



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**Construção e Avaliação de um Espectrofotômetro
Infravermelho Próximo (NIR) baseado em Arranjo de
Sensores de PbS**

Dissertação de Mestrado

Aluno: Eduardo Alberto Giachero

Orientador: Prof. Dr. Celio Pasquini

Dezembro – 2009

Campinas - SP

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

G344c Giachero, Eduardo Alberto.
Construção e avaliação de um espectrofotômetro infravermelho próximo (NIR) baseado em arranjo de sensores de PbS / Eduardo Alberto Giachero. -- Campinas, SP: [s.n], 2009.

Orientador: Celio Pasquini.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Infravermelho próximo. 2. Espectrofotômetro. 3. Arranjo de sensores de sulfeto de chumbo. 4. Diesel. I. Pasquini, Celio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Construction and evaluation of a near infrared (NIR) spectrophotometer based on a PbS sensor array

Palavras-chaves em inglês: Near infrared, Spectrophotometer, PbS Sensor array, Diesel

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Analítica

Banca examinadora: Prof. Dr. Celio Pasquini (orientador), Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim (IQ-UNICAMP), Prof. Dr. Marco Flôres Ferrão (DQF-UNISC)

Data de defesa: 04/12/2009

DEDICATÓRIA

“Dedico este trabalho a minha esposa Cláudia, meus filhos Augusto e Fabrício, a minha mãe Delia e à memória do meu pai, Jorge”

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Celio Pasquini pela orientação, paciência e amizade.

Aos Professores Ivo e Jarbas pelo incentivo e disponibilidade para ajudar.

Aos Professores Wilson Jardim e Celso Davanzo pelas sugestões.

Ao Aerenton Bueno pela ajuda e amizade ao longo deste trabalho.

Ao Fabiano Gonzaga pelo inestimável auxílio no desenvolvimento do programa de controle do espectrofotômetro NIR.

Aos amigos do GIA, Juliana, Kássio, Émerson, Lucas e, especialmente, ao Alexandre pela sua enorme paciência e todos os auxílios prestados na fase experimental deste trabalho.

Ao Alexandre Saron, Beth, Ana Paula e a todos os meus amigos que me incentivaram durante todo este trajeto.

À Petrobras pelo financiamento do projeto.

CURRICULUM VITAE

Eduardo Alberto Giachero, argentino, 50 anos, radicado no Brasil desde 1985.

Formação Acadêmica

Engenheiro Químico

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba

Córdoba – Argentina

Período: 1977 – 1983

Bolsista do “IV Curso de Metalurgia y Tecnologia de los Materiales”

Comisión Nacional de Energia Atómica – Centro Atômico Constituyentes

Buenos Aires – Argentina

Período: Fevereiro a Dezembro de 1984

Cursando Pós Graduação em Química Analítica (Programa de Mestrado)

Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química

Campinas – SP Início: Março de 2006

Experiência Profissional

Atuação na área de instrumentos analíticos, em empresas privadas, desde 1985, compreendendo o desenvolvimento de software científico, hardware, mecânica de precisão e dispositivos ópticos de equipamentos de laboratório fabricados no Brasil e suporte técnico de instrumentos analíticos importados (instalação, treinamento, manutenção e desenvolvimento de metodologias analíticas) tais como cromatógrafos de íons e HPLC, analisadores elementares de carbono, cloro, enxofre e nitrogênio, bombas calorimétricas, potenciostatos e outros equipamentos analíticos.

Sócio fundador, em 1998, da Servilab Comércio e Serviços Ltda., empresa especializada em suporte técnico de equipamentos analíticos nacionais e importados no Brasil e outros países de América Latina, desempenhando a função de Engenheiro de Suporte Técnico.

RESUMO

TÍTULO: CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM ESPECTROFOTÔMETRO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR) BASEADO EM ARRANJO DE SENSORES DE PbS.

Autor: Eduardo Alberto Giachero

Orientador: Prof. Dr. Celio Pasquini

Este trabalho propõe o projeto e construção de um espectrofotômetro infravermelho próximo (NIR), compacto e de baixo custo, e a avaliação do seu desempenho na determinação de propriedades físico-químicas de combustíveis líquidos derivados do petróleo, visando a utilização do equipamento no controle dos processos de fabricação destes combustíveis. Na fase inicial do trabalho, foram investigados os tipos mais representativos de espectrofotômetros NIR utilizados atualmente pela indústria, analisando vantagens e desvantagens para auxiliar na definição dos componentes básicos do protótipo. Numa segunda etapa do projeto, foi executada a montagem de um protótipo baseado num detector de arranjo de sensores de PbS operando na faixa espectral de 2.100 a 2.500 nm, com a finalidade de determinar os parâmetros básicos do desempenho do equipamento (linearidade, repetibilidade, ruído e estabilidade do sinal). Numa terceira etapa foram introduzidas melhoras significativas no controle de temperatura do detector e optou-se pela mudança da faixa espectral de trabalho para 1600 a 2000 nm. Na última etapa foram construídos modelos PLS multivariados empregando-se espectros de 90 amostras de óleo diesel, visando a determinação de 5 parâmetros de qualidade deste combustível (índice de cetano e temperaturas de destilação de 10, 50, 85 e 90 % do volume do diesel). Os resultados obtidos foram comparados com os obtidos por um instrumento FT-NIR comercial, verificando-se desempenho equivalente. Os erros de estimação obtidos no protótipo (RMSECV) foram de 0,41 para o índice de cetano e de 3,1, 2,6, 3,4 e 4,0 °C para as temperaturas de destilação de 10, 50, 85 e 90 % do volume do diesel, respectivamente. Estes valores são inferiores ao erro de reprodutibilidade dos métodos analíticos de referência especificados pelas normas D86 e D4737 da ASTM.

ABSTRACT

TITLE: CONSTRUCTION AND EVALUATION OF A NEAR INFRARED (NIR) SPECTROPHOTOMETER BASED ON A PbS SENSOR ARRAY.

Author: Eduardo Alberto Giachero

Supervisor: Prof. Dr. Celio Pasquini

This work proposes the design and construction of a compact and low cost near infrared (NIR) spectrophotometer, and the evaluation of its performance in determination of physico-chemical properties of liquids fuels derived from petroleum with the aim of using the instrument in the process control of production of these fuels. In the initial step of this work, the more representatives NIR spectrophotometers used by the industry were investigated, analyzing their advantages and disadvantages to help in the definition of the basics components of the prototype. In a second step, a prototype was assembled using a PbS array detector, working in a spectral range from 2100 to 2500 nm to determine the basic parameters of system performance (linearity, repeatability, signal noise, stability). In a third step, a critical improvement was made to better control the detector temperature. The spectral range was changed to 1600 – 2000 nm, too. In the last step, PLS multivariate models were developed using the spectra set obtained for 90 samples of diesel with the objective of determine 5 quality parameters of this fuel (cetane index, distillation temperatures of 10, 50, 85 and 90% volume of diesel). The results were compared with those obtained by an FT-NIR commercial instrument, achieving equivalent performance. The estimated error obtained for the prototype (RMESV) were 0.41 to the cetane index and 3.1, 2.6, 3.4 and 4.0 for the distillation temperatures of 10, 50, 85 and 90% volume of diesel, respectively. These values are under the reproductibility error of the reference analytical methods especificed by the D86 and D4737 ASTM standards.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	XI
ÍNDICE DE FIGURAS	XII
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Teoria Básica do Infravermelho Próximo	2
1.1.1. Modelo Mecânico de uma Vibração de Estiramento	2
1.1.2. Modelo Quântico de uma Vibração de Estiramento	4
1.2. Instrumentação no Infravermelho Próximo	7
1.2.1. Monocromador Dispersivo	10
1.2.2. Interferômetro de Michelson	11
1.2.3. Monocromador de Filtro Opto-Acústico	12
1.3. Comparação dos Espectrofotômetros NIR	14
1.4. Aplicação da Espectrometria NIR em Derivados do Petróleo	15
1.5. Objetivos	17
2. PARTE EXPERIMENTAL	18
2.1. Desenvolvimento e Montagem do Protótipo.....	18
2.1.1. Fonte de Radiação	18
2.1.2. Lente Colimadora e Filtro de Silício	20
2.1.3. Célula de Amostra	21
2.1.4. Lente de Focalização e Fenda do Monocromador	22
2.1.5. Espelho Colimador	23
2.1.6. Rede de Difração	23
2.1.7. Espelho de Focalização	25
2.1.8. Detector de Radiação no Infravermelho Próximo	26
2.1.9. Montagem do Protótipo	29
2.2. Testes de Funcionamento	29
2.3. Modificações Efetuadas no Protótipo	31
2.3.1. Otimização do Sistema de Controle de Temperatura do Sensor de PbS	31
2.3.2. Configuração do Protótipo para a Região Espectral de 1600 a 2000 nm	32

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
3.1. Otimização do Protótipo	35
3.1.1. Testes com Clorofórmio	35
3.1.2. Testes de Linearidade	36
3.1.3. Teste de Estabilidade do Sinal de Referência	37
3.1.4. Teste de Estabilidade da Corrente de Escuro	38
3.1.5. Conclusões Preliminares	39
3.1.6. Testes com Óleo Diesel	39
3.1.7. Testes de Repetibilidade	41
3.2. Avaliação Preliminar do Protótipo	44
3.3. Alteração da Faixa Espectral e Otimização	47
3.3.1. Otimização do Número de Varreduras e do Caminho Óptico	48
3.3.2. Calibração do Sinal de Escuro e Correção de Espalhamento	50
3.3.3. Testes de Linearidade na Faixa Espectral de 1500 a 2000 nm	52
3.3.4. Testes Finais de Precisão Utilizando os Parâmetros Otimizados ...	53
3.4. Avaliação Final do Protótipo	55
4. CONCLUSÕES	70
5. REFERÊNCIAS	72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I	Comparação dos resultados dos modelos de calibração do índice de cetano (2100 a 2500 nm)	45
Tabela II	Comparação dos resultados dos modelos de calibração da temperatura de destilação de 10% do volume do diesel (2100 a 2500 nm)	45
Tabela III	Comparação dos resultados dos modelos de calibração da temperatura de destilação de 50% do volume do diesel (2100 a 2500 nm)	45
Tabela IV	Comparação dos resultados dos modelos de calibração da temperatura de destilação de 85% do volume do diesel (2100 a 2500 nm)	45
Tabela V	Comparação dos resultados dos modelos de calibração da temperatura de destilação de 90% do volume do diesel (2100 a 2500 nm)	46
Tabela VI	Comparação dos resultados dos modelos de calibração do índice de cetano (1600 a 2000 nm)	57
Tabela VII	Comparação dos resultados dos modelos de calibração da temperatura de destilação de 10% do volume do diesel (1600 a 2000 nm)	57
Tabela VIII	Comparação dos resultados dos modelos de calibração da temperatura de destilação de 50% do volume do diesel (1600 a 2000 nm)	57
Tabela IX	Comparação dos resultados dos modelos de calibração da temperatura de destilação de 85% do volume do diesel (1600 a 2000 nm)	57
Tabela X	Comparação dos resultados dos modelos de calibração da temperatura de destilação de 90% do volume do diesel (1600 a 2000 nm)	58
Tabela XI	Comparação da correlação e do RMSEP dos modelos de predição do protótipo com espectros obtidos na faixa de 1600 a 2000 nm e na faixa de 2100 a 2500 nm (sem pré-tratamento dos dados espectrais).....	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Modelo harmônico e anarmônico da energia vibracional de estiramento da ligação em uma molécula diatômica	6
Figura 1.2	Diagrama esquemático de monocromador dispersivo.....	10
Figura 1.3	Diagrama esquemático de interferômetro de Michelson.....	11
Figura 1.4	Diagrama esquemático de monocromador opto-acústico (AOTF)....	13
Figura 1.5	Bandas de absorção dos hidrocarbonetos.....	15
Figura 2.1	Espectro típico de lâmpada de filamento de tungstênio / halogênio.	19
Figura 2.2	Foto do subconjunto da lâmpada, lente colimadora e filtro de silício.....	20
Figura 2.3	Foto da célula de caminho óptico variável de 0,05 a 5 mm de espessura de amostra.....	21
Figura 2.4	Foto do banco óptico (Fonte de radiação, colimador e focalizador).	22
Figura 2.5	Diagrama da rede de difração.....	24
Figura 2.6	Foto do sistema dispersivo tipo Czerny – Turner empregado no protótipo de espectrofotômetro NIR construído.....	26
Figura 2.7	Detectividade de sensores NIR a temperatura ambiente	27
Figura 2.8	Diagrama do funcionamento do arranjo de sensores de PbS	28
Figura 2.9	Diagrama esquemático do protótipo do espectrofotômetro NIR construído inicialmente operando na faixa de 2100 a 2500 nm	30
Figura 2.10	Diagrama da modificação realizada no circuito do controlador de temperatura do sensor para inclusão do controlador PID externo ..	32
Figura 2.11	Diagrama esquemático da versão final do protótipo do espectrofotômetro NIR operando na faixa de 1600 a 2000 nm.	33
Figura 2.12	Fotografia do protótipo completo.....	34
Figura 3.1	Espectros de soluções de clorofórmio em tetracloreto de carbono..	36
Figura 3.2	Gráfico de linearidade do protótipo para as soluções da figura 3.1..	37
Figura 3.3	Sequência de espectros obtidos com a célula de amostra vazia.....	38
Figura 3.4	Leituras sequenciais do sinal de escuro produzido pelo arranjo do sensor de PbS empregado no protótipo construído.....	39
Figura 3.5	Espectro de óleo diesel da amostra #61 obtido pelo FT-NIR comercial.....	40
Figura 3.6	Espectro de óleo diesel da amostra #61 obtido pelo Protótipo.....	41

Figura 3.7	Teste de repetibilidade realizado por meio de 6 leituras sucessivas da mesma amostra, empregando o controlador de temperatura original do arranjo de sensores.....	42
Figura 3.8	Gráfico do desvio padrão absoluto em função do comprimento de onda dos espectros da figura 3.7.....	42
Figura 3.9	Teste de repetibilidade de 6 leituras da mesma amostra. Sensor equipado com controlador de temperatura externo.....	43
Figura 3.10	Gráfico do desvio padrão absoluto em função do comprimento de onda dos espectros da figura 3.10 Sensor equipado com controlador de temperatura externo.....	43
Figura 3.11	Espectro de diesel da amostra #61 na faixa de 1000 a 2500 nm com a identificação de diferentes regiões de absorção.....	47
Figura 3.12	Gráfico do desvio padrão de 10 espectros de óleo diesel obtidos com uma média de 50, 100, 250 e 500 varreduras.....	48
Figura 3.13	Gráfico do desvio padrão relativo de 10 espectros de óleo diesel obtidas em células de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mm de caminho óptico.....	49
Figura 3.14	Gráfico dos desvios padrões para 10 repetições utilizando a calibração do sinal de escuro inicial (σ_{cei}) e com correção por MSC (σ_{ceimsc}), desvios padrão para calibração prévia do sinal de escuro a cada leitura (σ_{cp}) e com correção por MSC (σ_{cpmsc}).....	51
Figura 3.15	Espectros de soluções de n-Heptano em clorofórmio.....	52
Figura 3.16	Curva de linearidade do sistema para soluções de n-Heptano.....	53
Figura 3.17	Teste de repetibilidade do protótipo com parâmetros otimizados (100 varreduras, caminho óptico de 1,5 mm, calibração do escuro a cada leitura e correção MSC).....	54
Figura 3.18	Gráfico dos desvios padrões do protótipo com correção MSC e sem correção MSC.....	54
Figura 3.19	Gráfico dos desvios padrões do equipamento FT-NIR.....	55
Figura 3.20	Valores de índice de cetano previstos vs. valores de referência para os modelos elaborados empregando-se o FT-NIR comercial (A) e o protótipo construído (B). Dados espectrais brutos.....	60
Figura 3.21	Temperaturas previstas a que 10% do volume de diesel é destilado vs. valores de referência para os modelos elaborados empregando-se o FT-NIR comercial (A) e o protótipo construído (B). Dados espectrais brutos.....	61
Figura 3.22	Temperaturas previstas a que 50% do volume de diesel é destilado vs. valores de referência para os modelos elaborados empregando-se o FT-NIR comercial (A) e o protótipo construído (B). Dados espectrais brutos.....	62

Figura 3.23	Temperaturas previstas a que 85% do volume de diesel é destilado vs. valores de referência para os modelos elaborados empregando-se o FT-NIR comercial (A) e o protótipo construído (B). Dados espectrais brutos.....	63
Figura 3.24	Temperaturas previstas a que 90% do volume de diesel é destilado vs. valores de referência para os modelos elaborados empregando-se o FT-NIR comercial (A) e o protótipo construído (B). Dados espectrais brutos	64
Figura 3.25	Valores de índice de cetano previstos vs. valores de referência para os modelos elaborados empregando-se o FT-NIR comercial (A) e o protótipo construído (B). Dados espectrais com pré-tratamento de 1 ^a . derivada pela técnica de Savitsky-Golay	65
Figura 3.26	Temperaturas previstas a que 10% do volume de diesel é destilado vs. valores de referência para os modelos elaborados empregando-se o FT-NIR comercial (A) e o protótipo construído (B). Dados espectrais com pré-tratamento de 1 ^a . derivada pela técnica de Savitsky-Golay.....	66
Figura 3.27	Temperaturas previstas a que 50% do volume de diesel é destilado vs. valores de referência para os modelos elaborados empregando-se o FT-NIR comercial (A) e o protótipo construído (B). Dados espectrais com pré-tratamento de 1 ^a . derivada pela técnica de Savitsky-Golay.....	67
Figura 3.28	Temperaturas previstas a que 85% do volume de diesel é destilado vs. valores de referência para os modelos elaborados empregando-se o FT-NIR comercial (A) e o protótipo construído (B). Dados espectrais com pré-tratamento de 1 ^a . derivada pela técnica de Savitsky-Golay.....	68
Figura 3.29	Temperaturas previstas a que 90% do volume de diesel é destilado vs. valores de referência para os modelos elaborados empregando-se o FT-NIR comercial (A) e o protótipo construído (B). Dados espectrais com pré-tratamento de 1 ^a . derivada pela técnica de Savitsky-Golay.....	69

1. INTRODUÇÃO

A região do infravermelho próximo (Near Infrared – NIR) constitui a parte do espectro de radiação eletromagnética cujo comprimento de onda se estende dos 780 aos 2500 nm, conforme definição da IUPAC. Esta região foi descoberta por Frederick William Herschel em 1800, observando o aumento de temperatura quando um termômetro era colocado na região da luz dispersa situada logo abaixo do vermelho (visível) [1]. Estudos posteriores demonstraram que determinadas moléculas apresentam bandas de absorção de radiação nesta região do espectro, devido a variações de energia causadas por transições destas moléculas, de um estado vibracional ou rotacional de energia para outro.

A radiação infravermelha não tem energia suficiente para produzir transições eletrônicas (como acontece no caso da radiação ultravioleta, visível e raios X) e a absorção deste tipo de energia acontece apenas com espécies moleculares que têm diferenças pequenas de energia entre vários estados de energia vibracional ou rotacional. Para que este fenômeno de absorção ocorra, é necessário que a frequência da radiação incidente coincida com a frequência vibracional natural da molécula. Além disso, o movimento vibracional ou rotacional deve causar uma variação no momento de dipolo da ligação ou da molécula. Desta forma, por exemplo, uma transferência de energia da radiação infravermelha, que aumente a energia vibracional poderá ocorrer. Do mesmo modo, a rotação de moléculas assimétricas em torno dos seus centros de massa resulta em uma variação periódica do dipolo que pode absorver a radiação infravermelha.

As transições rotacionais absorvem quantidades muito pequenas de energia e, conseqüentemente, as bandas de absorção deste tipo de transições correspondem a comprimentos de onda maiores de 100 μm , na região do infravermelho distante. As transições vibracionais são mais energéticas, e, basicamente, proporcionam bandas de absorção no infravermelho médio (radiação de comprimento de onda entre 2,5 μm e 50 μm). As bandas de absorção na região NIR correspondem, em sua maioria, a transições com números quânticos

vibracionais iguais ou maiores a 2, denominados sobretons (overtones) ou a combinações das transições fundamentais [2].

