a(11) = 0: a(12) = 0: a(13) = 0: a(14) = 0
Elseif b1 = 16 Then
a(0) = 1: a(1) = 0: a(2) = 1: a(3) = 1: a(4) = 0: a(5) = 1: a(6) = 0: a(7) = 0: a(8) = 0:
a(9) = 0: a(10) = 0: a(11) = 0: a(12) = 0: a(13) = 0: a(14) = 0: a(15) = 0
Elseif b1 = 17 Then
a(0) = 1: a(1) = 0: a(2) = 0: a(3) = 1: a(4) = 0: a(5) = 0: a(6) = 0: a(7) = 0: a(8) = 0:
a(9) = 0: a(10) = 0: a(11) = 0: a(12) = 0: a(13) = 0: a(14) = 0: a(15) = 0: a(16) = 0
Elseif b1 = 18 Then
a(0) = 1: a(1) = 1: a(2) = 1: a(3) = 0: a(4) = 0: a(5) = 1: a(6) = 0: a(7) = 0: a(8) = 0:
a(9) = 0: a(10) = 0: a(11) = 0: a(12) = 0: a(13) = 0: a(14) = 0: a(15) = 0: a(16) = 0:
a(17) = 0
Elseif b1 = 19 Then
a(0) = 1: a(1) = 1: a(2) = 1: a(3) = 0: a(4) = 0: a(5) = 1: a(6) = 0: a(7) = 0: a(8) = 0:
a(9) = 0: a(10) = 0: a(11) = 0: a(12) = 0: a(13) = 0: a(14) = 0: a(15) = 0: a(16) = 0:
a(17) = 0: a(18) = 0
Elseif b1 = 20 Then
a(0) = 1: a(1) = 0: a(2) = 0: a(3) = 1: a(4) = 0: a(5) = 0: a(6) = 0: a(7) = 0: a(8) = 0:
a(9) = 0: a(10) = 0: a(11) = 0: a(12) = 0: a(13) = 0: a(14) = 0: a(15) = 0: a(16) = 0:
a(17) = 0: a(18) = 0: a(19) = 0
End If
Next b1
For m = 0 To (ne - n1 - 1)
For i = 0 To (n1 - 1)
p(i) = a(i) * e(m + i)
Y = p(i) + Y
If Y = 2 Then
Y = 0
End If
'Print p(i);
'Print #1, p(i);
Next i
'Print "—>" + y
'Print #1, "—>" + y; "("; m + 7; ")"
e(m + n1) = Y
Y = 0
Next m
Close
Open "c:\vb\ " + text3.Text For Output As #1
For k = 0 To ne - 1
Print #1, e(k);
Next k
Close
*****
Open "c:\vb\ " + text3.Text For Input As #1

c = 1

```

```
While EOF(1) <> -1  
Input #1, e(c)  
cod#(c) = e(c)  
c = c + 1  
Wend  
Close
```

```
Open "c:\vb\1" + text4.Text For Output As #1  
For i = 1 To 255  
Print #1, cod#(i)  
Next i  
  
For i = 1 To 255  
Print #1, cod(i)  
Next i  
Close
```

```
Command3D2.Visible = True  
label1 = "READY"  
End Sub
```

Apêndice I

Programa para desenhar a máscara lineares de Hadamard.

```
Sub Command3D1_Click ()
```

```
NE = Val(text5.Text)
```

```
tamanho = Val(text2.Text) * 56.7
```

```
Print tamanho
```

```
altura = Val(text4.Text) * 56.7
```

```
Print altura
```

```
elemento = Val(text3.Text) * 56.7
```

```
Print elemento
```

```
margem = Val(text6.Text) * 56.7
```

```
Print margem
```

```
tamanhototal = tamanho + 2 * margem
```

```
picture1.Scale (0, 0)-(tamanhototal, altura)
```

```
Open "c:\vb\1" + text1.Text For Input As #1
```

```
c = 1
```

```
While EOF(1) <> -1
```

```
Input #1, cod(c)
```

```
c = c + 1
```

```
Wend
```

```
For i = 1 To (NE * 2)
```

```
  If cod(i) = 0 Then
```

```
    cor = 0
```

```
  Else
```

```
    cor = 15
```

```
  End If
```

```
  picture1.Line (margem + (elemento * i), altura / 4)-(margem + (elemento * i + elemento), (altura / 4) * 3), QBColor(cor), BF
```