1.1. Teoria Básica do Infravermelho Próximo

1.1.1. Modelo Mecânico de uma Vibração de Estiramento

O modelo clássico para o estudo das vibrações por estiramento de uma molécula é o de duas massas pontuais (que correspondem aos núcleos atômicos) unidas por uma mola de massa desprezível (que corresponde à ligação química entre os átomos) com uma constante de força, k . Ao introduzir uma perturbação no sistema de massas ao longo do eixo da mola, este começa a vibrar na forma de um oscilador harmônico simples [3, 4].

Considerando que uma das massas permanece estática, ao deslocar a outra massa ligada pela mola por uma distância y , surgirá no sistema uma força de restauração F , com direção oposta ao vetor de deslocamento, sendo que esta força tende a restaurar o sistema a sua posição original (equação 1.1).

$$F = -k y \quad (1.1)$$

Considerando, também, que o sistema tem uma energia potencial zero quando este se encontra na posição de equilíbrio ou repouso, um deslocamento infinitesimal, dy , produzirá uma variação da energia do sistema, dE , igual ao trabalho necessário para produzir este deslocamento (equação 1.2).

$$dE = -F dy \quad (1.2)$$

Combinando as equações anteriores, tem-se:

$$dE = k y dy \quad (1.3)$$

Integrando entre a posição de equilíbrio (0) e a distância y , tem-se:

$$\int_0^E dE = k \int_0^y y dy \quad (1.4)$$

$$E = \frac{1}{2} k y^2 \quad (1.5)$$

A curva de energia potencial para um oscilador harmônico simples é uma parábola, sendo que a energia potencial é máxima quando a mola está totalmente

comprimida ou esticada e assume um valor zero quando as massas estão na posição de equilíbrio.

De acordo com a segunda lei de Newton da mecânica clássica tem-se:

$$\mathbf{F} = m \mathbf{a} \quad (1.6)$$

Onde m é a massa e a é a aceleração, que é a segunda derivada da distância com relação ao tempo:

$$\mathbf{a} = \frac{d^2 \mathbf{y}}{dt^2} \quad (1.7)$$

Substituindo as equações 1.6 e 1.7 na equação 1.1, chega-se a:

$$m \frac{d^2 \mathbf{y}}{dt^2} = -k \mathbf{y} \quad (1.8)$$

Uma solução que satisfaz a equação diferencial 1.8 é uma função periódica tal que sua segunda derivada seja igual à função original vezes $-(k/m)$. Assim o deslocamento instantâneo da massa em função do tempo é:

$$\mathbf{y} = A \cos 2 \pi v_n t \quad (1.9)$$

Onde v_n é a frequência natural da oscilação. A segunda derivada da equação 1.9 é

$$\frac{d^2 \mathbf{y}}{dt^2} = -4 \pi^2 v_n^2 A \cos 2 \pi v_n t \quad (1.10)$$

Substituindo as equações 1.9 e 1.10 na equação 1.8 chega-se a:

$$A \cos 2 \pi v_n t = \frac{4 \pi^2 v_n^2 m}{k} A \cos 2 \pi v_n t \quad (1.11)$$

Da equação acima pode obter-se a frequência natural da oscilação, v_n

$$v_n = \frac{1}{2 \pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1.12)$$

Observa-se que a frequência natural do oscilador mecânico é independente da energia fornecida ao sistema. Assim, aplicando diferentes energias ao sistema, variações na amplitude da oscilação são verificadas, mas a frequência permanecerá constante. A equação 1.12 pode ser modificada para

descrever o comportamento de um sistema de duas massas m_1 e m_2 ligadas por uma mola. Para isso deve-se substituir a massa m pela massa reduzida μ , onde

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.13)$$

Substituindo m da equação 1.12 pela massa reduzida μ , a frequência natural fica:

$$\nu_n = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.14)$$

1.1.2 Modelo Quântico de uma Vibração de Estiramento

O modelo vibracional da mecânica clássica não descreve perfeitamente os fenômenos que ocorrem na escala atômica e molecular, porém é possível utilizar o conceito do oscilador harmônico simples descrito anteriormente para desenvolver as equações de onda da mecânica quântica. As soluções das equações de onda para a energia potencial têm a forma

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.15)$$

Onde h é a constante de Planck e ν é o número quântico vibracional, que pode tomar apenas valores inteiros e positivos (incluindo o zero). Assim, em contraste com a mecânica clássica, os osciladores mecânico-quânticos só podem ter determinadas energias discretas. Substituindo a equação 1.14 na equação 1.15 se obtém:

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h \nu_n \quad (1.16)$$

Assim, quando a molécula se encontra no seu estado fundamental ($\nu=0$), a energia potencial vibracional desta molécula será:

$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu_n \quad (1.17)$$

Quando a molécula absorve um quantum de energia radiante, a sua energia potencial vibracional aumentará em $h\nu_n$, havendo uma promoção ao primeiro estado excitado ($v=1$):

$$E_1 = \frac{3}{2} h \nu_n \quad (1.18)$$

Esta promoção requer que a frequência da radiação incidente coincida com a frequência vibracional natural da molécula. Além disso, as regras de seleção da mecânica quântica impõem que o número quântico vibracional aumente (ou diminua) em apenas uma unidade, ficando proibidas mudanças de ordens superiores. Outra consequência do modelo quântico do oscilador harmônico simples é que os níveis de energia vibracional são igualmente espaçados (em $h\nu_n$) e portanto apenas um pico de absorção deveria ser observado para uma dada vibração molecular.

O modelo de oscilador harmônico considerado não contempla, por exemplo, interações de repulsão colombianas entre os núcleos dos átomos, e assim o modelo harmônico falha ao fazer previsões de bandas de absorção para uma determinada molécula. É possível corrigir e resolver as equações de onda da mecânica quântica para obter curvas de energia potencial que se ajustam aos dados experimentais, mas o cálculo quantitativo das equações resultantes é muito complexo e só pode ser efetuado para moléculas muito simples. De qualquer maneira, as curvas de energia vibracional para moléculas simples e complexas adotam uma forma anarmônica semelhante à mostrada na figura 1.1.

A curva anarmônica prevê um aumento mais rápido da energia potencial quando a distância entre dois átomos diminui. Isto é devido a que a força de repulsão colombiana entre os dois núcleos atômicos se soma à força de restauração k , incrementando a energia potencial do sistema além do previsto na equação 1.5. Quando a distância entre dois átomos aumenta, acontece o contrário e a energia potencial é menor que a prevista a medida que esta energia se aproxima da energia de dissociação da molécula.

Este comportamento anarmônico conduz a desvios que fazem com que as regras de seleção não sejam rigorosamente seguidas. Como resultado, transições

com $\Delta v = \pm 2$ ou ± 3 são observadas. Este tipo de transição é responsável pelo aparecimento de transições harmônicas ou não fundamentais, chamadas sobretons ou “overtones”, em frequências aproximadamente duas ou três vezes a da transição fundamental, sendo que a intensidade destas transições é muito inferior à da fundamental.

Além do comportamento citado acima, também existe outro fenômeno em que duas vibrações diferentes, dentro da mesma molécula, podem interagir proporcionando o aparecimento de picos de absorção com frequências que são a soma o a diferença das suas frequências fundamentais, sendo que suas intensidades são relativamente baixas. Este tipo de absorção é comumente denominada combinação.

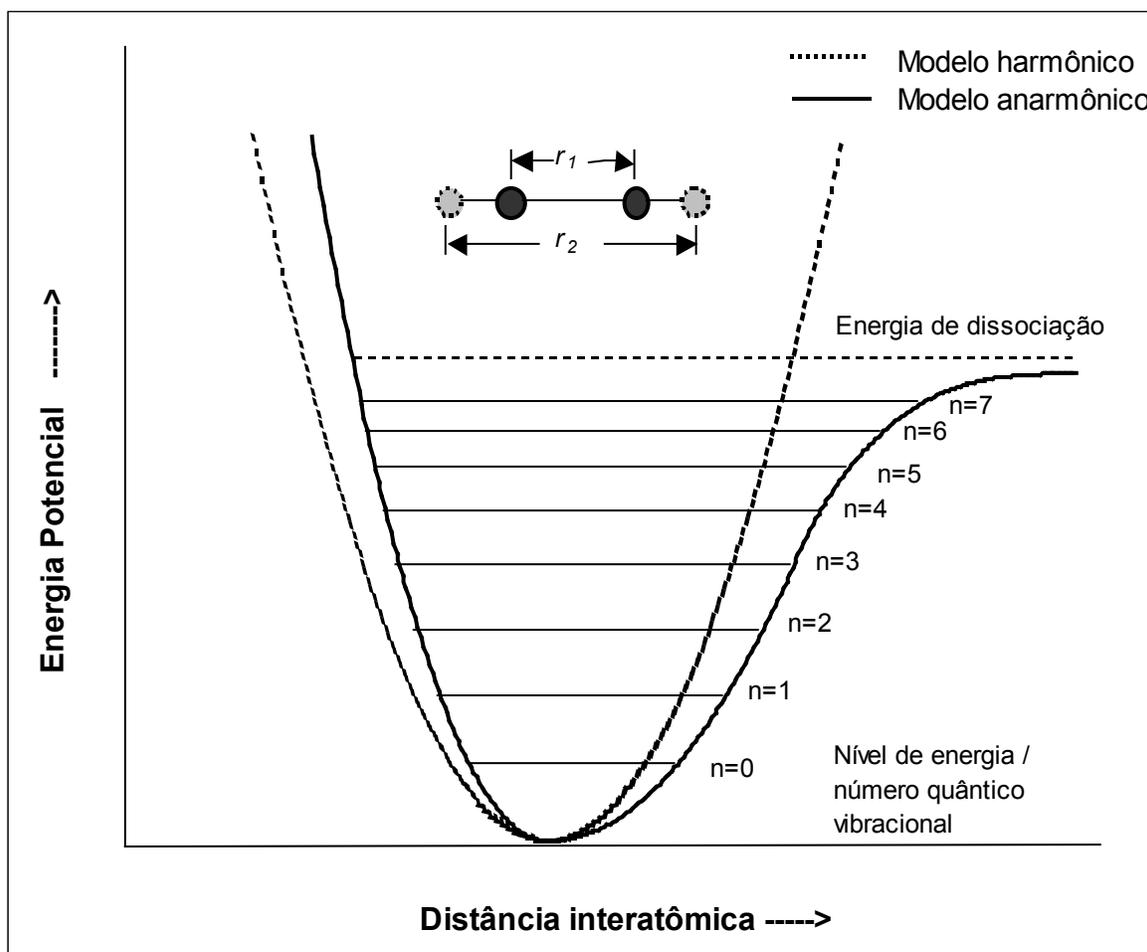


Figura 1.1 – Modelo harmônico e anarmônico da energia vibracional de estiramento da ligação em uma molécula diatômica.

Do ponto de vista das energias envolvidas, a região do infravermelho próximo se caracteriza pelo aparecimento de bandas de absorção ou emissão por mudanças energéticas vibracionais de estiramento denominadas “sobretons” cujas frequências transicionais são múltiplos da frequência fundamental (mudança do número quântico vibracional maior ou igual a dois) e também por combinações de duas ou mais vibrações que aconteçam dentro da mesma molécula. Este tipo de banda de absorção é caracterizada por apresentar intensidades muito menores que as intensidades correspondentes às transições fundamentais, as quais são registradas, normalmente, na região do infravermelho médio.

1.2. Instrumentação no Infravermelho Próximo

O desenvolvimento de instrumentos analíticos para uso qualitativo e quantitativo que exploram o infravermelho próximo começou nos anos de 1930 e teve um grande impulso na Segunda Guerra Mundial, especialmente nas áreas industriais de petróleo e borracha.

No entanto, a espectrofotometria no infravermelho próximo permaneceu como uma técnica analítica relativamente pouco utilizada, sobretudo em aplicações quantitativas, devido a que o espectro NIR apresenta bandas de absorção relativamente largas e, no caso de amostras complexas, não há correspondência direta da sua composição química e a absorbância apresentada num determinado comprimento de onda. Nos anos 50, Karl Norris, pesquisador do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, começou a investigar a utilidade do espectro NIR na determinação de propriedades de alimentos e produtos agrícolas [5]. No começo dos anos 60, Norris publicou seu primeiro trabalho utilizando um espectrofotômetro comercial por ele adaptado para a determinação de umidade em grãos e sementes utilizando medidas de transmitância, na região do infravermelho próximo, de pastas de farinha de trigo e tetracloreto de carbono e de extratos de vários grãos com metanol [6]. Posteriormente ele começou a trabalhar com os espectros de refletância, introduzindo técnicas de regressões múltiplas para a determinação de propriedades físicas e químicas de amostras sólidas, uma vez que os espectros de refletância deste tipo de amostras

apresentam elevada variação de intensidade causada pelo espalhamento de luz produzido pelas partículas que as constituem [7].

A partir dos anos 80, com a introdução da quimiometria, o aumento da capacidade dos computadores pessoais e o aperfeiçoamento dos programas quimiométricos, a espectrofotometria NIR tornou-se uma técnica cada vez mais poderosa e acessível em aplicações na pesquisa, no controle de qualidade e no controle de processos.

A espectrofotometria NIR é orientada, basicamente, à análise de substâncias orgânicas (com a notável exceção da água, que tem picos de absorção na faixa do NIR) devido a que ligações covalentes típicas de moléculas orgânicas, como C=O, C-H, N-H, S-H, dentre outras, absorvem radiação na faixa espectral correspondente ao NIR. Esta absorção de radiação infravermelha permite realizar análises qualitativas e quantitativas de diversas amostras, com as vantagens de uma técnica não destrutiva e que, para muitas aplicações, não requer preparação da amostra, facilitando a sua implementação no monitoramento em tempo real de processos industriais.

Atualmente esta técnica é muito utilizada, em análises de bancada, no controle de qualidade das indústrias de alimentos, farmacêutica, de celulose e outras. Na indústria petroquímica, este tipo de equipamento está sendo aplicado, com sucesso, no controle de processos em tempo real, mas apresenta o inconveniente da complexidade e, principalmente, do alto custo do investimento necessário à compra, instalação, calibração e operação em rotina.

Um espectrofotômetro NIR típico é constituído de quatro blocos principais: Uma fonte de radiação, uma célula para conter a amostra, um sistema seletor do comprimento de onda e um detector para o infravermelho próximo. A fonte de radiação tipicamente utilizada num espectrofotômetro NIR é uma lâmpada de filamento de tungstênio com gás halogênio que emite um espectro de radiação contínua com um máximo de intensidade em torno de 900 nm.

A célula de amostra de um espectrofotômetro NIR pode ter diversas geometrias, dependendo do tipo de amostra (sólida, líquida ou gasosa). Via de regra, para amostras sólidas é utilizada uma célula de refletância, aonde o feixe luminoso incide na amostra e a fração de radiação infravermelha refletida pela

amostra é conduzida ao detector. No caso de amostras líquidas e gasosas, o mais comum é utilizar células de transmitância que são recipientes contendo a amostra e com janelas transparentes à radiação infravermelha de tal maneira que o feixe de radiação atravessa a amostra, sendo parcialmente absorvido e a porção de radiação transmitida é conduzida ao detector.

Os detectores utilizados no infravermelho próximo são baseados em materiais foto-resistivos, principalmente o sulfeto de chumbo (PbS) e também em arsenetos de gálio e índio (GaInAs). A diferença principal na construção de um espectrofotômetro NIR reside na maneira com que o espectro de absorção é obtido, a partir de uma fonte de radiação de espectro contínuo como uma lâmpada de tungstênio/halogênio. De acordo com sua configuração óptica existem atualmente 8 tipos principais de instrumentos, baseados em [8,9]:

- A) Conjunto de filtros de interferência.
- B) Redes de difração móveis.
- C) Prismas de difração.
- D) Diodos emissores de luz infravermelha (NIR-LED).
- E) Interferômetros (FT-NIR).
- F) Filtros opto-acústicos (AOTF).
- G) Rede de difração fixa com máscara de Hadamard.
- H) Rede de difração fixa com detector de arranjo de fotossensores.

Dentre os tipos de espectrofotômetros citados serão descritos os 3 mais representativos atualmente no mercado: Espectrofotômetro clássico com monocromador dispersivo com rede de difração móvel (B), Espectrofotômetro FT-NIR, com interferômetro de Michelson (E) e Espectrofotômetro com filtro opto-acústico (AOTF) (F). Outras tecnologias disponíveis, baseadas em conjuntos de filtros de interferência, arranjo de fotodiodos ou filtros de cristal líquido sintonizáveis (LCTF) não serão aqui descritas, devido a limitações específicas que não atendem os objetivos deste trabalho.

1.2.1. Monocromador Dispersivo

O espectrofotômetro clássico com monocromador dispersivo, consiste num dispositivo óptico baseado em espelhos fixos e uma rede de difração com arranjo óptico geralmente do tipo Czerny-Turner (figura 1.2), com rede de difração móvel, cujo movimento angular realiza a varredura do espectro na região do NIR.

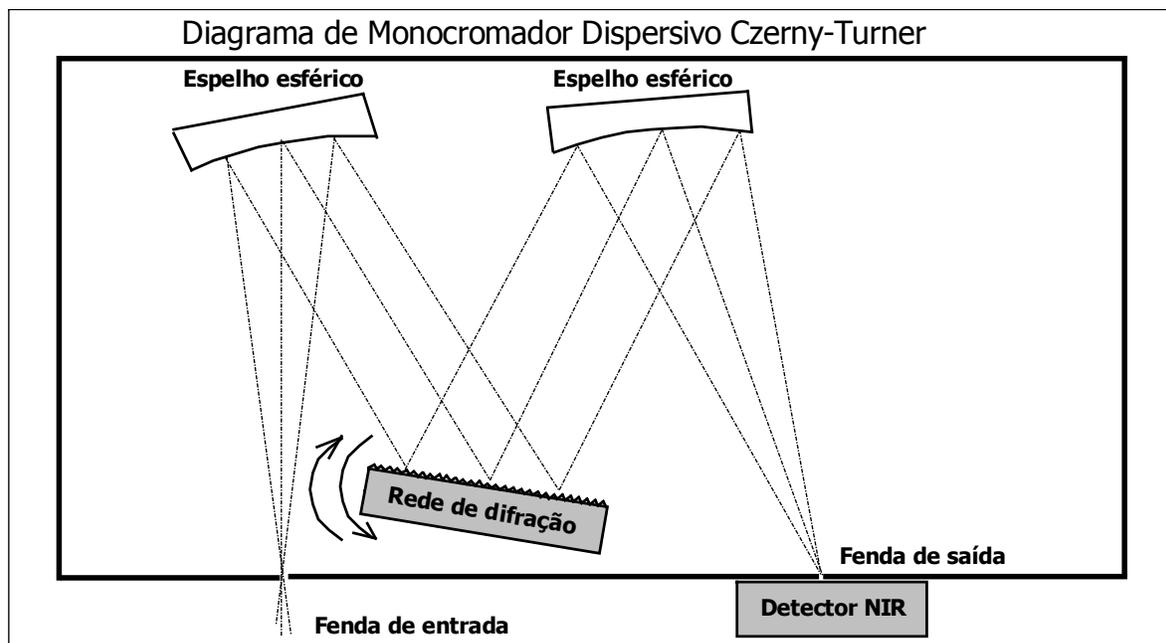


Figura 1.2 – Diagrama esquemático de monocromador dispersivo.

Neste dispositivo, um feixe luminoso colimado passa pela amostra e é focalizado numa fenda relativamente estreita, depois é colimado novamente por um espelho esférico e este feixe colimado é dispersado numa rede de difração, onde cada comprimento de onda da radiação incidente terá um determinado ângulo de dispersão. A radiação dispersa pela rede de difração incide em outro espelho esférico que focaliza a radiação de um determinado comprimento de onda na fenda de saída do monocromador, onde se encontra o detector do sistema.

Como foi mencionado, a rede de difração é acoplada a um mecanismo que realiza um movimento angular periódico, varrendo o espectro na região do NIR (800 a 2500 nm). Alternativamente a radiação monocromática, em vez da policromática, pode ser incidida na amostra, situada, então, entre a fenda de saída e o detector [10].

1.2.2. Interferômetro de Michelson

O espectrofotômetro FT-NIR, com interferômetro de Michelson (figura 1.3), gera um interferograma que é convertido em espectro de absorbância por meio de tratamento matemático (Transformada de Fourier).