```
Next i
```

```
picture1.Line (0, 0)-(tamanhototal, altura), QBColor(1), B
```

```
picture1.Line (0, 0)-(tamanhototal, altura / 3), QBColor(2), BF
```

```
picture1.Line (0, 0)-(margem, altura), QBColor(3), BF
```

```
picture1.Line (tamanho + margem + elemento, 0)-(tamanho + 2 * margem, altura), QBColor(5), BF
```

```
picture1.Line (0, (altura / 4) * 3)-(tamanhototal, altura), QBColor(5), BF
```

```
'picture1.Line (margem, 0)-(tamanho + margem, altura), QBColor(1), B 'retira
```

```
picture1.Line (margem, .95 * altura)-(margem + elemento, .85 * altura), QBColor(2), BF
```

```
picture1.Line (tamanho + margem, .95 * altura)-(tamanho + margem + elemento, .85 * altura), QBColor(2), BF
```

```
Close #1End Sub
```

```
Sub Command3D2_Click ()
NE = Val(text5.Text)
tamanho = Val(text2.Text) * 56.7
Print tamanho
altura = Val(text4.Text) * 56.7
Print altura
elemento = Val(text3.Text) * 56.7
Print elemento
margem = Val(text6.Text) * 56.7
Print margem
tamanhototal = tamanho + 2 * margem
printer.Scale (0, 0)-(16839.9, 11907)

Open "c:\vb\" + text1.Text For Input As #1
c = 1

    While EOF(1) <> -1
        Input #1, cod(c)
        c = c + 1
    Wend

For i = 1 To NE * 2
    If cod(i) = 0 Then
        cor = 0
    Else
        cor = 15
    End If
printer.Line (margem + (elemento * i), margem + (altura / 4))-(margem + (elemento
* i + elemento), ((altura / 4) * 3) + margem), QBColor(cor), BF
Next i