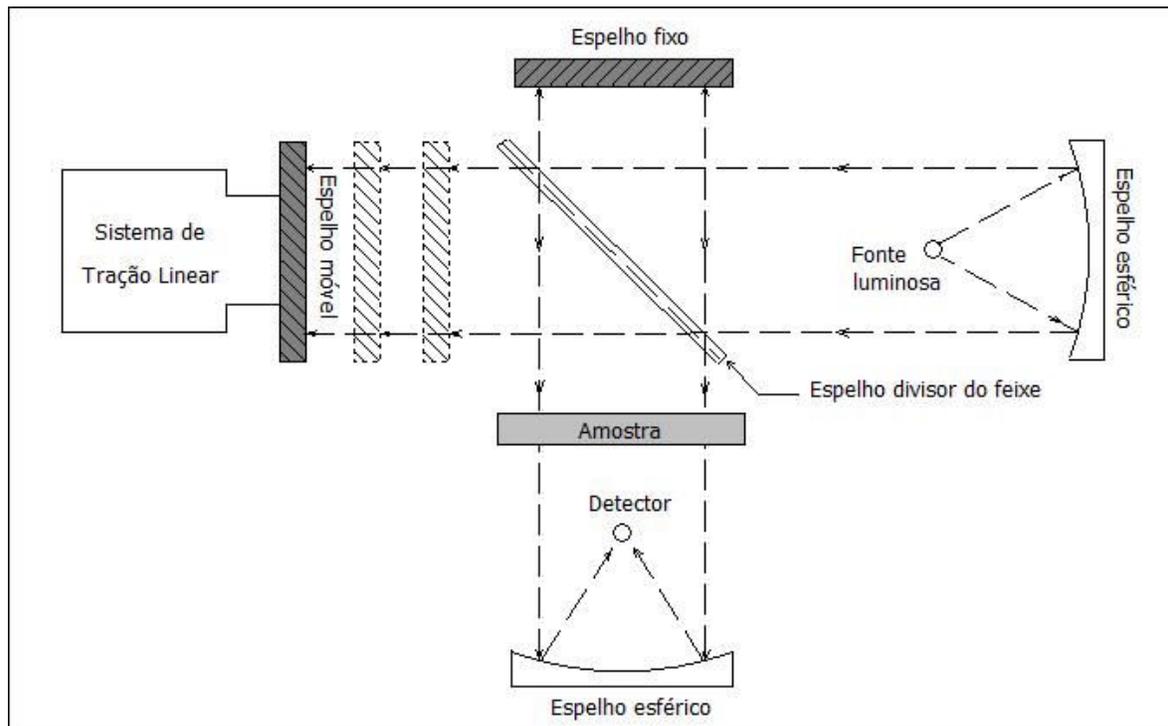


Figura 1.3 – Diagrama esquemático de interferômetro de Michelson.

O interferômetro consiste basicamente de um dispositivo óptico com um espelho fixo, um semi-espelho divisor de feixe e um espelho móvel. Ao incidir um feixe luminoso no semi-espelho divisor de feixe, metade da radiação incidente é refletida (para o espelho fixo) e a radiação restante é transmitida, sendo refletida no espelho móvel. Os dois raios refletidos se combinam novamente, gerando interferência construtiva ou destrutiva, conforme a diferença entre os caminhos ópticos percorridos faça com que fiquem em fase ou não, de tal maneira que a intensidade luminosa transmitida para o detector será uma somatória (multiplexação) das contribuições das intensidades dos diversos comprimentos de onda da fonte luminosa, sendo que cada comprimento de onda apresentará um máximo de intensidade quando a diferença dos caminhos ópticos seja igual ao

comprimento de onda em questão ou um múltiplo inteiro deste comprimento de onda.

No caso específico de uma fonte monocromática, o feixe luminoso sofrerá uma modulação de forma senoidal, com máximos de intensidade correspondentes a deslocamentos do espelho móvel iguais ao comprimento de onda da fonte monocromática. Quando o espelho móvel e o espelho fixo se encontram à mesma distância do divisor de feixe, haverá um máximo acentuado da intensidade luminosa transmitida, pois todos os comprimentos de onda estarão em fase, já que a diferença dos caminhos ópticos é nula. Este ponto particular do espelho móvel é denominado “retardo zero” e é utilizado para sincronizar cada varredura do espelho móvel.

Na prática o FT-NIR possui três interferômetros de Michelson, cujos espelhos móveis estão fixados ao mesmo dispositivo mecânico. O primeiro interferômetro, com uma fonte de radiação infravermelha, é o que fornece o sinal analítico do instrumento. Um segundo interferômetro, com uma fonte de luz branca e detector no visível, é utilizado para fornecer o disparo de sincronismo de cada varredura toda vez que o espelho móvel passe pela posição de retardo zero. Um terceiro interferômetro, com fonte de luz monocromática (geralmente um laser de He-Ne de 632,8 nm de comprimento de onda), gera um sinal senoidal, convertido, eletronicamente, num sinal de onda quadrada, que é utilizado para efetuar a leitura do detector infravermelho em intervalos de deslocamento do espelho móvel iguais a metade do comprimento de onda da fonte monocromática.

O sinal obtido é denominado interferograma e é necessário desmultiplexar a informação espectral contida por meio de tratamento matemático aplicando a Transformada de Fourier para obter um espectro equivalente ao obtido pelos espectrofotômetros dispersivos [3, 11, 12].

1.2.3. Monocromador de Filtro Opto-Acústico

O espectrofotômetro com filtro opto-acústico (AOTF), é um sistema cujo monocromador consiste de um cristal de quartzo ou de óxido de telúrio (TeO_2) acoplado a um dispositivo piezelétrico, de tal maneira que o comprimento de onda

difratado é função da radiofrequência aplicada ao cristal. Desta maneira realizando uma varredura numa determinada faixa de frequências gera-se um espectro correspondente da radiação difratada pelo cristal.

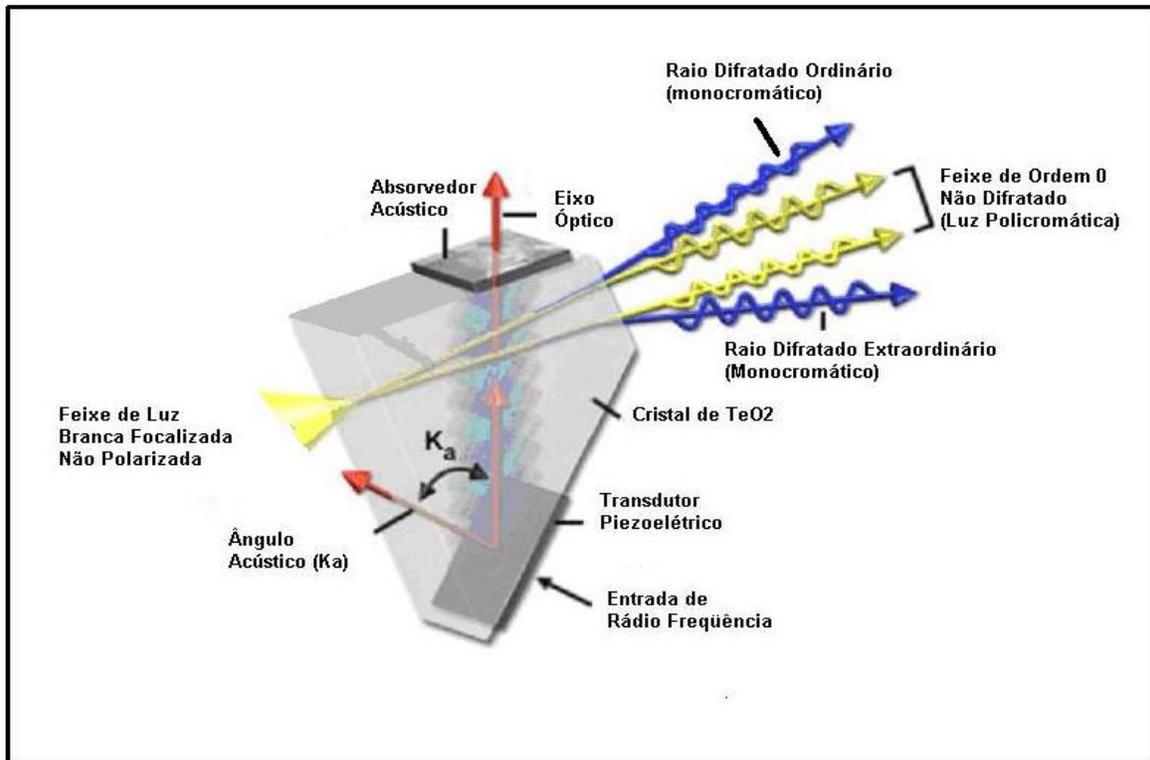


Figura 1.4 – Diagrama esquemático de monocromador opto-acústico (AOTF).

O AOTF se baseia no princípio da mudança do índice de refração do cristal pelo efeito de ondas de ultra-som que nele se propagam. Um transdutor piezo-elétrico é fixado no cristal e, ao ser excitado por um sinal de rádio frequência (MHz a GHz), produz ondas acústicas que se propagam no cristal e dão origem a uma modulação periódica no índice de refração do cristal. Este efeito gera uma rede de difração dentro do cristal de tal maneira que, para uma dada frequência das ondas acústicas, apenas um comprimento de onda da radiação incidente é capaz de satisfazer as condições de fase, de forma a produzir uma interferência construtiva. O cristal mais empregado é o TeO_2 . Este material é anisotrópico (tem dois índices de refração), o que faz com que surjam dois raios difratados (um ordinário e outro extraordinário) que estão polarizados ortogonalmente e separados por um certo ângulo do raio não difratado, denominado raio de ordem

zero, como se observa na figura 1.4. Este ângulo permite o isolamento dos raios monocromáticos do feixe não difratado de luz policromática [13].

1.3. Comparação dos Espectrofotômetros NIR

Cada uma das configurações anteriormente revistas apresenta vantagens e desvantagens. No caso do sistema com monocromador dispersivo, com rede de difração móvel, este requer um dispositivo mecânico de alta precisão para evitar erros na varredura do espectro. Pequenos desvios do comprimento de onda afetarão a precisão dos espectros obtidos pelo sistema, com sérias consequências para o modelo quimiométrico da previsão quantitativa dos resultados. A vantagem é a simplicidade do restante do conjunto óptico, que garante confiabilidade, comprovada historicamente pela quantidade de equipamentos comerciais que usam esta configuração.

Os equipamentos FT-NIR baseados num interferômetro de Michelson são bastante confiáveis, mas dependem, também, da precisão do interferômetro, conjunto ainda muito difícil de construir na atual conjuntura de desenvolvimento da instrumentação analítica e da mecânica fina no Brasil. Os monocromadores do tipo opto-acústico já foram utilizados para a determinação de propriedades físico-químicas de combustíveis [14]. São dispositivos compactos, rápidos e não tem partes móveis, porém são caros, requerem uma interface eletrônica relativamente complexa e carecem da resolução dos equipamentos com monocromador de rede de difração, além de não permitirem, com um único cristal, a obtenção de um espectro em toda a região (800 – 2500 nm) do NIR [15].

Em função do exposto acima, optou-se neste trabalho por uma configuração diferente, com monocromador fixo e detector do tipo de arranjo linear de foto-resistores. Este sistema é muito semelhante aos conhecidos “Diode array” ou arranjos de foto-diodos de silício, comumente usados na faixa espectral do UV e visível, porém os foto-diodos são substituídos por foto-resistências de PbS (ou GaInAs) devido a que o foto-diodo de silício apresenta sensibilidade muito baixa para comprimentos de onda maiores que 1100 nm e os foto-resistores citados apresentam uma excelente resposta na faixa de 1000 a 2500 nm [16].

1.4. Aplicação da Espectrometria NIR em Derivados do Petróleo

O uso da espectroscopia NIR para a análise de derivados do petróleo tornou-se fundamental nas refinarias atuais, sobretudo pelo fato de ser uma técnica não destrutiva, rápida e de relativamente fácil interfaceamento com os processos petroquímicos [17]. Na figura 1.5 podem observar-se as diversas bandas de absorção que os principais grupos funcionais presentes nos hidrocarbonetos apresentam na faixa espectral do NIR [18, 19].

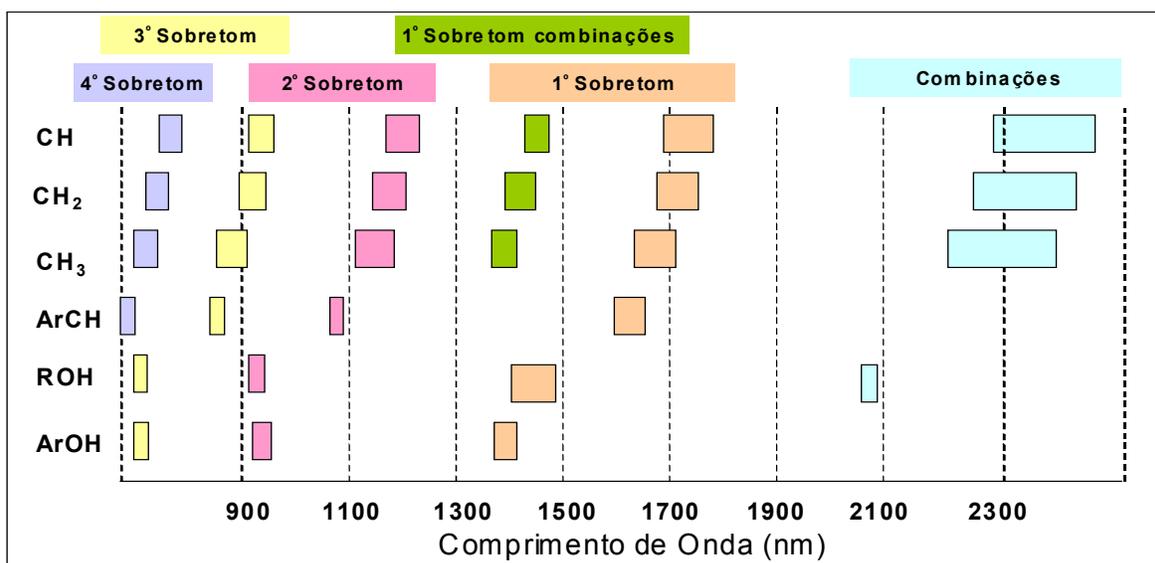


Figura 1.5 – Bandas de absorção dos hidrocarbonetos.

Já na primeira metade do século XX, foram publicadas, na literatura científica, a identificação das bandas de absorção dos grupos funcionais comumente encontrados no petróleo e seus derivados, tais como grupos metil, metileno, carbono-carbono, carbono-oxigênio, carbonil e carbono-hidrogênio aromático. A correlação das absorções no espectro NIR, produzidas pelos grupos funcionais mencionados, por meio de técnicas de calibração multivariada permite a determinação de diversas propriedades como o RON (Research Octane Number), MON (Motor Octane Number), RVP (Reid Vapour Pressure), índice de cetano, ponto de névoa, teor de MTBE (Metil tert-Butil Éter) e de etanol, número de bromo, teor de aromáticos, olefinas, etc. em produtos como gasolina, nafta de uso petroquímico, diesel e querosene de aviação. Os primeiros trabalhos relacionados ao estudo espectral de hidrocarbonetos na região do NIR foram

orientados à identificação de bandas de absorção das ligações C-H [20]. Em 1923 e 1924, J. W. Ellis identificou picos de absorção dos hidrocarbonetos em 2300, 1700, 1380, 1190, 1030, 900, 830 e 760 nm. Ellis publicou os espectros NIR de 40 líquidos orgânicos, incluindo benzeno, tolueno, pentano, hexano, heptano, octano e para-xileno [21, 22]. Trabalhos posteriores, principalmente, foram dedicados à publicação dos espectros NIR de diversos hidrocarbonetos puros. Cabe destacar o trabalho realizado por Lidded e Kasper em 1933, que fizeram uma interpretação rigorosa de 36 diferentes espectros NIR [23].

Outro trabalho pioneiro nesta área foi uma publicação de F. W. Rose, em 1938, descrevendo as curvas de absorção de 55 hidrocarbonetos puros com o propósito de determinar o número de grupos funcionais presentes numa molécula de estrutura desconhecida mas com peso molecular e razão C/H conhecidos [24]. Posteriormente, em 1947, D. L. Fry, R. E. Nusbaum e H. M. Randall publicaram um método utilizando a absorção no infravermelho para determinações de misturas de 4 ou 5 hidrocarbonetos, aplicando técnicas de regressão simples e a lei de Beer [25]. Nesse mesmo ano, J. J. Heigl, M. F. Bell e J. U. White descreveram em detalhe uma aplicação da espectroscopia no infravermelho para o análise de hidrocarbonetos [26]. O método consistia em realizar, primeiro, uma separação de uma mistura complexa de hidrocarbonetos em frações contendo entre 4 e 8 compostos por meio de uma coluna de destilação. O análise das frações era então realizado utilizando modelos de regressão simples dos dados espectrais.

A. Evans, R. R. Hibbard e A. S. Powell mostraram um método, em 1951, para determinar o número de grupos metil, metileno e ligações C-H aromáticas em combustíveis, usando a região espectral de 1100 a 1250 nm, correspondente ao segundo sobretom [27]. Num artigo publicado em 1968, A. S. Ahmedi descreveu a identificação e determinação de diferentes hidrocarbonetos aromáticos em gasolina usando como ferramentas a regressão multivariada e a lei de Beer [28]. Em 1989, J. J. Kelly, C. H. Barlow e T. M. Jinguji demonstraram a possibilidade da predição dos parâmetros RON, MON, RVP, API, número de bromo, teor de chumbo, enxofre, aromáticos, olefínicos e saturados em gasolina a partir dos espectros de absorção na faixa de 660 a 1215 nm, usando regressão linear

múltipla (MLR) e quadrados mínimos parciais (PLS) [29]. Kelly e J. B. Callis reportaram que as regiões espectrais de 700 a 1200 e de 1100 a 2500 contêm as informações necessárias para a estimação das principais classes de hidrocarbonetos que constituem a gasolina [30]. Ainda em 1989 S. J. Foulk e V. J. Catalano publicaram a aplicação, com sucesso, de um espectrofotômetro NIR com interfaceamento óptico com a linha de processo por meio de fibras ópticas para a determinação do número de octanas utilizando a técnica de calibração multivariada do tipo PLS, obtendo uma boa correlação com o método do motor (knock engine) [31]. Lambert et al. publicaram vários artigos e possuem patentes descrevendo a otimização de processos petroquímicos utilizando monitoramento em tempo real do espectro NIR desde 1987 [32-36].

O principal avanço, que possibilitou o ressurgimento da aplicação de analisadores NIR na indústria foi o desenvolvimento de computadores baratos de alta capacidade e velocidade para permitir um rápido processamento dos dados espectrais e o uso de técnicas sofisticadas de regressão multivariada que requerem grande quantidade de cálculos para a obtenção de resultados analíticos qualitativos e quantitativos [20]. Em consequência disto, a partir dos anos 90, o uso de espectrofotômetros NIR foi disseminando-se em diversas refinarias e plantas petroquímicas, com diversos tipos de equipamentos e arranjos para a determinação de diversos parâmetros de qualidade dos produtos derivados do petróleo, tanto em aplicações de processo como em aplicações de bancada [37].

1.5. Objetivos

O objetivo deste trabalho, inserido em um convênio de colaboração entre a Petrobrás e a Unicamp, é o desenvolvimento, construção, avaliação e verificação da viabilidade técnica de um espectrofotômetro NIR de bancada, visando a determinação de parâmetros de qualidade de combustíveis fósseis. O instrumento deve ser robusto, prescindindo de partes móveis críticas e apresentar desempenho equivalente aos equipamentos comerciais disponíveis, mas com redução significativa do custo e complexidade do projeto.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Desenvolvimento e Montagem do Protótipo

A premissa básica deste trabalho é a construção de um equipamento compacto, dedicado, sem partes móveis críticas no subconjunto óptico, com custo relativamente baixo e de alta confiabilidade. Desta forma, as diversas partes constituintes do protótipo construído, selecionadas para atingir os objetivos anteriores, são descritas a seguir. Ao longo do processo de desenvolvimento e otimização do protótipo foi utilizado um equipamento FT-NIR da marca Bomem, modelo MB 160, disponível no laboratório do Instituto de Química, como referência para a avaliação individual de parâmetros de desempenho do sistema (repetibilidade, linearidade, ruído e resolução) e também para o teste de desempenho global do protótipo.