printer.Line (0, margem)-(tamanhototal, altura + margem), QBColor(0), B
printer.Line (0, margem)-(tamanhototal, (altura / 3) + margem), QBColor(0), BF
printer.Line (0, margem / 2)-(tamanhototal, (altura / 3) + margem), QBColor(0), BF
printer.Line (0, margem)-(margem, altura + margem), QBColor(0), BF
printer.Line (tamanho + margem + elemento, margem)-(tamanho + 2 * margem,
altura + margem), QBColor(0), BF
printer.Line (0, ((altura / 4) * 3) + margem)-(tamanhototal, altura + margem),
QBColor(0), BF
printer.Line (0, ((altura / 4) * 3) + margem)-(tamanhototal, altura + 1.5 * margem),
QBColor(0), BF
'printer.Line (margem, 0)-(tamanho + margem, altura), QBColor(0), B 'retira
printer.Line (margem / 2, 0)-(margem / 2 + 2 * elemento, (altura * 2) + margem),
QBColor(0), BF
printer.Line (tamanho + margem, (.95 * altura) + margem)-(tamanho + margem +
elemento, (.85 * altura) + margem), QBColor(0), BF
Close #1End Sub
```

APÊNDICE II

II. Aquisição de dados utilizando a placa Advantech PCI-812PG.

A placa de aquisição de dados advantech PCI-812PG é uma placa que apresenta uma boa performance e alta velocidade de processamento. Ela é composta por 16 canais de entrada analógica, um conversor (HADC57Z) para converter as entradas analógicas, onde a velocidade máxima na conversão A/D utilizando um canal DMA é de 30 Hz. A placa também possui um contador de tempo programável com uma velocidade de trigger de 0,5 MHz até 35 minutos /pulso. A base de tempo é de 2 MHz. Dois conversores D/A multiplex de 12 bits com uma faixa de saída 0 a +5V ou 0 a +10V usando uma referência de -5V ou -10V. Um desenho com o esquema de barramentos e transferência de dados entre a placa e o micro é mostrado na Figura II.1.

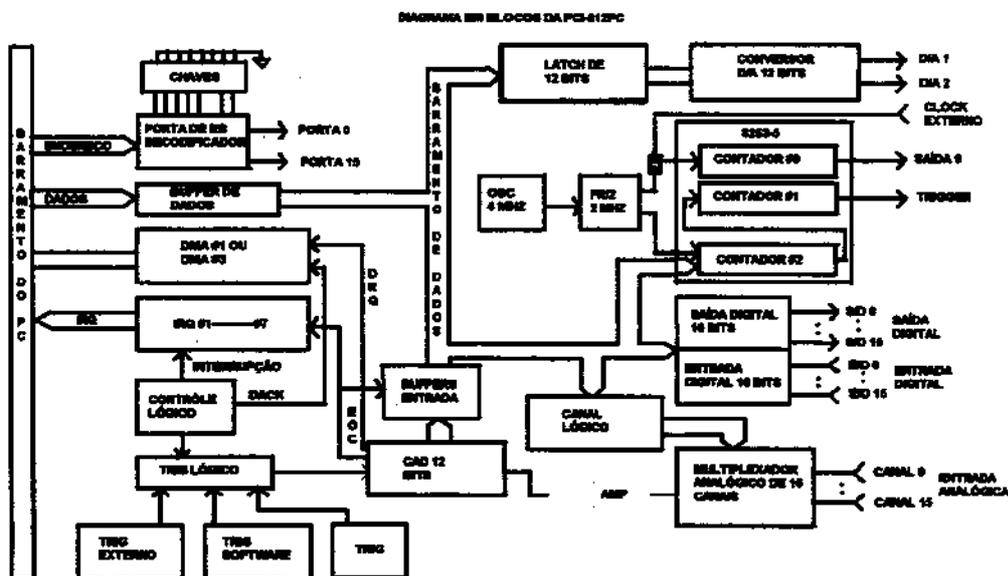


Figura II.1 – Diagrama em bloco do fluxo de dados na placa Advantech PCI-812PG.

Como quase todas as placas de interface que são utilizadas no sistema PC, o acesso para ler ou transferir dados entre o micro e o equipamento interfaciado utiliza um bloco de endereço de memória. Este bloco pode ser visto na Tabela II.1.

Tabela II.1.
Endereços da Placa Advantech PCI-812PC.

Em	1	2	4	4		
HEX	A9	A8	A7	A6	A5	A4
200-20F	1	0	0	0	0	0
210-21F	1	0	0	0	0	1
220-22F	1	0	0	0	1	0
230-23F	1	0	0	0	1	1
300-30F	1	1	0	0	0	0
3F0-3FF	1	1	1	1	1	1

Por exemplo, em um programa **DOS** é o programa que solicita coisas como entrada e saída. Colocando de forma diferente, os programas escritos de "forma tradicional" chamam o sistema operacional. O sistema operacional não chama o programa. Entretanto, geralmente o **Windows32 bits** funciona ao contrário. É o **Windows32 bits** que chama o programa. O procedimento funciona assim: O programa escrito em **Windows32 bits** espera até receber uma mensagem do **Windows32 bits**. A mensagem é passada ao programa através de uma função especial chamada pelo **Windows**. Assim que a mensagem é recebida, espera-se que o programa que tome a ação apropriada. Embora o programa possa chamar mais de uma função **API** do **Windows32 bits** ao responder uma mensagem, continua sendo o **Windows32 bits** que inicia a atividade. Mais do que qualquer coisa, é a interação com o **Windows32 bits** através da mensagem que determina o formato geral de todos os programas **Windows32 bits**.

O **Windows32 bits** pode enviar muitos tipos diferentes de mensagens ao programa. Por exemplo, todas as vezes que o mouse é acionado em uma janela pertencente ao programa, uma mensagem de click de mouse é enviada a seu

programa. Um outro tipo de mensagem é enviado todas as vezes que a janela pertencente ao programa deve ser redesenhada. Uma outra mensagem ainda pode ser enviada, e assim sucessivamente. O que é preciso ter em mente é que em relação ao programa, a mensagem chega aleatória e é o motivo pelo qual o programa Windows32 bits se parece com um programa dirigido por interrupções. Não se pode saber qual será a próxima mensagem.

Em geral, o ambiente Windows é acessado através de API, que consiste em várias centenas de funções que o programa chama, conforme a necessidade.

O Visual Basic é uma ferramenta usada no desenvolvimento de aplicativos que são utilizados no ambiente windows, e por este motivo a sua programação também é direcionada por mensagens. Como foi mencionado anteriormente, programas baseado em windows utilizam drives de dispositivos para efetuar a comunicação com um periférico e estes drives são desenvolvidos utilizando as APIs que estão disponíveis no próprio windows. No nosso caso, ocorreu algo híbrido, ou seja, utilizamos uma ferramenta windows para desenvolvimento do aplicativo e usamos uma dll em assembler para comunicação entre o micro e a interface.

A rotina utilizada na configuração e comunicação de dados entre o micro e a placa de aquisição PCI-812PC da Advantech é demonstrada logo a seguir, onde as linhas foram enumeradas para facilitar a compreensão.

*******Endereço da interface 711s*******

```
Global Const bas% = 544
Global Const contad0% = bas% + 0 '220H = Base + 0
Global Const contad1% = bas% + 1 '221H      + 1
Global Const contad2% = bas% + 2 '222H      + 2
Global Const contctr% = bas% + 3 '223H      + 3
Global Const bytLSB% = bas% + 4 '224H      + 4
Global Const bytMSB% = bas% + 5 '225H      + 5
Global Const diginLSB% = bas% + 6 '226H      + 6
Global Const diginmsb% = bas% + 7 '227H      + 7
Global Const intclear% = bas% + 8 '228H      + 8
Global Const gain% = bas% + 9 '229H      + 9
Global Const multican% = bas% + 10 '22AH      +10
Global Const intctr% = bas% + 11 '22BH      +11
Global Const adtrigger% = bas% + 12 '22CH      +12
Global Const digoutLSB% = bas% + 13 '22DH      +13
Global Const digoutMSB% = bas% + 14 '22EH      +14
```

```

*****
Sub Ler_AD (nummed%, mult%, hbyte% = inp(bytMSB%)
valor#)                               Wend
out multican%, mult%                 hbyte% = inp(bytMSB%)
media = 0                             lbyte% = inp(bytLSB%)
For j = 1 To nummed% 'Média das      valor# = (hbyte% * 256) + lbyte%
leituras de A/                       media = media + valor#
hbyte% = 16                           Next j
out adtrigger%, 0                     valor# = media / nummed%
'inicio de                             valor# = (valor# - 2048)
conversão                               End Sub
While (hbyte% And 16) > 0 'checar
final da conversão

```

Na primeira linha, é realizada a declaração da sub-rotina Ler_AD. Esta sub-rotina transfere valores entre o programa e a placa. As variáveis utilizadas na transferência de valores são (nummed%, mult% e valor#). As duas primeiras são do tipo inteiro e a última é de dupla precisão. Na variável nummed% fica indicado o número de leituras que serão realizadas para a obtenção de um único ponto, e na variável mult%, é onde armazenado o número do canal que será lido (no nosso caso, canal 0 ou canal 1). A segunda linha é o início de conversão e utiliza a dll "input" para determinar o endereço que será utilizado na transferência de dados e o canal que será lido. A terceira linha, estabelece o modo de "trigger" que será utilizado na aquisição dos dados, que pode ser de três tipos: a) controlado pelo programa, b) controlado por contador interno da placa INTEL8253 e c) controlado externamente. No nosso caso, a aquisição é controlada pelo próprio programa. A conversão do valor analógico para um valor TTL utiliza um conversor de 12 bits. Os dados são armazenados em dois registradores localizados nos endereços hbyte e lbyte. A estrutura é formada pelo endereço_base+5 para o hbyte e pelo endereço_base+4 para o lbyte.. O hbyte estão posicionados de D0 (AD8) até D3 (AD11) e lbyte de D0 (AD0) até D7 (AD7) respectivamente. O bit menos significativo fica posicionado em AD0 e o bit mais significativo fica posicionado em AD11. A conversão termina quando o quinto bit do hbyte for setado com zero. Inicialmente, atribui ao hbyte o valor 16 (10000) de modo que D4 (DRDY) assuma o valor 1 e checa com uma operação de "and" com 16. Se o valor for maior do que zero é porque chegou ao fim a conversão e o dado pode ser lido, se não, é realizado um laço while-wend até que esta condição seja estabelecida. A