2.1.1. Fonte de Radiação

A fonte de radiação infravermelha deve emitir um espectro contínuo, com boa intensidade na faixa do NIR (800 a 2500 nm). A fonte de radiação típica para as aplicações no NIR é uma lâmpada incandescente de filamento de tungstênio com um gás halogênio, geralmente iodo, no interior do bulbo, alimentada por corrente contínua com tensão estabilizada. A função do iodo é evitar a vaporização do tungstênio e posterior deposição no bulbo de vidro do tubo, produzindo escurecimento do bulbo de vidro com a consequente diminuição da intensidade da lâmpada e também de sua vida útil. Na figura 2.1 pode ver-se o espectro típico deste tipo de lâmpada [38].

É de suma importância que a fonte de radiação apresente uma intensidade de emissão estável ao longo da sua faixa de comprimento de onda de trabalho. Este requisito é essencial para os espectrofotômetros infravermelhos de feixe simples nos quais há a necessidade de armazenar espectros de referência (obtidos na ausência da amostra), que posteriormente serão utilizados juntamente com os espectros das amostras, para o cálculo da absorbância. Se houver variações significativas na intensidade da fonte entre o momento da leitura da

referência e a leitura da amostra, os resultados de absorvância obtidos terão um erro devido a estas variações e o desempenho do equipamento será degradado como um todo. Para evitar estas variações é importante que a fonte de alimentação elétrica da lâmpada incandescente seja dimensionada para o fornecimento de uma voltagem muito estável. Variações da ordem de 0,05 % da tensão de trabalho da lâmpada podem introduzir erros na medição de absorvância de até 4×10^{-4} .

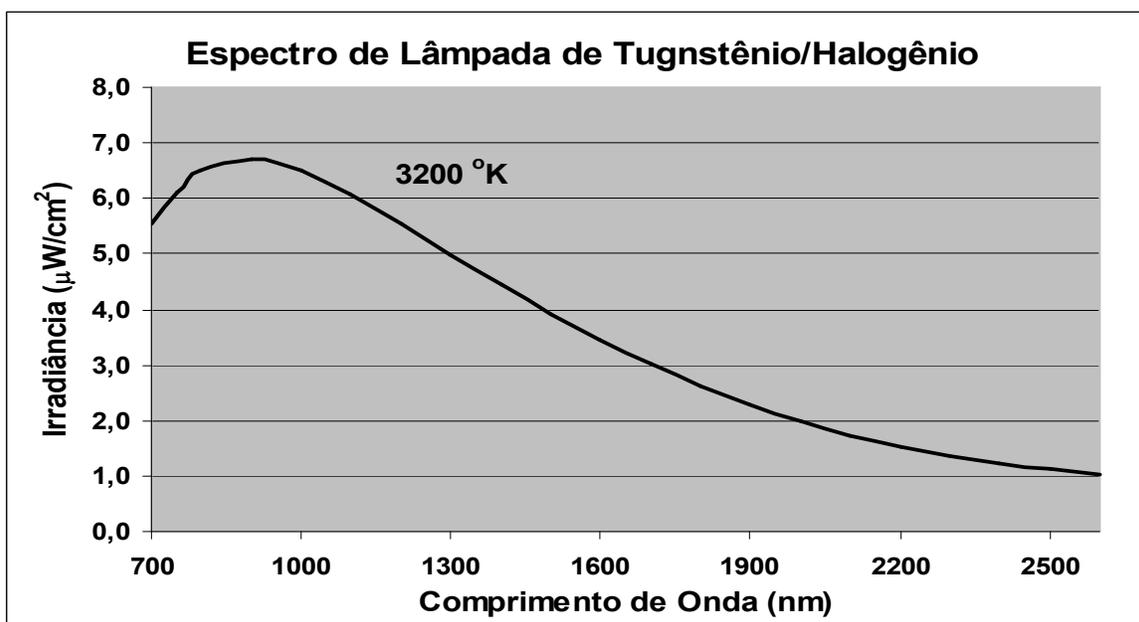


Figura 2.1 – Espectro típico de lâmpada de filamento de tungstênio / halogênio.

Dentre as muitas opções disponíveis no mercado, optou-se pelo mesmo modelo de lâmpada utilizada pelo espectrofotômetro FT-NIR da Bomem (Gilway Technical Lamp P/N L9404 – 12 V – 20 W), já que a lâmpada do equipamento existente no laboratório da Unicamp apresenta grande confiabilidade e vida útil, aliada a um custo baixo, se comparado ao restante do equipamento [39]. Esta lâmpada tem uma potência de 20 Watt e é alimentada por uma fonte de 12 volts de corrente contínua e 60 Watts de potência (marca LRI, modelo S-60-12). A lâmpada é fixada num soquete cerâmico e este é fixado num suporte de alumínio com ajustes para alinhamento óptico e distância focal. O suporte da lâmpada permite que o filamento da mesma seja colocado paralelo ou ortogonal à fenda. Após testes realizados nas duas posições, foi verificado que o filamento

posicionado ortogonalmente à fenda melhora a resolução dos picos do espectro, portanto foi adotada esta posição do filamento para os testes de desempenho do aparelho.

2.1.2. Lente Colimadora e Filtro de Silício

O feixe luminoso proveniente da lâmpada é colimado utilizando uma lente de vidro BK7 de 25 mm de diâmetro e 100 mm de distância focal. Para minimizar a radiação espúria e aberrações da lente na parte mais distante do eixo óptico, foi fixada uma abertura circular de 10 mm, limitando o diâmetro do feixe luminoso. Inicialmente o equipamento operou na faixa espectral de 2100 a 2500 nm, sendo utilizado um filtro de germânio junto à fenda do monocromador para evitar a interferência de ordens superiores na faixa espectral conforme detalhado no item 2.1.4.

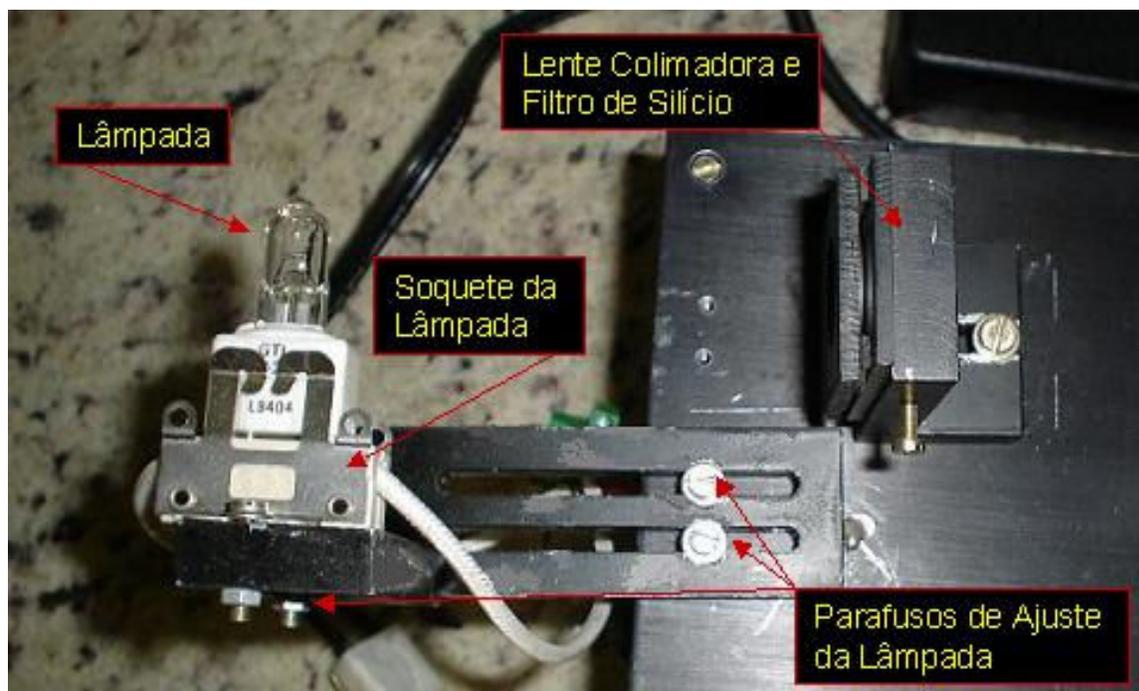


Figura 2.2 – Foto do subconjunto da lâmpada, lente colimadora e filtro de silício.

Posteriormente a faixa espectral de operação foi mudada para a região de 1600 a 2000 nm e o filtro de germânio foi substituído por um filtro de silício para permitir a passagem de radiação com comprimentos de onda inferiores a 1800

nm, conforme detalhado no item 2.3.2. A figura 2.2 mostra a disposição da lâmpada, lente colimadora e filtro de silício no protótipo construído.

2.1.3. Célula de Amostra

Inicialmente foi utilizada uma célula de fluxo da International Crystal Labs, construída com janelas de fluoreto de cálcio (CaF_2), com caminho óptico de 0,5 mm para a realização dos primeiros testes e ajustes ópticos do sistema [40]. Neste primeiro momento, a faixa espectral da medida estava situada entre 2000 e 2500 nm, obtendo-se um pico máximo de absorbância nas amostras de diesel em torno de 2310 nm.



Figura 2.3 – Foto da célula de caminho óptico variável de 0,05 a 5 mm de espessura de amostra.

Posteriormente esta célula foi substituída por outra do mesmo fabricante e com caminho óptico variável de 0,05 mm a 5 mm (figura 2.3), para poder explorar a faixa espectral situada entre 1500 e 2000 nm, já que a absorbância máxima do diesel nesta região é, aproximadamente, 4 vezes menor que a da faixa inicial, sendo necessária uma espessura maior da amostra para obter absorbâncias máximas da ordem de 0,7 e assim otimizar a relação sinal / ruído do equipamento.

A célula é apoiada num suporte de alumínio para facilitar sua retirada para lavagem e troca das amostras. Todos os testes e ensaios foram realizados com troca manual das amostras, utilizando-se uma seringa de vidro com êmbolo de Teflon de 5 ml de volume. A cada troca de amostra, a célula era esvaziada da amostra anterior, para minimizar a contaminação entre amostras, e depois era lavada com pelo menos três vezes o volume interno da mesma com a nova amostra.

2.1.4. Lente de Focalização e Fenda do Monocromador

Foi utilizada uma lente de vidro BK7 de 25 mm de diâmetro e 100 mm de distância focal, para focalizar a radiação colimada proveniente da célula de amostras na fenda da câmara do conjunto dispersivo. A fenda, de 100 μm de largura e 4 mm de altura, foi confeccionada por eletro-erosão em lâmina de aço inoxidável.

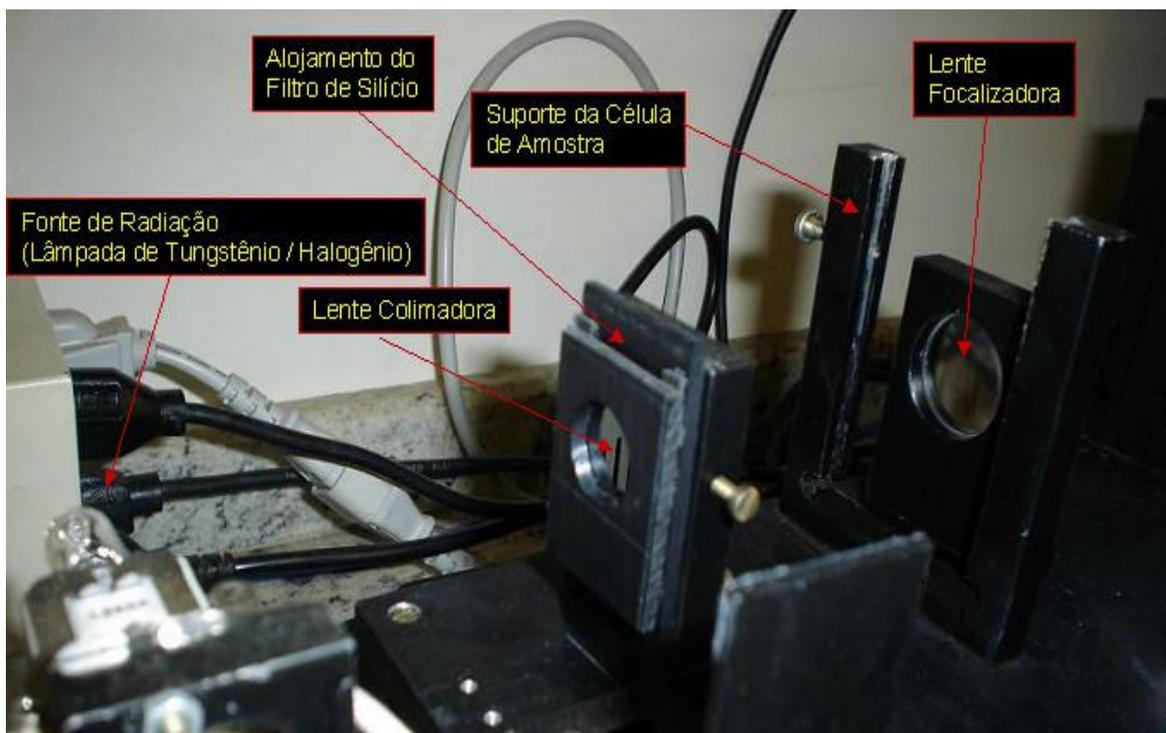


Figura 2.4 – Foto do banco óptico (Fonte de radiação, colimador e focalizador).

Na parte posterior da fenda existe um alojamento para filtro de germânio de 5 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. O filtro de germânio bloqueia a radiação com

comprimento de onda inferior a 1800 nm. Este filtro serve para eliminar a radiação infravermelha espúria na faixa de 1000 a 1250 nm, cuja segunda ordem de difração coincidiria com a região de interesse (2000 a 2500 nm). Posteriormente, ao explorar a região do NIR entre 1500 e 2000 nm, este filtro foi substituído por um filtro de silício, instalado no suporte da lente colimadora, para permitir a passagem de radiação com comprimento de onda inferior a 1800 nm, como descrito no item 2.3.2. A figura 2.4 mostra o arranjo óptico associado à fonte de radiação, compartimento da célula de amostra e lentes colimadora e focalizadora.

2.1.5. Espelho Colimador

Um espelho esférico côncavo de 35 mm de diâmetro e 80 mm de distância focal foi utilizado para colimar o feixe de radiação infravermelha proveniente da fenda e direcioná-lo ao centro da rede de difração. Este espelho é fixado num suporte de alumínio anodizado que possui um parafuso na base para fixação e parafusos de regulagem, na parte posterior do suporte, para o ajuste fino do foco e centralização do feixe infravermelho na rede de difração.

2.1.6. Rede de Difração

A escolha da rede de difração é crítica para o desenho do restante do subconjunto óptico e depende da aplicação e do propósito do equipamento. De trabalhos anteriores foi possível identificar uma faixa do espectro NIR (de 1500 a 2500 nm) que contém as informações necessárias para a quantificação dos parâmetros de qualidade do diesel, notadamente o índice de cetano e a curva de destilação. Em virtude desta informação foi escolhida uma rede de difração de 25 x 25 mm com 300 ranhuras por mm, otimizada para a região espectral em torno de 2000 nm (blaze) e com dispersão angular de 3,18 nm/mr (Optometrics Corporation) [41].

A radiação colimada pelo espelho colimador é dispersada nesta rede de difração, onde cada comprimento de onda da radiação incidente terá um determinado ângulo de difração, conforme mostrado na figura 2.5.

De acordo com a equação geral das redes de difração (equação 2.1):

$$n\lambda = d(\sin i + \sin i') \quad (2.1)$$

Onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda dispersado, d é o espaçamento das ranhuras da rede de difração, i é o ângulo de incidência do feixe policromático e i' é o ângulo de reflexão da luz monocromática de comprimento de onda λ . Na figura 2.5 pode-se ver, de forma gráfica, a equação descrita. Cabe salientar que, para a ordem de difração zero, a rede se comporta como um espelho.

Uma desvantagem da rede de difração é que existe uma sobreposição das ordens superiores de difração, assim a radiação dispersa de um comprimento de onda de 1800 nm, por exemplo, será sobreposta pela dispersão de segunda ordem da radiação de 900 nm e pela dispersão de terceira ordem de 600 nm.

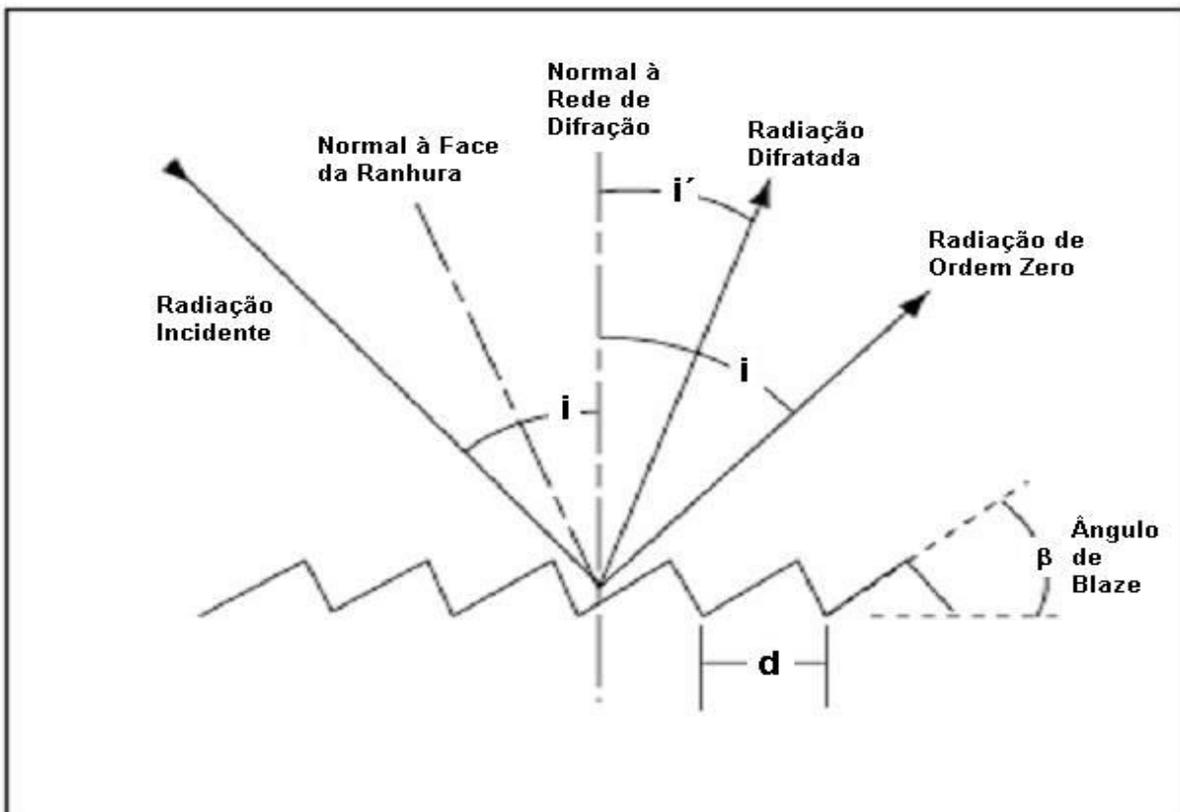


Figura 2.5 – Diagrama da rede de difração.

Esta sobreposição é uma das fontes de luz espúria que degradam a qualidade do espectro gerado pelo monocromador. Para minimizar este problema

são utilizados filtros espectrais “passa altos”, que só transmitem radiação com comprimentos de onda superiores a um determinado valor (específico do filtro) denominado comprimento de onda de corte. No exemplo acima pode-se empregar um filtro de silício, que somente transmite radiação com comprimento de onda superior a 1000 nm e, assim as sobreposições de ordens superiores (900 nm, 600 nm, 450 nm etc.) serão absorvidas pelo filtro, passando somente a radiação de interesse.

2.1.7. Espelho de Focalização

Após a escolha da rede de difração é necessário calcular a distância focal para dimensionar o espelho de focalização dos raios difratados pela rede de difração, cuja imagem dos focos de cada comprimento de onda é projetada no plano do detector de PbS.