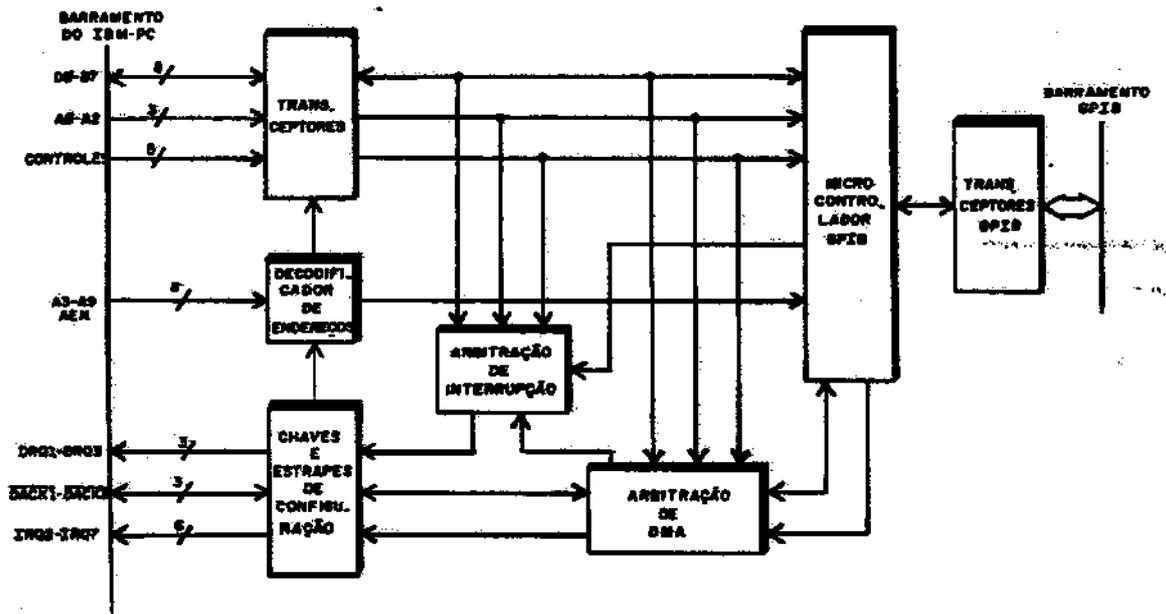
operação de "and" realiza uma interseção entre os bits que formam o byte, ou seja, uma operação em álgebra booleana é executada entre os bits . O valor do quinto bit será igual a 1 se, e somente se, ambos os bytes forem iguais a 1. Chegado o final da conversão, o valor em unidades de AD é lido para reconstituir o dado através de hbyte e lbyte.

II.2. Uso da Placa GPIB-STD-8410

O cartão IEEE-488 consiste, basicamente, das operações de "listen only, talk only, talk-listen, e talk-listen-control", com 16 linhas bidirecionais sendo 8 de dados (DI01-DI08) enquanto as outras 8 linhas são de controle. Outras 8 linhas são utilizadas para blindagem e aterramento.

O diagrama de bloco é mostrado na Figura II.2.

Figura II.2. Diagrama de bloco da placa GPIB STD-8410.



O STD-8410 permite selecionar, através de estrapes, uma das seis linhas de interrupção vetorada (IRQ2-IRQ7) do computador. A atribuição vetoração da interrupção é realizada através do circuito integrado específico (8559A) localizado

no computador. O STD-8410 também permite selecionar através de estrapes, um dos três pares de linhas de DMA (DRQ1-DRQ3, DACK1-DACK3) disponíveis no computador. A arbitração de transferências por DMA é realizada através do circuito integrado (8237A-5) localizado no computador.

Uma placa GPIB é capaz de controlar vários instrumentos utilizando a comunicação paralela entre os mesmos. Tipicamente, uma GPIB considera os instrumentos que estão sendo controlados como "listener" e "talker". Os "listener" são os instrumentos que são capazes de receber dados e a GPIB tem a capacidade de manter cinco instrumentos "listener" simultâneos. Em "talker" estão os instrumentos capazes de enviar dados e a GPIB só consegue manter um instrumento "talker" por vez.

Cinco linhas são usadas para controle de fluxo de dados. A linha ATN (atenção) é monitorada por todos os instrumentos conectados à placa. Quando a linha ATN está ativa, a placa é colocada no modo de gerenciamento. Neste modo, o controlador seleciona uma operação específica, ou seja, um "talker" ou um "listener" e provém o endereço necessário para que isto aconteça. Cada instrumento controlado por uma GPIB tem o seu endereço específico. As funções de gerenciamento são: ATN (Atenção), IFC (Apagar dados que estejam no barramento), SQR (Alerta ao controlador que o instrumento está solicitando comunicação), REN (Coloca o sistema no modo remoto) e EOI (Indica que o último byte de dados foi transferido.)

Para utilizar a interface GPIB-8410, foi necessário adaptar uma dll para operar em Visual Basic 3.0. A declaração das funções são demonstradas logo a seguir, bem como as rotinas utilizadas na comunicação de dados.