Testes realizados com amostras de diesel num espectrofotômetro FT-NIR, mostraram a existência de duas faixas do espectro com picos de absorbância de razoável intensidade: 2000 a 2500 nm e 1500 a 2000 nm, sendo a primeira a de maior absorbância. Em função destes testes e de informações obtidas de trabalhos anteriores, foi determinado que a leitura de uma faixa espectral de 500 nm de largura, conforme as faixas acima, contém as informações necessárias aos objetivos deste trabalho.

Como a dispersão angular da rede de difração é de 3,18 nm/mr, o ângulo de dispersão (α_d) correspondente a uma faixa de 500 nm será de 157,2 mr ou 9,0°. Como a largura da área sensível do detector (W_d) é de 12,5 mm, pode-se calcular a distância focal da seguinte equação:

$$Df = (W_d / 2) / \text{sen} (\alpha_d / 2) = 79,7 \text{ mm} \quad (2.2)$$

Pelos cálculos efetuados foi escolhido um espelho de focalização com distância focal de 80 mm. Portanto, um espelho igual foi empregado para a colimação do feixe policromático proveniente da câmara da amostra, ficando o sistema óptico dispersivo com uma configuração do tipo Czerny-Turner, conforme mostrado na figura 2.6.

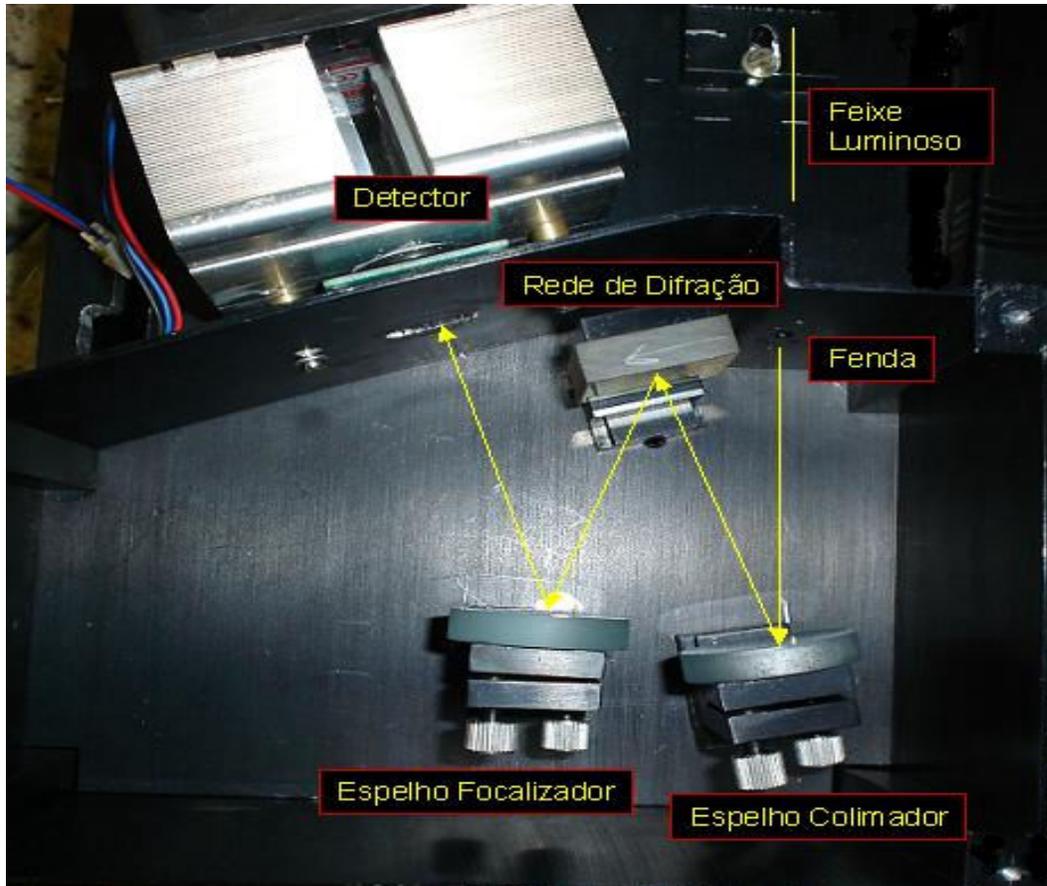


Figura 2.6 – Foto do sistema dispersivo tipo Czerny – Turner empregado no protótipo de espectrofotômetro NIR construído.

2.1.8. Detector de Radiação no Infravermelho Próximo

O detector do sistema é um arranjo de 256 foto-resistores de PbS dispostos linearmente, com elementos de 2,5 mm de altura por 50 μm de largura, resultando em uma largura total do arranjo igual a 12,5 mm. O sensor é produzido pela SensArray Infrared, uma divisão da Agiltron Inc [42]. O arranjo de foto-resistores faz parte de um circuito híbrido que conta com dispositivos microeletrônicos analógicos e digitais com interface para computador do tipo USB. O detector também possui um sistema de resfriamento tipo Peltier para manter a temperatura estabilizada em torno de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. O sulfeto de chumbo é um material semiconductor cuja resistividade diminui acentuadamente quando recebe radiação com comprimentos de onda entre 400 e 3000 nm e, por esta característica, é amplamente utilizado como elemento sensor nos detectores NIR. Outra

característica importante é que ao ser operado em baixas temperaturas (tipicamente entre -5 e -30 °C) a sua sensibilidade é aumentada e o ruído do dispositivo diminui drasticamente. Assim, para sensores de PbS, a potência mínima detectável (Noise Equivalent Power – NEP), em comprimentos de onda próximos a 2000 nm, é de $6 \times 10^{-12} \text{ W Hz}^{-1/2}$ a 25 °C e cai para $2 \times 10^{-12} \text{ W Hz}^{-1/2}$ a -30 °C, ou seja que o dispositivo torna-se 3 vezes mais sensível quando operado a essa baixa temperatura [43]. Na figura 2.7 pode-se observar as curvas de detectividade do PbS e de alguns outros sensores que são utilizados na região do NIR [38].

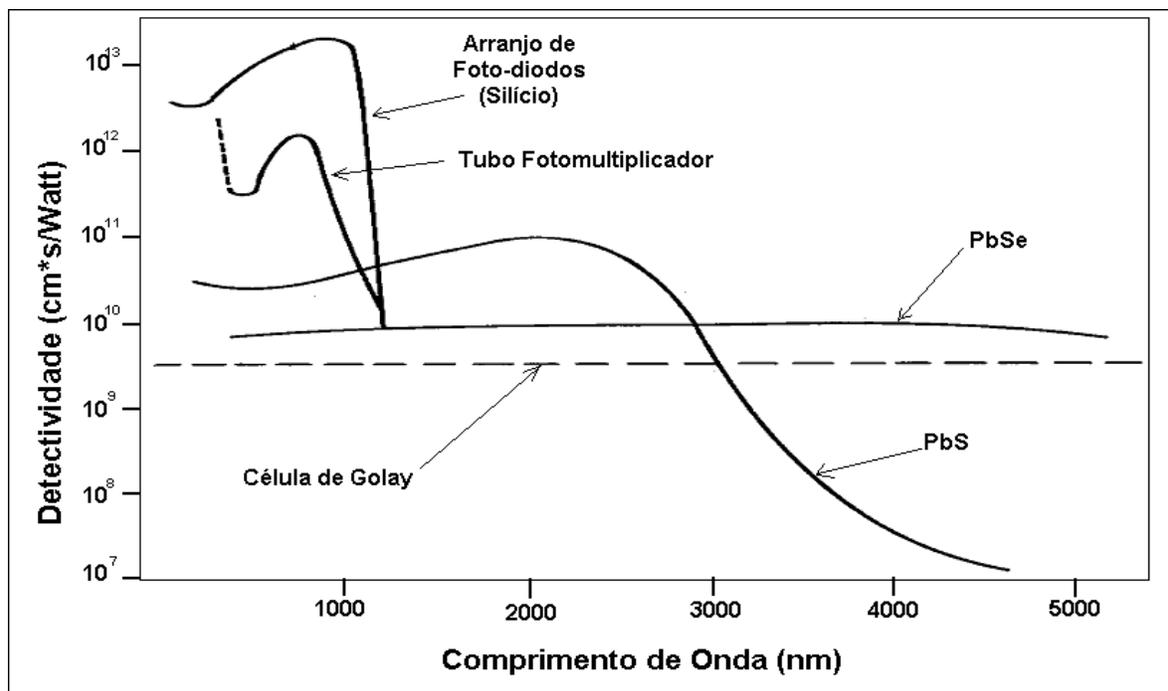


Figura 2.7 – Detectividade de sensores NIR a temperatura ambiente.

O funcionamento do arranjo de sensores de PbS está esquematizado na figura 2.8. Cada um dos 256 fotoresistores (pixels) de PbS é conectado a uma fonte de potencial estabilizado (V_{bias}) gerando uma corrente que é coletada por um capacitor de integração. Mesmo na ausência de radiação incidente nos sensores, uma corrente apreciável circula pelos mesmos. Esta corrente, denominada corrente de escuro, apresenta pequenas diferenças para cada um dos sensores, sendo necessário efetuar uma correção individual para equalizar a resposta de cada um deles. Esta operação é efetuada pelo circuito controlador do detector,

que mede a corrente de escuro de cada sensor, armazena os 256 valores resultantes na memória do sistema e subtrai os valores da corrente de escuro para cada um dos sensores (correção de offset), de tal maneira que o circuito de medição de cada sensor (circuito de “sample & hold”) mede apenas a corrente resultante da radiação que incide nos elementos de PbS aumentando, assim, a faixa dinâmica de trabalho do detector. Os sinais medidos simultaneamente pelos circuitos de “sample & hold” são enviados a um circuito multiplexador que envia os sinais analógicos de cada foto-sensor serialmente para um circuito de conversão analógico-digital (A/D) com 12 bits de resolução que digitaliza os sinais e os envia para o computador que controla o sistema [44].

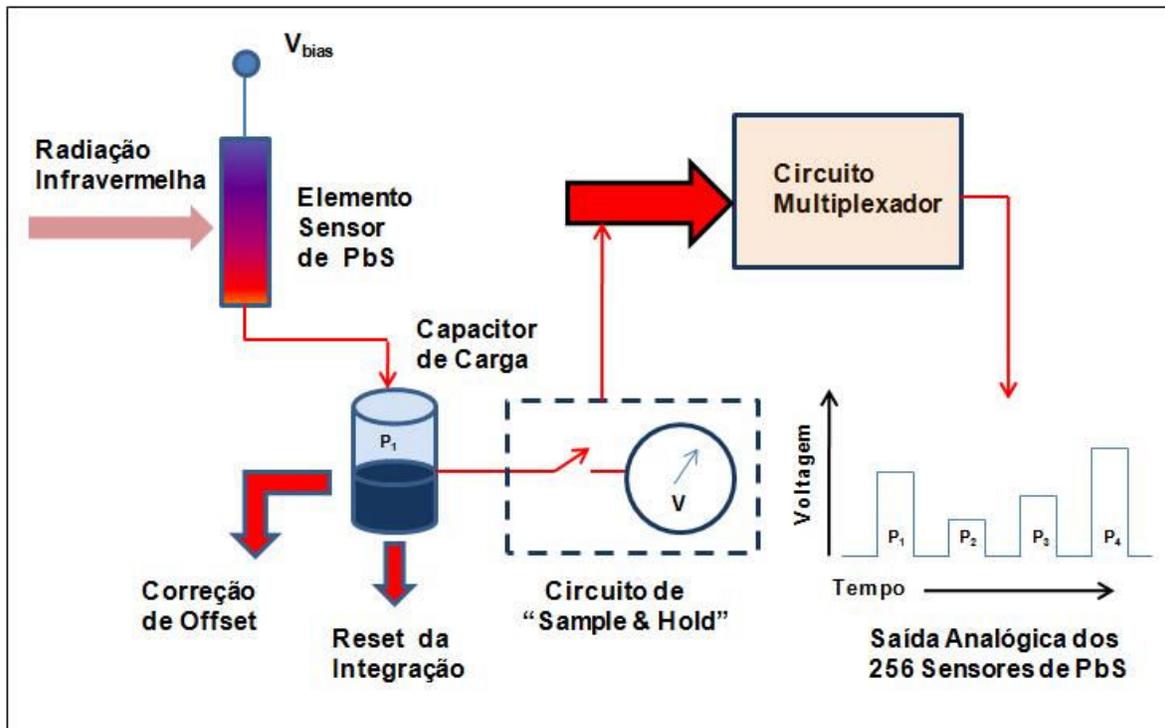


Figura 2.8 – Diagrama do funcionamento do arranjo de sensores de PbS.

O sistema é fornecido com um software para controle e operação do dispositivo, permitindo realizar a calibração da corrente de escuro de cada foto-resistor, escolher o tempo de integração e o número de leituras (scans) da intensidade luminosa incidente em cada foto-resistor. A média das leituras pode ser guardada em arquivos de formato padrão de planilha de cálculo para posterior processamento e obtenção dos espectros de absorvância das amostras.

Inicialmente o detector apresentou um desempenho insuficiente, devido ao superaquecimento do termostato Peltier por causa do pequeno dissipador de calor original do dispositivo. Para solucionar este problema foi adaptado um dissipador com ventoinha de resfriamento do tipo utilizado para resfriamento de micro-processadores Pentium III.

2.1.9. Montagem do Protótipo

O conjunto das peças descritas anteriormente foi montado num suporte de alumínio anodizado de cor preta construído localmente. O ajuste das lentes, dos espelhos e do monocromador foi realizado sem a instalação dos filtros para facilitar a focalização das lentes e espelhos com a presença da luz visível. Posteriormente foram instalados os filtros e os ajustes finais foram realizados utilizando clorofórmio na célula de amostras, já que esta substância apresenta um pico de alta absorbância em 2370 nm, que serve de referência [45]. Na figura 2.9 observa-se o diagrama esquemático do protótipo inicialmente construído, operando na faixa de 2100 a 2500 nm.

2.2. Testes de Funcionamento

Após a construção do protótipo foram realizados vários testes para a verificação do funcionamento e desempenho do equipamento, a fim de realizar a sua otimização e eventuais alterações no projeto original que se mostraram necessárias. Inicialmente foi investigada a configuração de trabalho ótima do sensor de PbS usando-se o programa SenScan, fornecido pelo fabricante do sensor. Este programa permite configurar dois parâmetros para a obtenção da média do sinal de cada elemento do foto-sensor. O primeiro parâmetro é o número de varreduras que o circuito eletrônico do sensor (hardware) pode acumular. Este número pode ser 1, 2 ou 4 varreduras. O segundo parâmetro é o número de varreduras que o programa do sensor (software) pode acumular na memória do sistema. Este segundo parâmetro deve ser um número entre 1 e 1000. Após uma série de testes, chegou-se aos seguintes parâmetros de operação:

Tempo de integração:	3,2 ms
Número de varreduras:	4 (hardware) x 100 (software)
Capacitância de integração:	10 pF
Potencial de offset:	0,5 V

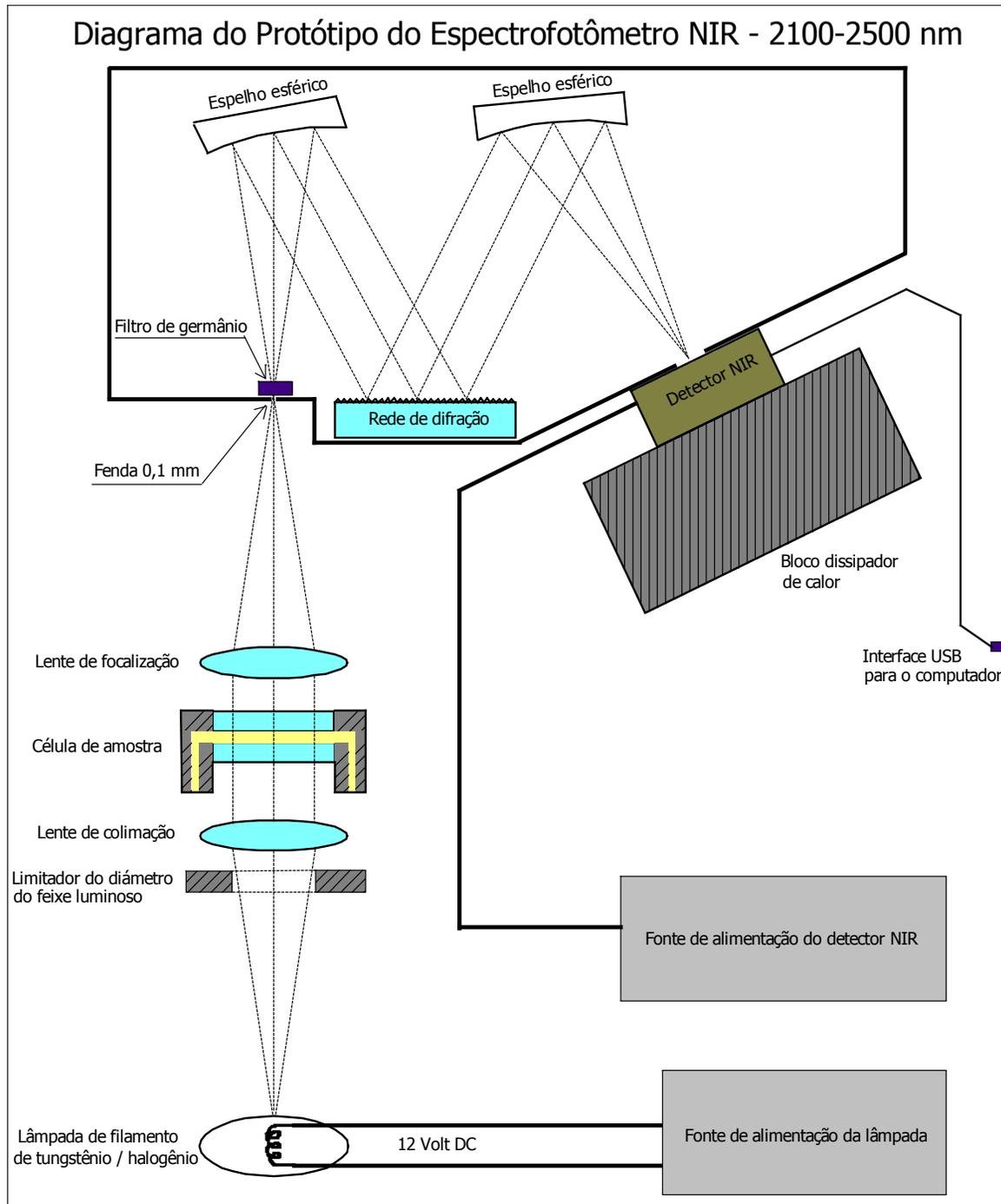


Figura 2.9 – Diagrama esquemático do protótipo do espectrofotômetro NIR construído inicialmente operando na faixa de 2100 a 2500 nm.

O número de varreduras por hardware foi fixado em 4, já que esta média é efetuada com velocidade muito maior que a média efetuada por software. Assim nos ensaios posteriores realizados no protótipo só foi mudado o número de varreduras por software.

2.3. Modificações Efetuadas no Protótipo

Após a montagem do protótipo e testes iniciais de desempenho, foram detectadas algumas deficiências do equipamento. Para solucionar estas deficiências foram efetuadas modificações na configuração do espectrofotômetro para dar continuidade ao processo de desenvolvimento e otimização do aparelho.

2.3.1. Otimização do Sistema de Controle de Temperatura do Sensor de PbS

Ao efetuar os primeiros testes de repetibilidade do protótipo foi constatada a falta de estabilidade do sinal do sensor e este problema foi atribuído à deficiência do controle térmico do sensor de PbS. Os detectores avaliados possuem um controle de temperatura do tipo Peltier, que mantém os fotoresistores de PbS numa temperatura de -10°C . O controle eletrônico original é do tipo On-Off, e o chaveamento de corrente do elemento Peltier produz oscilações na temperatura do sensor que reduzem a estabilidade térmica dos elementos sensores. Para eliminar este problema foi efetuada uma modificação do sistema de controle de temperatura do sensor e foi instalado um controlador de temperatura externo tipo PID (controle proporcional, integrador e derivativo), fabricado pela Wavelength Electronics Inc., modelo WTC3293 [46]. Na figura 2.11 observa-se o diagrama de conexões entre o soquete do circuito integrado do sensor (pinos 2, 3, 26 e 27) e a placa do controlador de temperatura externo WTC3293. Antes de realizar as conexões descritas foi necessário cortar as trilhas do circuito impresso que conectavam os pinos mencionados ao controlador de temperatura original do sensor de forma a desligar o circuito de controle interno. Para realizar a configuração do controlador de temperatura é necessário determinar o tipo e valor do sensor de temperatura embutido no circuito integrado do sensor de PbS. Informações obtidas do fabricante do sensor de PbS indicaram

que o valor do sensor era de 10 KOhm a 25 °C. Para conhecer o tipo de sensor e o valor do coeficiente de variação da temperatura (Beta), a resistência do sensor foi medida a temperatura ambiente (22 °C) e em uma estufa a 35 °C. Estes valores foram comparados com tabelas de termistores, verificando-se que o sensor de temperatura é um termistor cuja resistência varia inversamente proporcional à temperatura (NTC) e que apresenta um coeficiente $Beta_{(0-50\text{ }^{\circ}\text{C})}$ igual a 3890 (curva J) [47].