```
Declare Function ibsta Lib "std8410.dll" ()  
Declare Function iberr Lib "std8410.dll" ()  
Declare Function ibcnt Lib "std8410.dll" ()  
Declare Sub ibcac Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As Integer)  
Declare Sub ibclr Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As Integer)
```

```

Declare Sub ibcmd Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As String,
ByVal a3 As Integer)
Declare Sub ibconf Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As Integer,
ByVal a3 As Integer)
Declare Sub ibdma Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As Integer)
Declare Sub ibeos Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As Integer)
Declare Sub ibeot Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As Integer)
Declare Sub ibesc Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As Integer,
ByVal a3 As String, ByVal a4 As Integer)
Declare Sub ibgts Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As Integer)
Declare Sub ibist Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As Integer)
Declare Sub ibler Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As Integer,
ByVal a3 As String, ByVal a4 As Integer)
Declare Sub iblpe Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As Integer)
Declare Sub iblsp Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As Integer)
Declare Sub ibonl Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As Integer)
Declare Sub ibpad Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As Integer)
Declare Sub ibist Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As Integer)
Declare Function ibrd Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As String,
ByVal a3 As Integer)
Declare Sub ibrpp Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As String)
Declare Sub ibrsc Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As Integer)
Declare Sub ibrsv Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As Integer)
Declare Sub ibrtl Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer)
Declare Sub ibsad Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As Integer)
Declare Sub ibsic Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer)
Declare Sub ibsre Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As Integer)
Declare Sub ibtrmo Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As Integer)
Declare Sub ibtrg Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As Integer)
Declare Function ibwait Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As
Integer)
Declare Sub ibwrt Lib "std8410.dll" (ByVal a1 As Integer, ByVal a2 As String,
ByVal a3 As Integer)

```

```

Sub LER_IEEE (mult%, valor#, text8,
text12)
Dim resposta As String * 20
valor# = 0
comando$ =
"outx1;rest;paus;srat13;send0;strt" +
Chr$(10)
ibsic 0
ibesc 0, 1, comando$,
Len(comando$)
ibesc 0, 2, comando$,
Len(comando$)
resposta = Str$(0)

```

```

While Val(resposta) = 0
If mult% = 0 Then
comando$ = "outx1;trca?1,1,1" +
Chr$(10)
ibsic 0
ibesc 0, 1, comando$,
Len(comando$)
ibler 0, 1, resposta, 20
If mult% = 1 Then
comando$ = "outx1;trca?1,1,1" +
Chr$(10)
ibsic 0
ibesc 0, 2, comando$,

```

```
Len(comando$)           wend
ibler 0, 2, resposta, 20  w = desliga(w)
valor# = Val(resposta) * 1000 End Sub
End If
```

O comando "ibsic", na linha 5, faz com que a interface ative um sinal "IFC" por 100 micro-segundos. Esta ação inicializa o GPIB e torna a STD-8410 o controlador ativo, com o sinal de "ATN" ativado. O comando "ibesc", na linha 6, envia uma mensagem para um dispositivo, que no caso é o amplificador lock-in, e quando esta função é executada o computador envia para o barramento GPIB uma seqüência de comandos: a) o primeiro é um "UNL" ("unlisten"), para retirar todos os "listeners" do barramento; b) "UNT"(untalk"), o segundo, para retirar todos os "talkers" do barramento; c) endereça o dispositivo como "listener" ; d) endereça o computador como "talker". O comando "ibler", na linha 10, é usado para receber uma mensagem do dispositivo. Ao executar esta função, do mesmo modo que o "ibesc", uma seqüência de comandos também é enviada para o barramento GPIB. a) o primeiro é um "UNL" ("unlisten"), para retirar todos os "listeners" do barramento; b) o segundo e um "UNT" ("untalk", para retirar todos os "talkers" do barramento; c) endereça o dispositivo como "talker; d) endereça o computador como" listener ".

II.3. Uso da Porta Serial RS232C

A interface padrão RS-232C é utilizada para transferência de bits de forma serial. Este padrão é geralmente utilizado para interfaciar equipamento terminal de dados (DTE) com equipamentos de comunicação de dados (DCE).

Este padrão é especificado por vinte e cinco linhas, mas algumas aplicações utilizam apenas algumas destas linhas. A Tabela II.2 mostra as especificações para a RS232-C.

Tabela II.2

Parâmetro	Especificação
Conector DTE	DB-25 – fêmea
Conector DCE	DB-25 – macho
Comprimento do cabo	Capacitância limitada (2500 pF)
Velocidade máxima	20 kbits/s
“Number of drivers on line”	“ one driver”
“Number of receivers”	“one receiver”
“Driver output swing”	$\pm 5V$ min, $\pm 15 v$ max
“Driver load”	3 k Ω a 7 k Ω
“Driver slew rate”	30 V/ μ s max
“Receiver input resistance”	3 k Ω a 7 k Ω
“Receiver input threshold”	$\pm 3V$
“Receiver input range”	$\pm 30V$ max.

O programa foi desenvolvido em linguagem Visual Basic 3.0 e foi utilizado um computador pentium para controlar o equipamento.

II.4. Uso do Amplificador síncrono SR830 DSP STANFORD RESEACH

Uma das técnicas mais utilizadas para extrair um sinal onde o ruído associado pode estar na mesma faixa de comprimento de banda é o uso de um amplificador lock-in, mais conhecido como LIA. Outro nome dado a esta técnica é a detecção de fase ou discriminação de fase.

Um amplificador “lock-in” é usado para detectar e medir pequenos sinais AC até a faixa de nV. A precisão pode ser alcançada mesmo se o sinal estiver obscurecido por um ruído mil vezes maior. O LIA, usa uma técnica conhecida como detecção fase sensitiva (PDS) de um simples componente em um sinal e este sinal deve ter uma frequência e uma fase específica. Ruídos e sinais de outras frequências são rejeitados e, assim não afetam a medida.

A medida executada por meio de um LIA requer uma frequência de referência. Tipicamente, um experimento é excitado a uma frequência fixa (por um oscilador ou um gerador de função) e o LIA detecta a resposta que vem do experimento por meio de uma frequência de referência. Como ilustração, admitimos que o sinal de referência é uma onda quadrada de frequência ω_r . Se uma onda seno é usada para excitar o experimento, o sinal de resposta pode ser uma onda seno da seguinte forma $V_{\text{sinal}}\text{sen}(\omega_r t + \theta_{\text{sinal}})$, onde V_{sinal} é a amplitude do sinal. O LIA gera a sua própria onda seno de referência $V_L\text{sen}(\omega_L t + \theta_{\text{ref}})$. O LIA amplifica o sinal e, então multiplica pela frequência de referência usando um detector fase sensitivo ou um multiplicador. A saída (PDS) é simplesmente o produto das duas ondas senos.

$$V_{\text{PDS}} = V_{\text{sinal}} \times V_L \text{sen}(\omega_r t + \theta_{\text{sinal}}) \text{sen}(\omega_L t + \theta_{\text{ref}})$$

$$= 1/2 V_{\text{sinal}} V_L \cos([\omega_r - \omega_L]t + \theta_{\text{sinal}} - \theta_{\text{ref}}) - 1/2 V_{\text{sinal}} V_L \cos([\omega_r + \omega_L]t + \theta_{\text{sinal}} + \theta_{\text{ref}})$$