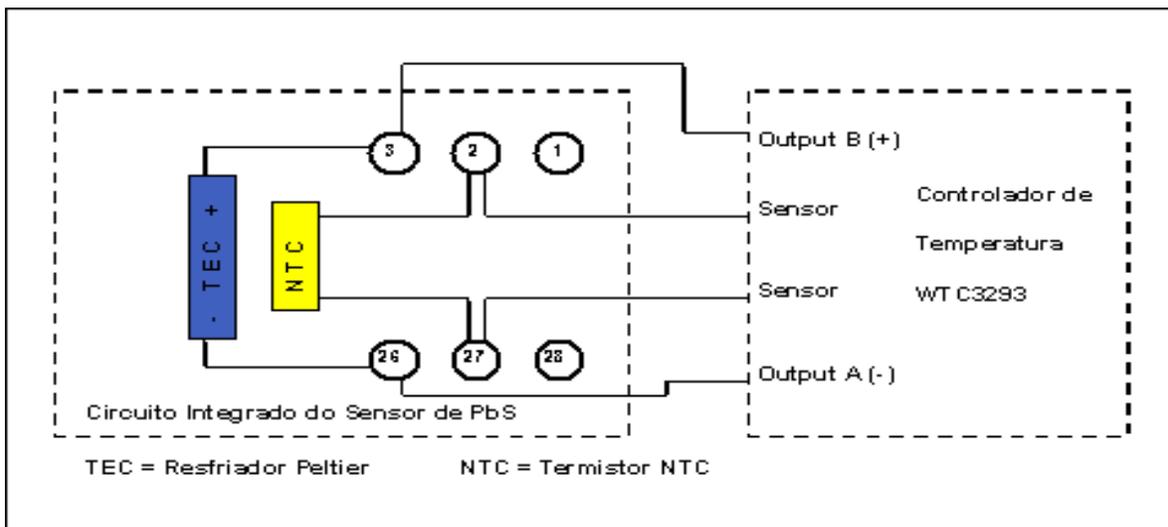


Figura 2.10 – Diagrama da modificação realizada no circuito do controlador de temperatura do sensor para inclusão do controlador PID externo.

2.3.2. Configuração do Protótipo para a Região Espectral de 1600 a 2000 nm

Após uma série de testes e avaliação do desempenho do protótipo na região das combinações (2100 a 2500 nm), o aparelho foi configurado para explorar a região do primeiro sobretom (1600 a 2000 nm). Para isto o filtro de germânio foi retirado e um filtro de silício, de 25 mm de diâmetro, foi instalado na frente da lente colimadora para bloquear a radiação com comprimentos de onda inferiores a 1000 nm, e assim evitar interferências provenientes da difração de ordens superiores na rede de difração e também impedir que a radiação visível aqueça a amostra, já que variações superiores a 0,2 °C podem afetar os resultados [48]. A configuração geométrica do conjunto óptico do monocromador foi alterada para a nova faixa espectral sem mudanças nos seus componentes.

O protótipo final avaliado neste trabalho pode ser visto na figura 2.12 e seu diagrama esquemático é mostrado na figura 2.11.

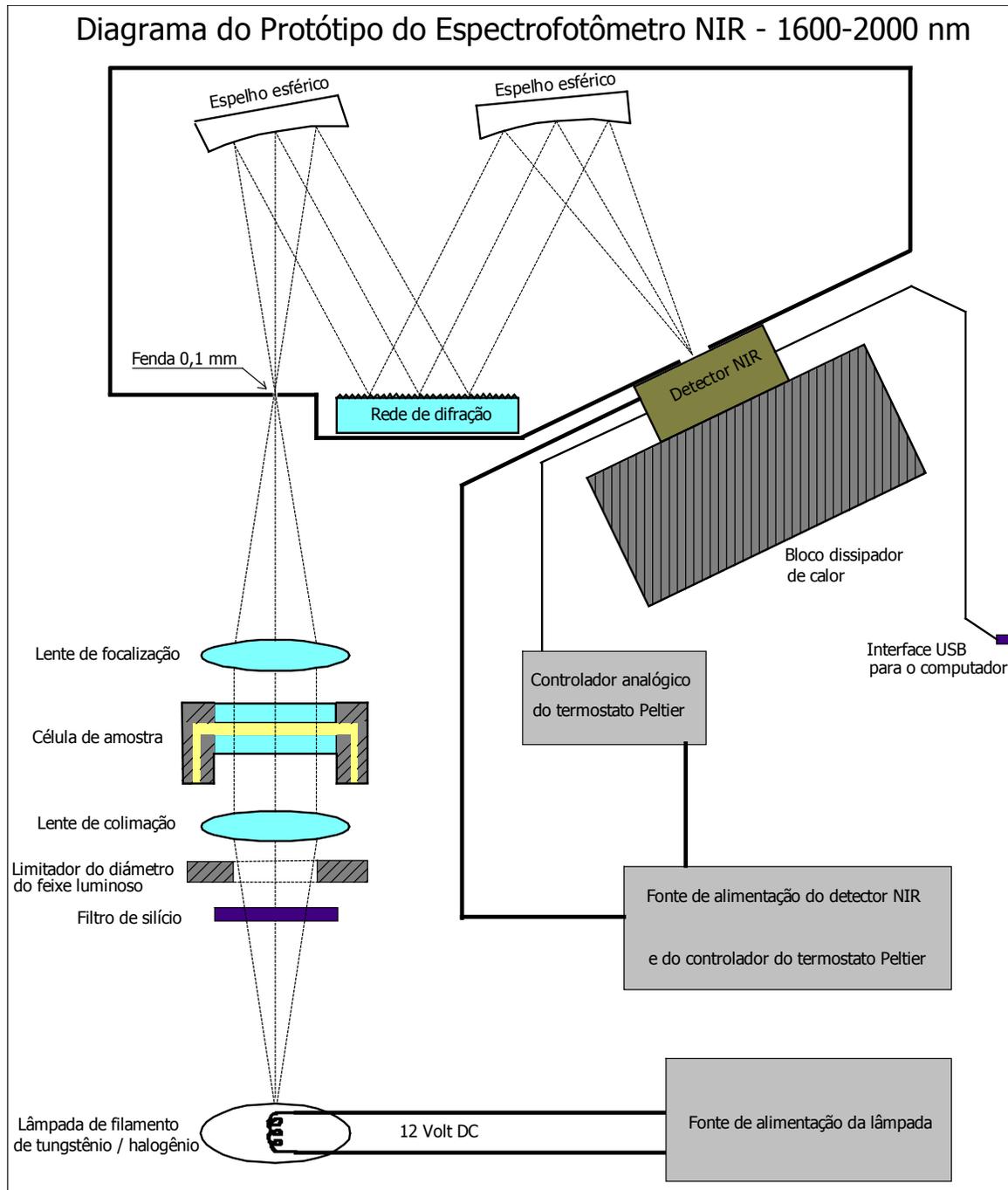


Figura 2.11 – Diagrama esquemático da versão final do protótipo do espectrofotômetro NIR operando na faixa de 1600 a 2000 nm.

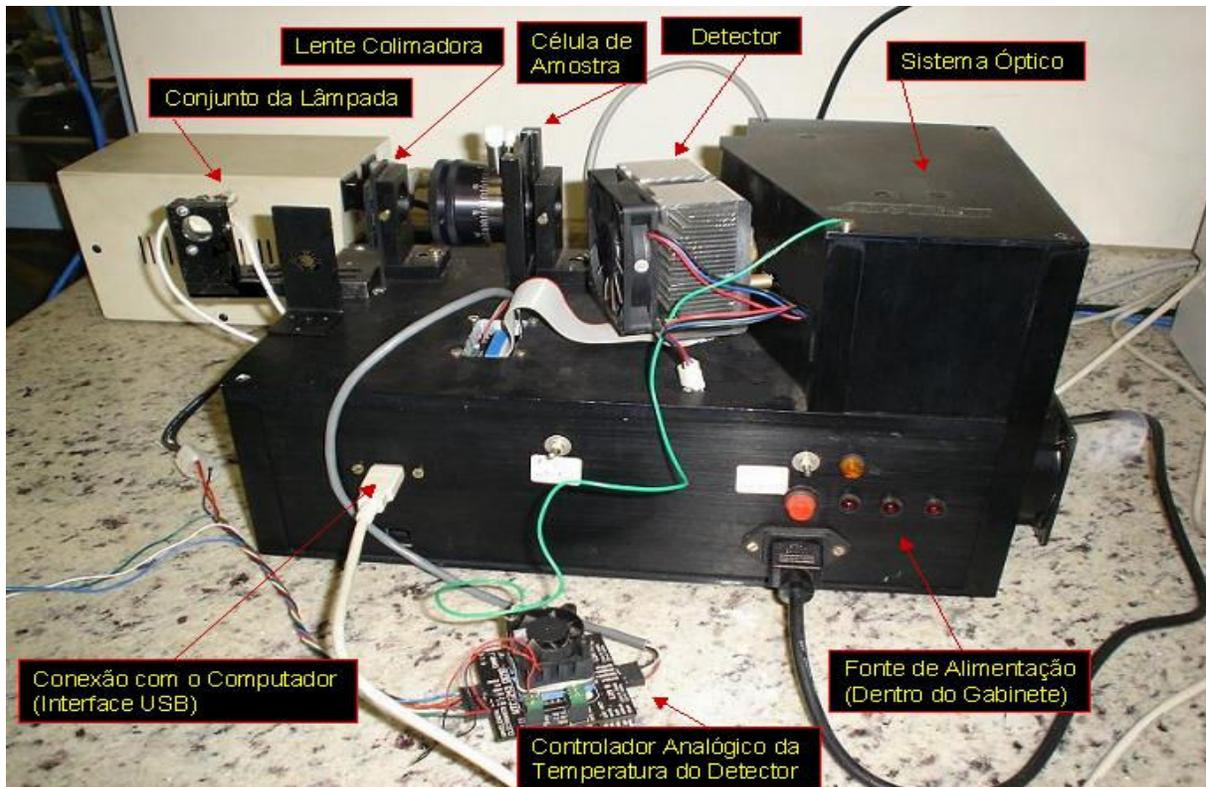


Figura 2.12 – Fotografia do protótipo completo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Otimização do Protótipo

Ao término da montagem do protótipo foi conduzida uma série de testes para verificar o desempenho básico do espectrofotômetro (linearidade, resolução, ruído e repetibilidade) e introduzir eventuais modificações para otimizar o equipamento.

3.1.1. Testes com Clorofórmio

Como já mencionado, o clorofórmio apresenta um intenso pico de absorbância em 2370 nm e por este motivo foi utilizado para efetuar o ajuste fino do sistema óptico (focalização das lentes e espelhos e ajuste no posicionamento da rede de difração) e avaliação da resolução do protótipo.

Testes realizados com óleos de silicone, que apresenta picos de absorbância em vários comprimentos de onda na faixa de 2100 a 2500 nm, foram comparados com medições dos mesmos óleos no equipamento FT-NIR. Do cálculo resultante, foi determinado que a faixa de leitura do arranjo de 256 sensores do detector do protótipo corresponde a 400 nm, tendo-se uma resolução do sensor de aproximadamente 1,56 nm por pixel. No entanto, a resolução óptica como um todo depende de outros fatores, como largura da fenda, precisão da focalização das lentes e espelhos do sistema óptico e, também, do formato e tamanho do filamento da fonte luminosa [38, 49].

Para determinar a resolução aproximada do protótipo foi efetuado um teste comparativo com o equipamento FT-NIR, obtendo-se em ambos equipamentos o espectro do clorofórmio na região de 2150 a 2500 nm. A largura a meia altura do pico de absorção em 2370 nm, foi de 12 nm para o FT-NIR e de 18 nm para o protótipo. Esta medida dá uma idéia aproximada da resolução efetiva do equipamento.

Pode-se notar que a resolução efetiva é muito menor que a resolução máxima permitida pelo detector. No entanto, considerando que as larguras dos picos do espectro do diesel, na faixa em questão, são muito maiores que os

citados 18 nm obtidos para o clorofórmio, pode-se concluir que a resolução do protótipo é condizente com o uso deste para obtenção de espectros NIR de óleo diesel e hidrocarbonetos em geral.

3.1.2. Testes de Linearidade

Foram preparadas soluções de CCl_4 (tetracloreto de carbono) e HCCl_3 (clorofórmio) contendo 25%, 50%, 75% e 100% deste último para determinar a linearidade da resposta de absorvância do aparelho (figura 3.1). A linearidade obtida, com $R^2 > 0,99$, foi satisfatória para o início dos testes de otimização do aparelho (figura 3.2). Um novo teste de linearidade foi realizado ao final do processo de otimização do equipamento para avaliar o impacto das melhorias introduzidas na linearidade do sistema.

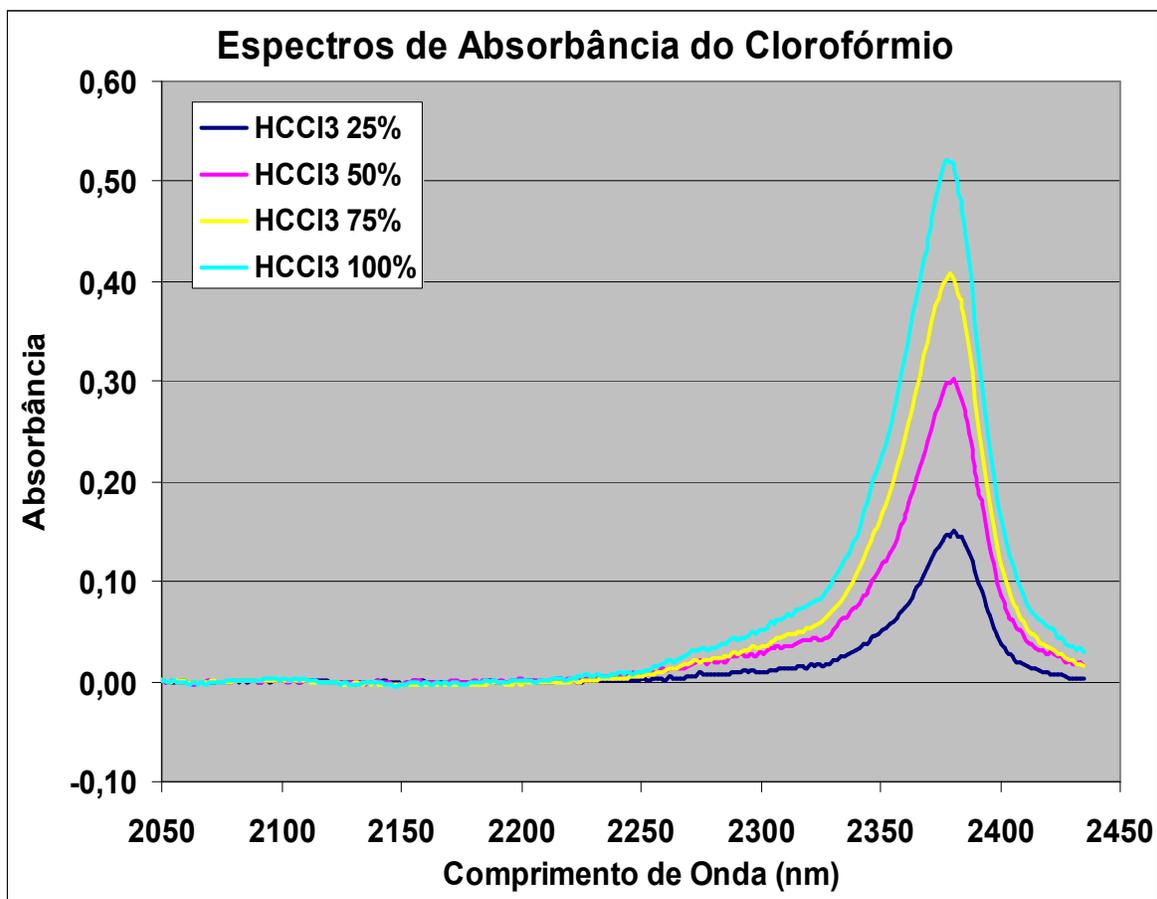


Figura 3.1 – Espectros de soluções de clorofórmio em tetracloreto de carbono.

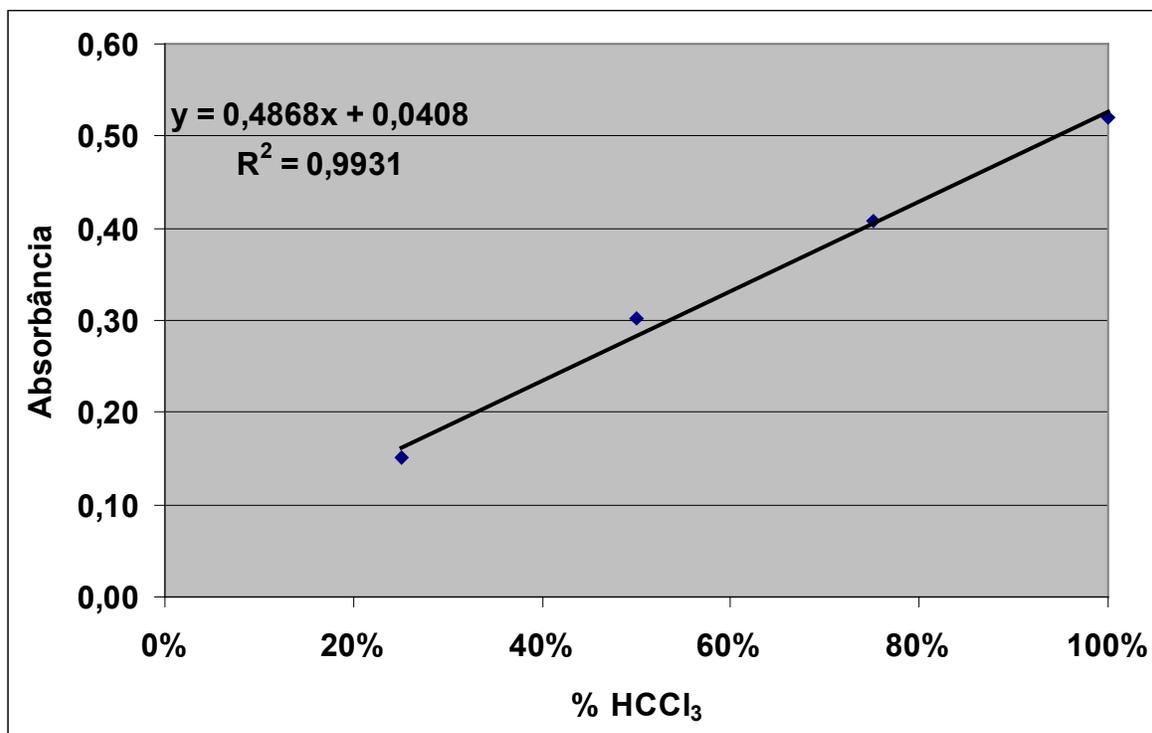


Figura 3.2 – Gráfico de linearidade do protótipo para as soluções da figura 3.1.

Um novo teste de linearidade foi realizado ao final do processo de otimização do equipamento para avaliar o impacto das melhorias introduzidas na linearidade do sistema.

3.1.3. Teste de Estabilidade do Sinal de Referência

Foram realizados testes de estabilidade da leitura do sinal de referência (célula sem amostra), para verificar a estabilidade da fonte luminosa e do detector ao longo do tempo. O aparelho foi ligado e após 3 horas para estabilização, foram realizadas leituras do sinal de referência a cada 10 minutos. A primeira leitura foi definida como referência e foram calculadas as absorbâncias das leituras posteriores, cujo gráfico comparativo pode ser visto na figura 3.3, verificando-se uma diferença máxima na absorbância, pico a pico, de $8 \cdot 10^{-3}$. Esta diferença, relativamente alta, indica que deve ser efetuada uma leitura do sinal de referência prévio à leitura da amostra, de maneira a corrigir as flutuações observadas.

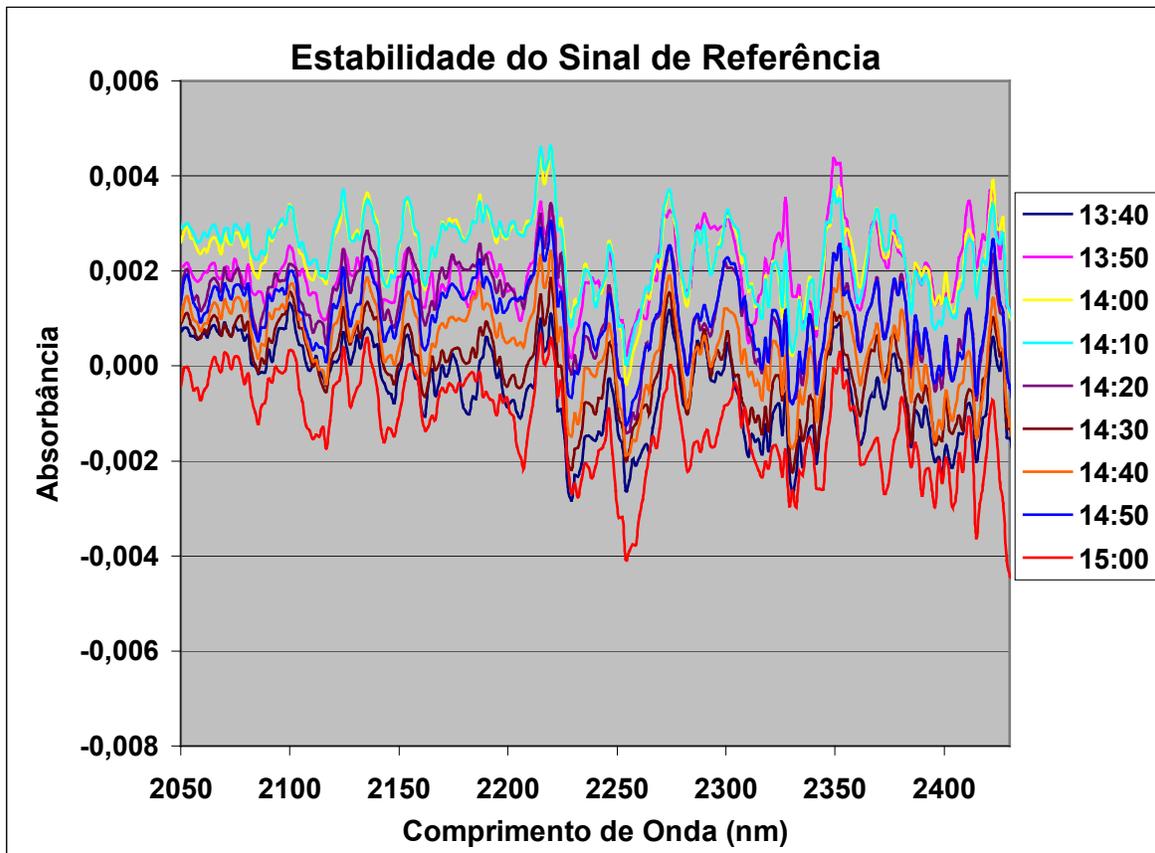


Figura 3.3 – Sequência de espectros obtidos com a célula de amostra vazia.

3.1.4. Teste de Estabilidade da Corrente de Escuro

Os detectores fotométricos baseados em resistores de PbS apresentam uma corrente espúria mesmo na ausência de radiação. Esta corrente gera um sinal de escuro convertido em uma diferença de potencial registrada pela eletrônica associada ao detector. Este sinal de escuro é muito dependente da temperatura pois sua origem é atribuída à corrente gerada por elétrons termicamente deslocados. Para verificar as variações deste sinal ao longo do tempo foram realizadas medições da corrente de escuro com a lâmpada desligada e a fenda bloqueada. O aparelho foi ligado e após 3 horas para estabilização, foram realizadas leituras da corrente de escuro do detector a cada 10 minutos, verificando-se um deslocamento sistemático (drift) de aproximadamente 60 mV no intervalo de duas horas, conforme se observa na figura 3.4.

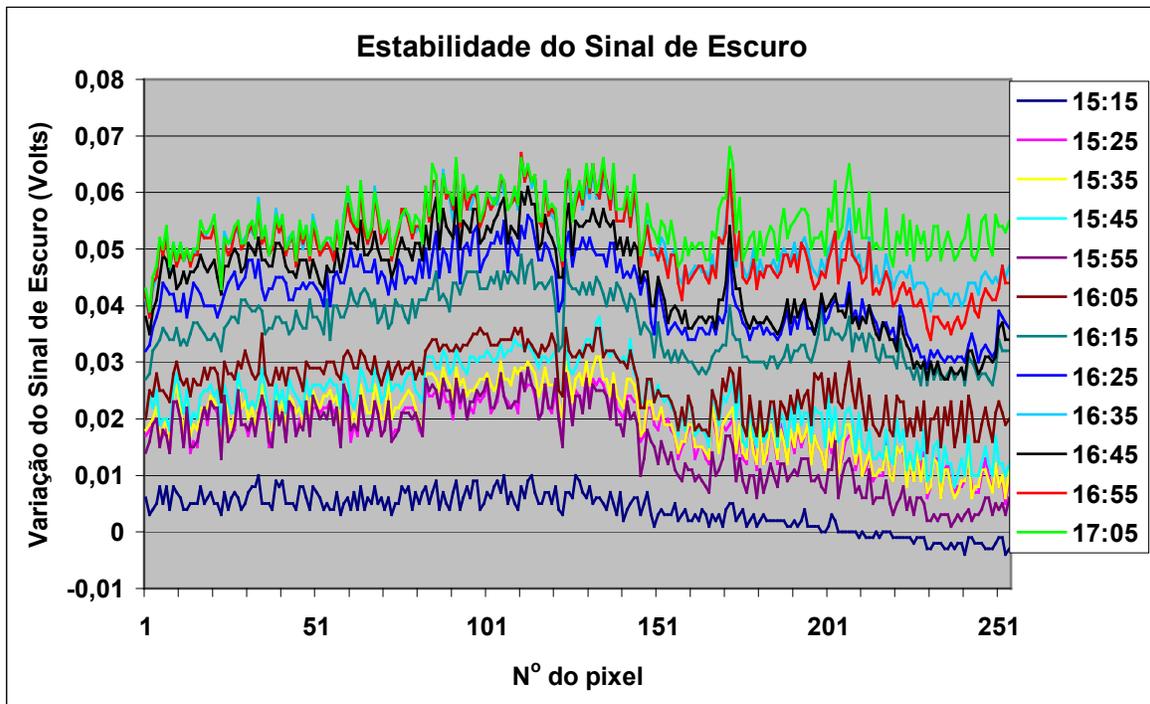


Figura 3.4 – Leituras sequenciais do sinal de escuro produzido pelo arranjo do sensor de PbS empregado no protótipo construído.

3.1.5. Conclusões Preliminares

Os testes preliminares do protótipo indicaram um desempenho aceitável, especialmente no que diz respeito à linearidade do sistema. As variações relativas dos espectros dos sinais de referência e dos sinais de escuro indicaram a necessidade de correção destes valores para cada leitura da amostra. Isto torna a operação do equipamento mais lenta e, conseqüentemente, a obtenção dos espectros de absorbância, mas, por outro lado, contribui para melhorar a repetibilidade dos espectros e da relação sinal / ruído.

3.1.6. Testes com Óleo Diesel

Após os primeiros testes com clorofórmio para verificar a linearidade do sistema e a estabilidade do fotosensor, foram efetuados diversos testes com gasolina e óleo diesel. Nestes casos foram avaliados dois tipos de detectores compostos de 256 elementos foto-resistores de PbS, que possuem características semelhantes, mas provêm de fabricantes diferentes:

1 – Detector Calsensor

2 – Detector SensArray Infrared

O primeiro detector apresentou uma severa variação negativa da corrente de escuro, numa determinada região do espectro, impedindo a obtenção de dados minimamente reproduzíveis e, por esse motivo, foi devolvido ao fabricante para efetuar o reparo ou troca. O segundo detector apresentou um desempenho significativamente melhor nos diversos testes efetuados. Todos os testes posteriores até a finalização deste trabalho foram conduzidos com o detector SensArray Infrared.

Nas figuras 3.5 e 3.6 mostram-se os espectros de uma mesma amostra de óleo diesel, obtidos pelo espectrofotômetro FT-NIR e pelo protótipo em desenvolvimento, na região espectral das combinações (2100 a 2500 nm).

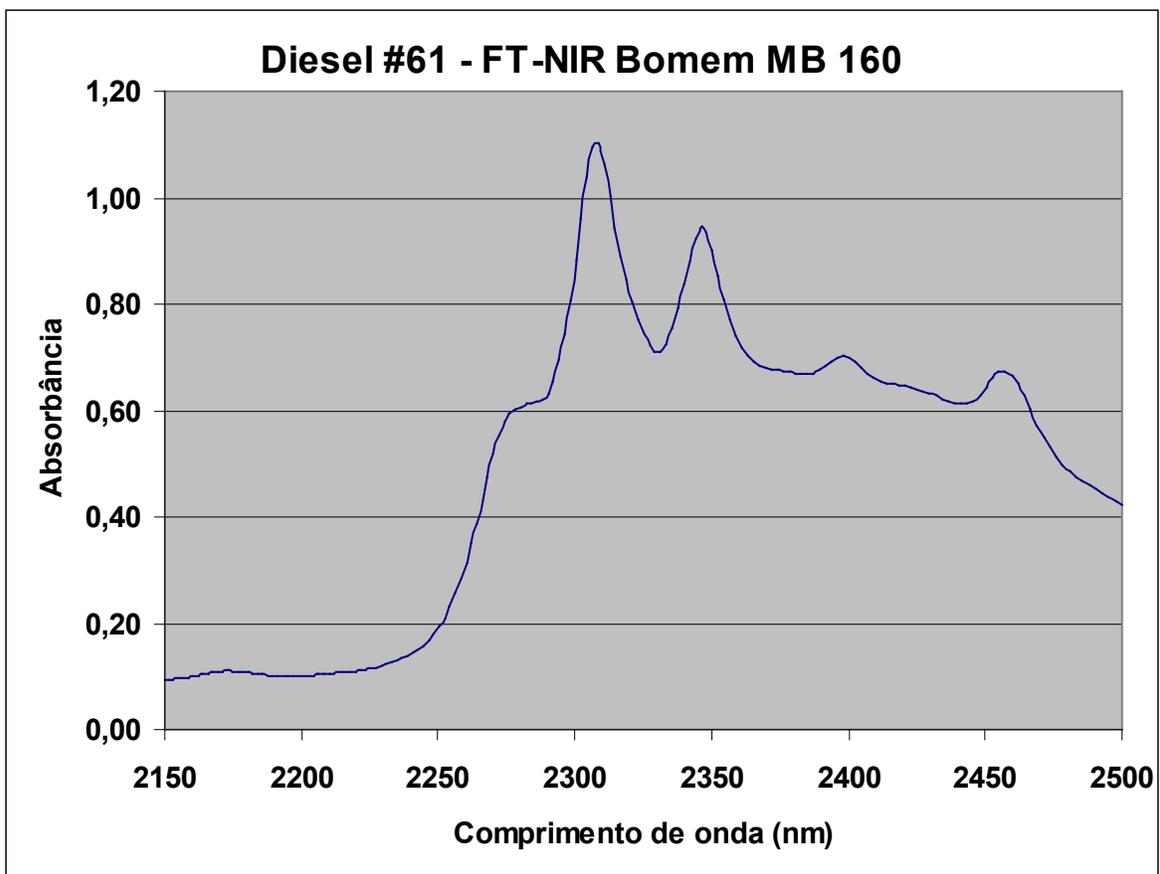


Figura 3.5 – Espectro de óleo diesel da amostra #61 obtido pelo FT-NIR comercial.

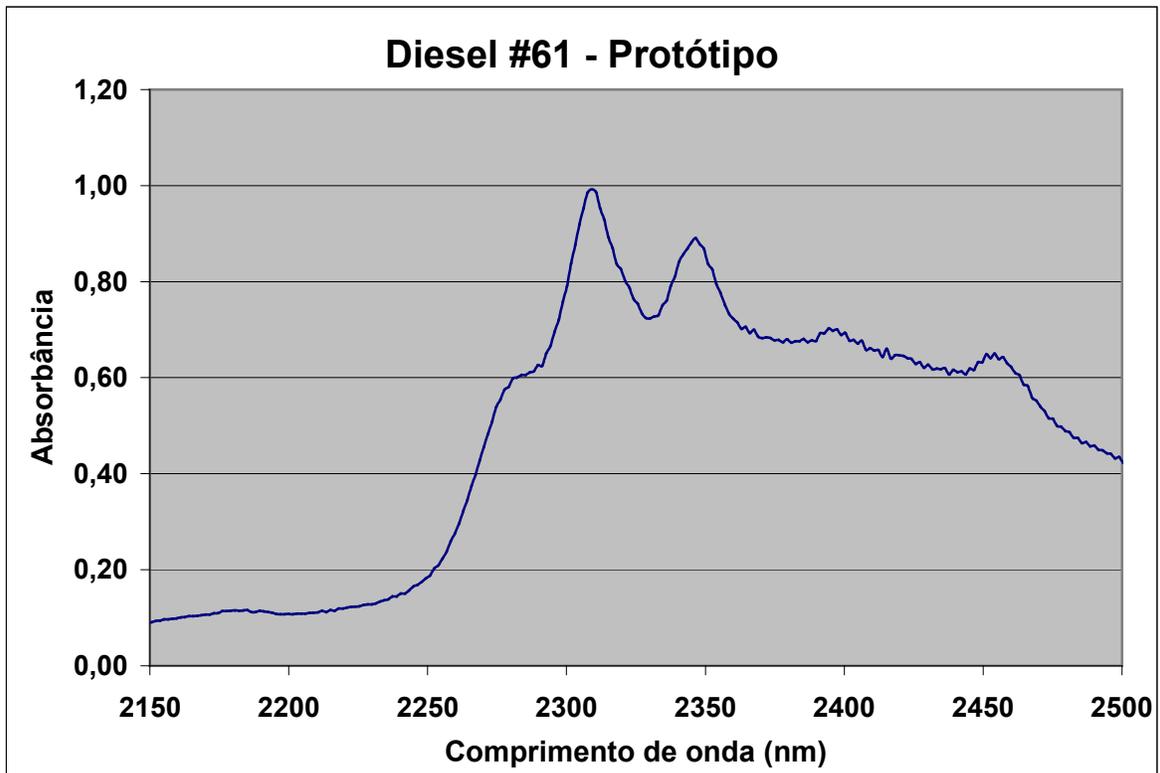


Figura 3.6 - Espectro de óleo diesel da amostra #61 obtido pelo Protótipo.

3.1.7. Testes de Repetibilidade

Um teste de repetibilidade foi efetuado para avaliar o desempenho do equipamento na precisão de curto / médio prazo. Neste teste, foi realizada uma série de 6 leituras do espectro de uma mesma amostra ao longo de pouco mais de uma hora, obtendo-se os gráficos das figuras 3.7 e 3.8. Este teste foi efetuado com as seguintes condições operacionais: tempo de integração de 3,2 ms, caminho óptico de 0,5 mm, espectro médio de 100 varreduras com calibração do sinal de escuro efetuada antes de cada leitura. O desvio padrão médio das absorbâncias foi de $1,4 \times 10^{-2}$ e o desvio padrão máximo, em 2307 nm, foi de $2,9 \times 10^{-2}$. Estes valores mostram que o protótipo está muito aquém das exigências do projeto, já que variações superiores a 1 % do sinal afetam muito o desempenho dos modelos multivariados que deverão ser construídos com base nos espectros obtidos com este sistema [50]. A precisão insuficiente observada foi atribuída à falta de estabilidade térmica do detector. Para solucionar este problema efetuou-

se uma modificação no sistema de controle de temperatura do sensor de PbS como detalhado no item 2.3.1.

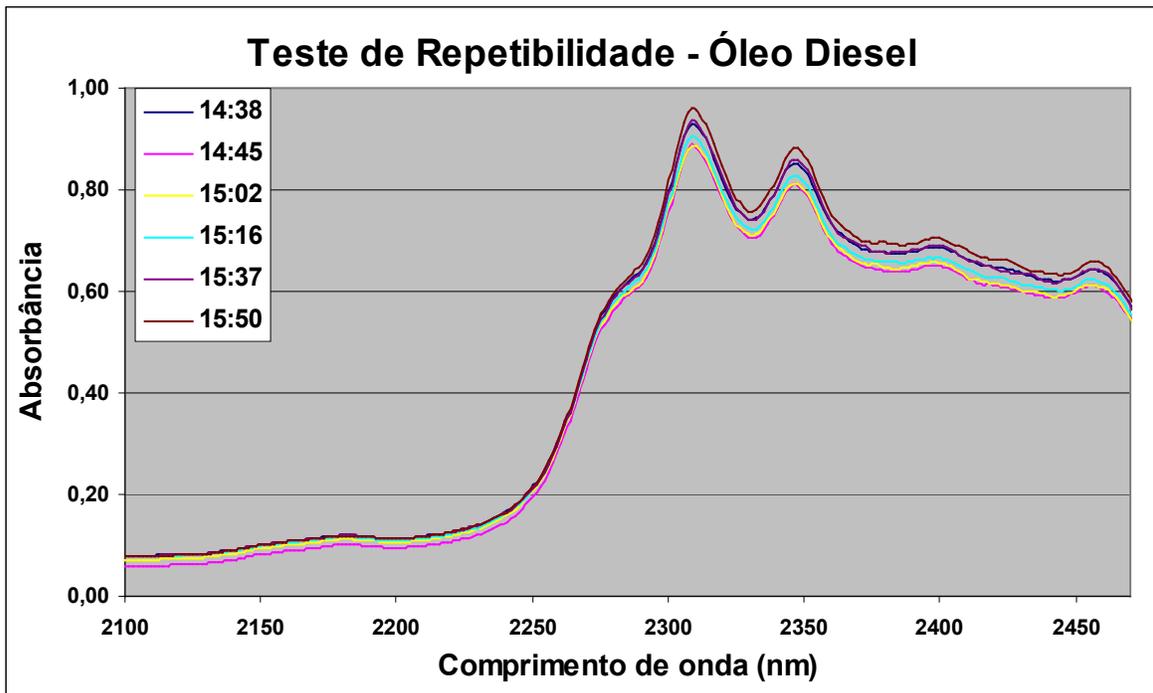


Figura 3.7 – Teste de repetibilidade realizado por meio de 6 leituras sucessivas da mesma amostra, empregando o controlador de temperatura original do arranjo de sensores.