A saída PDS são dois sinais AC, um que é a diferença entre as frequências ($\omega_r - \omega_L$) e o outro que é soma entre as frequências ($\omega_r + \omega_L$). Se a saída PDS é passada através de um filtro passa baixa, o sinal AC é removido. Entretanto, se $\omega_r = \omega_L$, a diferença entre os componentes de frequência será um sinal DC. Neste caso, o sinal PDS filtrado terá um valor na saída

$$V_{\text{PDS}} = 1/2 V_{\text{sinal}} V_L \cos(\theta_{\text{sinal}} - \theta_{\text{ref}})$$

e este sinal DC é proporcional à amplitude do sinal de origem. Agora, suponhamos que o sinal de entrada está associado a um ruído. O PDS e o filtro passam baixo só irão detectar os sinais em que a frequência "case" com a frequência de referência. Ruídos com uma frequência muito afastada da frequência de referência são atenuados na saída PDS pelo filtro passa baixa e ruídos com frequência muito próxima à frequência de referência resultam em uma saída AC, de frequência muito baixa, e serão atenuados. Somente o sinal na frequência de referência irá resultar em um sinal DC verdadeiro que não será afetados pelo filtro. Este é o sinal que queremos medir.

A medida no LIA se baseia basicamente no teorema de Fourier, onde um sinal pode ser representado por uma soma de algumas funções senos de diferentes amplitudes, frequências e fases. Isto é geralmente considerado como a

representação de sinal no domínio das freqüências. O LIA multiplica o sinal por uma função seno pura, que é a freqüência de referência. Todas as componentes do sinal são multiplicadas pela referência, simultaneamente. Matematicamente falando, as ondas senos que possuem diferentes freqüências são ortogonais, isto é o produto médio de duas ondas senos ortogonais é zero a menos que as freqüências sejam exatamente a mesma. No LIA, o produto desta multiplicação fornece um sinal DC na saída, proporcional às componentes que "casam" exatamente com a freqüência usada na referência. O filtro passa baixo remove todas as outras freqüências.

Foi desenvolvido um software para controle do amplificador lock-in escrito em visual Basic 3.0. O LIA pode ser controlado remotamente utilizando a porta serial RS-232C ou a placa GPIB. A Figura II.4 representa a parte frontal do equipamento.

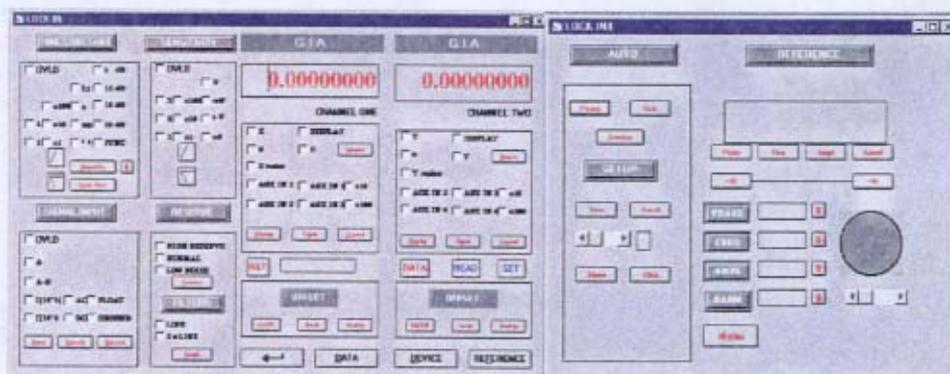


Figura II.4. Representação do painel frontal do LIA.

O sinal de referência foi gerado por meio de um chopper da Stanford Reseach, modelo SR530. O chopper fornece um sinal em forma de um onda quadrada que pode ser obtida por meio de um dispositivo eletrônico ou mecânico. O chopper é utilizado onde o sinal medido é de uma magnitude muito baixa e requer uma grande amplificação. Para minimizar os problemas associados aos ruídos, a fonte de luz é modulada utilizando um disco que gira no caminho do feixe. A rotação do disco produz um sinal que flutua periodicamente entre o zero e

um máximo de intensidade. A frequência de modulação depende da velocidade com que o disco gira e comprimento da fenda no disco.

APÊNDICE III

Programa para simulação do drift

Escrito em Matlab

Valor -> Valor do drift

Vetor -> Vetor com o espectro simulado

Mat -> Matriz_s

Saída->Espectro simulado do sinal multiplexado com o drift

```
Function [saida] = drift (valor,arquivo,Mat)
%
%
%
    drift = zeros(1,255);
    for i=1:255
        for j=1:255
            b(j)=(arquivo(j)-arquivo(j)*(valor./255)*i);
        end
        saida(i)=b*Mat(i,:);
    end
```

Programa escrito em Matlab para simular o drift em um espectrofotômetro convencional.

```
function [saida] = drift4 (valor,arquivo,Mat)
%
%
%
    drift1 = zeros(1,255);

    for j=1:255
        b(j)=((arquivo(j)-arquivo(j)*(valor)));
    end

    end
    for x=1:255

        saida(x)=b(x);
    end
```

Programa escrito em Matlab para simular o drift durante a aquisição de dados.

```
function [saida] = drift5 (valor,arquivo,Mat)
%
%
    drift1 = zeros(1,255);
```

```
for i=1:255
%   q=randn(255,1);
      for j=1:255
          b(j)=((arquivo(j)-arquivo(j)*(valor./255)*i));
      end
      saida(i)=b(i);
end
```