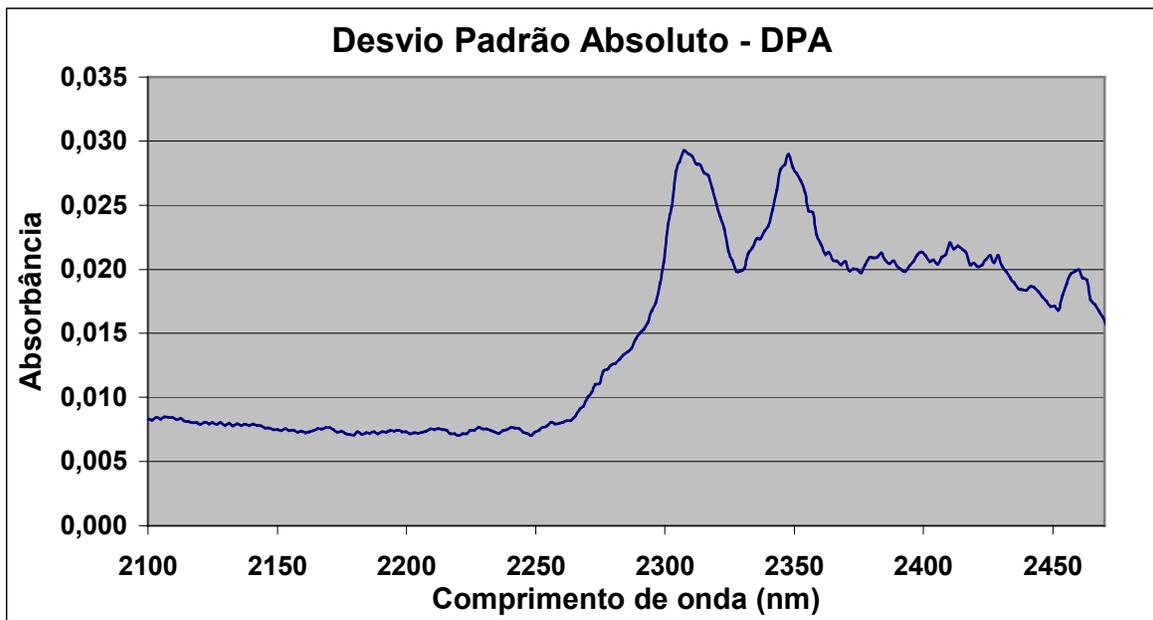


Figura 3.8 – Gráfico do desvio padrão absoluto em função do comprimento de onda dos espectros da figura 3.7.

Após as modificações efetuadas no item 2.3.1, um novo teste de repetibilidade foi realizado, com significativa melhora do desempenho do equipamento como mostrado nas figuras 3.9 e 3.10. O desvio padrão médio das absorbâncias foi de $2,5 \times 10^{-3}$ e o desvio padrão máximo, em 2347 nm, foi de $8,9 \times 10^{-3}$.

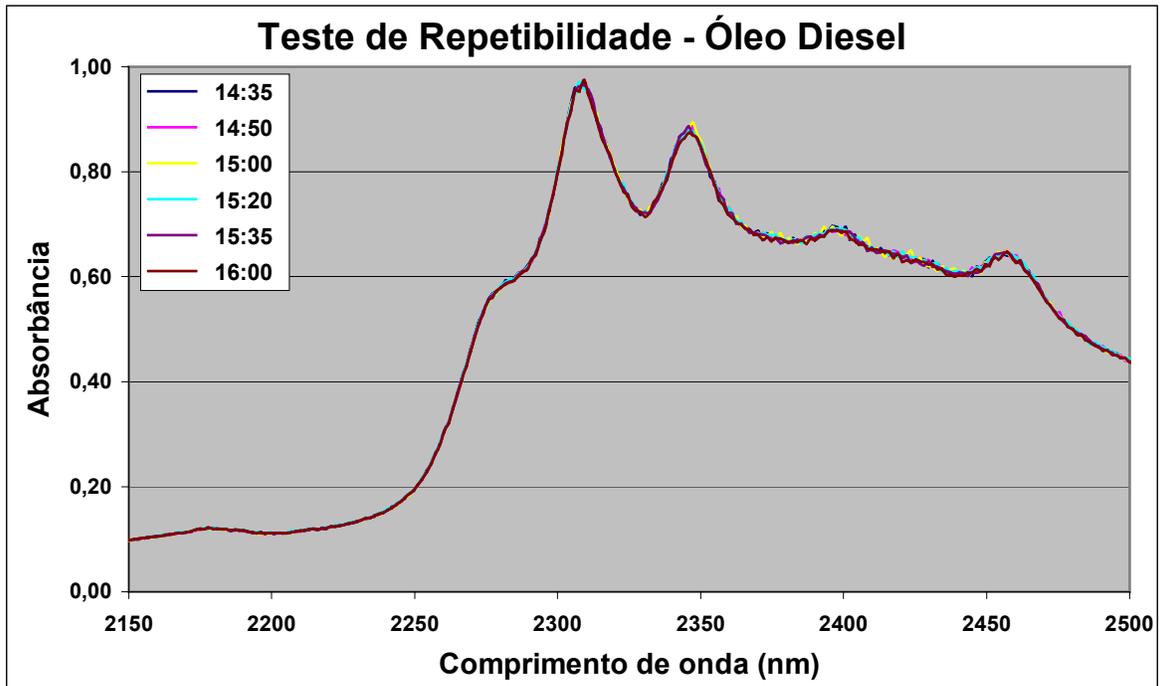


Figura 3.9 – Teste de repetibilidade de 6 leituras da mesma amostra. Sensor equipado com controlador de temperatura externo.

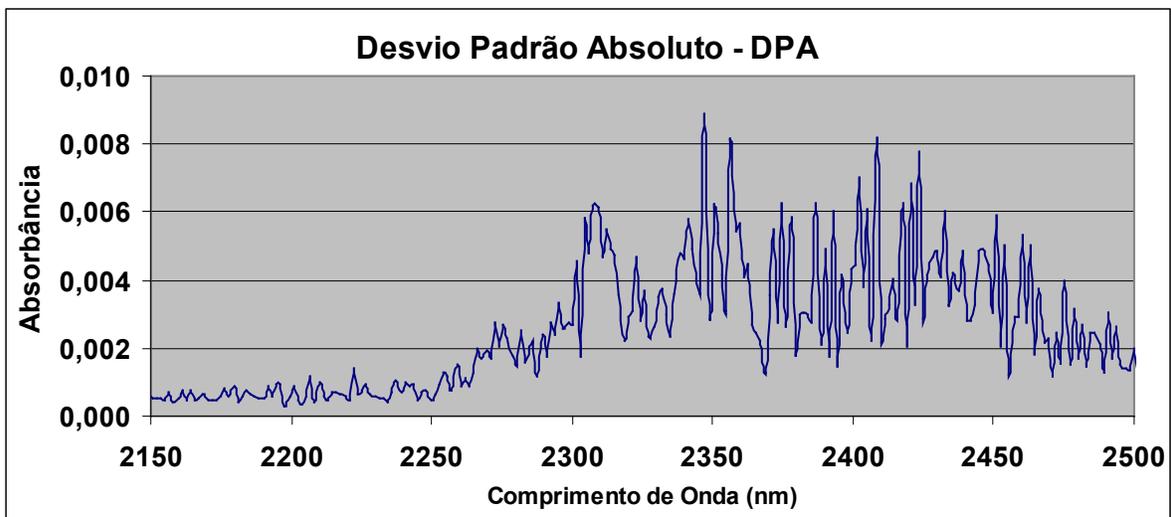


Figura 3.10 – Gráfico do desvio padrão absoluto em função do comprimento de onda dos espectros da figura 3.10 Sensor equipado com controlador de temperatura externo.

3.2. Avaliação Preliminar do Protótipo

Após a realização das modificações expostas anteriormente decidiu-se testar o desempenho global do equipamento, desenvolvendo-se um modelo de calibração a partir de um número relativamente reduzido de amostras de óleo diesel (48 amostras), fornecidas e previamente analisadas pela Petrobrás REVAP. Em paralelo, as mesmas amostras foram medidas no aparelho FT-NIR.

Para desenvolver o modelo de calibração foi utilizado o software de quimiometria Unscrambler 9.6 (Camo) e foram produzidos modelos de regressão tipo PLS1 (Partial Least Squares) para cinco propriedades do óleo diesel (índice de Cetano e temperaturas de destilação de 10, 50, 85 e 90% do volume do óleo diesel). Devido ao número reduzido de amostras, optou-se por realizar uma validação interna empregando validação cruzada completa. No caso do protótipo foram produzidos dois modelos PLS1. O primeiro apenas com os dados espectrais brutos provenientes do equipamento, e os dados do segundo modelo foram tratados matematicamente pelo software Unscrambler, efetuando-se um alisamento dos dados, utilizando o algoritmo de Savitsky-Golay, num intervalo de 11 pontos (pixels) e ajuste com polinômio de terceiro grau. Os dados obtidos no aparelho FT-NIR não sofreram nenhum tratamento matemático.

Nas tabelas I, II, III, IV e V podem observar-se os principais parâmetros de cada modelo para o espectrofotômetro FT-NIR e para o protótipo construído:

- | | |
|-----------------|--|
| Correlação (R): | Coeficiente de correlação entre os valores das propriedades medidas por um método de referência e o valor calculado pelo modelo PLS obtido do Unscrambler. |
| RMSECV: | Root Mean Square Error of Cross Validation. Média do erro de validação interna cruzada fornecida pelo modelo PLS. |
| Slope: | Inclinação da reta de correlação entre os valores de referência e os valores calculados pelo modelo PLS. |
| NVL: | Número de variáveis latentes utilizadas pelo modelo PLS1 para efetuar a predição do valor. |

Tabela I – Comparação dos resultados dos modelos de calibração do índice de cetano (2100 a 2500 nm).

Índice de Cetano (IC)	FT-NIR	Protótipo	Protótipo (Alisamento)
Correlação (R)	0,97	0,94	0,95
RMSECV (IC)	0,38	0,51	0,49
Slope	0,94	0,88	0,90
No. de Variáveis Latentes	1	2	2

Tabela II – Comparação dos resultados dos modelos de calibração da temperatura de destilação de 10% do volume do diesel (2100 a 2500 nm).

Temp. 10% (°C)	FT-NIR	Protótipo	Protótipo (Alisamento)
Correlação (R)	0,94	0,80	0,83
RMSECV (°C)	3,1	5,6	5,2
Slope	0,90	0,70	0,75
No. de Variáveis Latentes	7	2	3

Tabela III – Comparação dos resultados dos modelos de calibração da temperatura de destilação de 50% do volume do diesel (2100 a 2500 nm).

Temp. 50% (°C)	FT-NIR	Protótipo	Protótipo (Alisamento)
Correlação (R)	0,93	0,75	0,80
RMSECV (°C)	1,7	3,2	2,3
Slope	0,89	0,70	0,70
No. de Variáveis Latentes	5	3	3

Tabela IV – Comparação dos resultados dos modelos de calibração da temperatura de destilação de 85% do volume do diesel (2100 a 2500 nm).

Temp. 85% (°C)	FT-NIR	Protótipo	Protótipo (Alisamento)
Correlação (R)	0,88	0,59	0,66
RMSECV (°C)	3,1	5,2	4,8
Slope	0,85	0,43	0,49
No. de Variáveis Latentes	8	3	3

Tabela V – Comparação dos resultados dos modelos de calibração da temperatura de destilação de 90% do volume do diesel (2100 a 2500 nm).

Temp. 90% (°C)	FT-NIR	Protótipo	Protótipo (Alisamento)
Correlação (R)	0,91	0,57	0,62
RMSECV (°C)	3,0	5,9	5,6
Slope	0,87	0,42	0,45
No. de Variáveis Latentes	8	3	3

As tabelas acima demonstram que o protótipo consegue determinar o índice de cetano com desempenho próximo do equipamento de referência e que tem um desempenho razoável para determinar a temperatura de volatilização das frações mais leves. Entretanto a determinação das temperaturas de volatilização acima de 50% do diesel apresenta uma correlação baixa e um RMSEP relativamente elevado ao compararmos os modelos do protótipo e do FT-NIR.

Observou-se que os modelos PLS1 produzidos com os espectros obtidos pelo protótipo construído requerem sempre um número de variáveis latentes menor que os modelos gerados utilizando-se os espectros obtidos pelo espectrofotômetro FT-NIR da Bomem. Esta diferença pode ser atribuída à pior resolução do protótipo em relação ao instrumento FT-NIR comercial (~ 10 nm vs. 0,7 nm) e a menor precisão do protótipo em comparação ao FT-NIR. Assim os espectros obtidos pelo espectrofotômetro FT-NIR registram informação associada a um número maior de espécies químicas que contribuem de forma independente com os espectros globais e que se correlacionam com as propriedades modeladas, enquanto os espectros obtidos com o protótipo não permitem, devido a sua baixa resolução espectral, distinguir estas informações. No entanto, considerando os resultados obtidos para os modelos PLS1 construídos com o uso do protótipo, pode-se concluir que a informação perdida em consequência da resolução não é tão relevante para a previsão dos parâmetros investigados. Por outro lado observa-se que para os parâmetros $T_{85\%}$ e $T_{90\%}$ o protótipo apresenta um desempenho inferior. A causa mais provável deve estar associada à necessidade de uma melhor resolução, capaz de distinguir pequenas variações no espectro de absorvância causadas por variações da composição dos

hidrocarbonetos de cadeia mais longa presentes nas amostras de diesel. É sabido que a medida que a massa molar e, conseqüentemente, a cadeia carbônica aumenta, os espectros NIR dos hidrocarbonetos, quer sejam eles aromáticos, lineares ou ramificados, tornam-se muito parecidos entre si [18].

3.3. Alteração da Faixa Espectral e Otimização

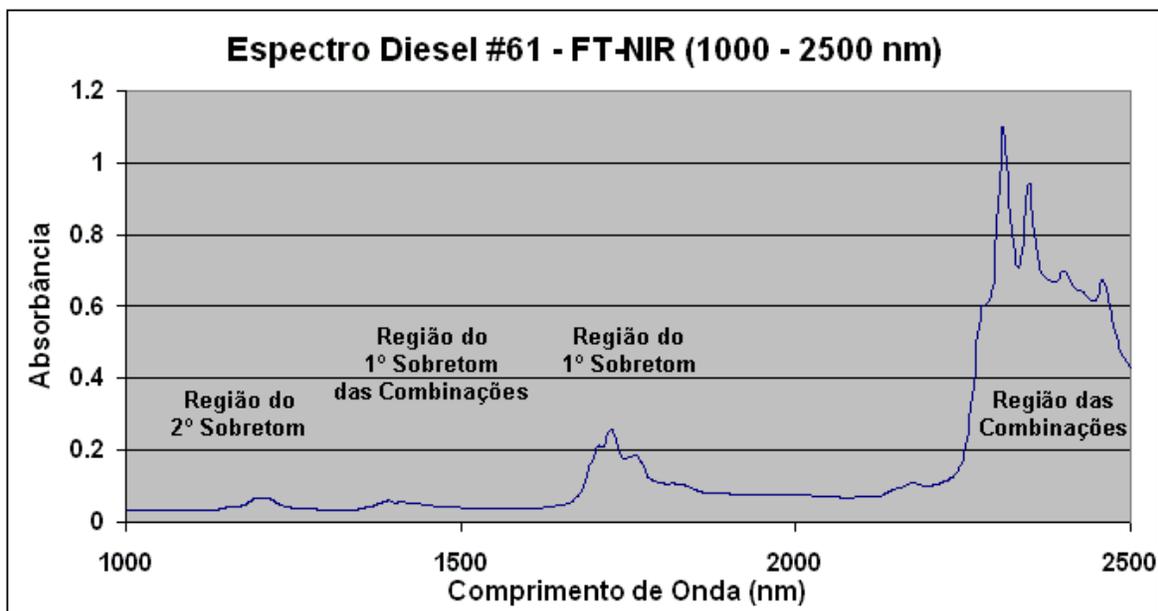


Figura 3.11 – Espectro de diesel da amostra #61 na faixa de 1000 a 2500 nm com a identificação de diferentes regiões de absorção.

Em função do descrito anteriormente, decidiu-se verificar o desempenho do sistema na faixa de 1500 a 2000 nm, região esta que apresenta picos de absorção dos hidrocarbonetos, devido, principalmente, ao primeiro sobretom do estiramento da ligação C-H, com intensidades máximas em torno de 25% da intensidade de absorção na faixa de 2100 a 2500 nm para o mesmo caminho óptico (figura 3.11). As mudanças necessárias para a alteração da faixa espectral estão detalhadas no parágrafo 2.3.2. A região espectral de 1500 a 2000 nm possui a vantagem de estar mais próxima do máximo de intensidade da fonte de radiação (lâmpada halógena), melhorando o desempenho do sistema óptico do tipo dispersivo. Uma vantagem adicional é a eliminação do filtro de germânio, utilizado para evitar a luz espúria de segunda ordem na faixa de 2000 a 2500 nm e que, no

entanto, causa uma atenuação significativa ao longo de toda a faixa do infravermelho próximo. Para melhor avaliar o desempenho do equipamento após o deslocamento da faixa espectral de trabalho, foi realizada uma série de experimentos visando encontrar a configuração de trabalho que fornecesse a melhor estabilidade do espectro medido.

3.3.1. Otimização do Número de Varreduras e do Caminho Óptico

Num primeiro experimento foi testada a estabilidade do sinal para diferentes quantidades de varreduras do sensor de PbS e assim avaliar a melhor opção. Para este experimento foi utilizada uma célula de 1 mm de caminho óptico, tempo de integração de 2,2 ms e foram obtidos 10 espectros de uma amostra de óleo diesel com diferentes números de varreduras do sensor de PbS – 50, 100, 250 e 500 varreduras, e foram calculados os desvios padrões das diferenças em absorbância para cada pixel do sensor (figura 3.12).

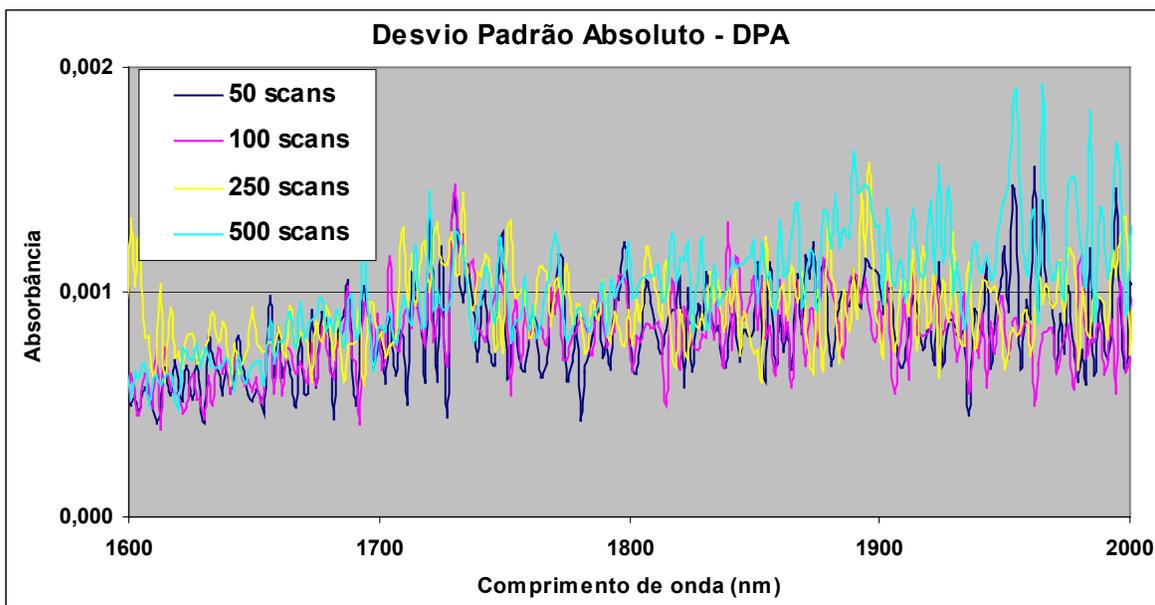


Figura 3.12 – Gráfico do desvio padrão de 10 espectros de óleo diesel obtidos com uma média de 50, 100, 250 e 500 varreduras.

Os valores médios dos desvios padrões obtidos foram: $\sigma_{50} = 8,5 \times 10^{-4}$, $\sigma_{100} = 8,1 \times 10^{-4}$, $\sigma_{250} = 9,2 \times 10^{-4}$ e $\sigma_{500} = 1,0 \times 10^{-3}$ para o número de varreduras igual a 50, 100, 250 e 500 respectivamente. Observa-se que o menor desvio

padrão médio corresponde á integração de 100 varreduras, sendo este parâmetro fixado neste valor nos experimentos posteriores.

O experimento seguinte consistiu na determinação do valor ótimo do caminho óptico visando, novamente, o menor desvio padrão relativo global. Como o caminho óptico afeta proporcionalmente a absorbância da amostra, os valores de desvio padrão absolutos não podem ser comparados diretamente (como foi feito nos casos anteriores) então deve-se calcular o desvio padrão relativo para cada fotosensor e realizar a comparação. Para este experimento foram adotados os caminhos ópticos de 0,5 mm, 1,0 mm, 1,5 mm e 2,0 mm, com um tempo de integração de 2,1 ms e média de 100 varreduras (figura 3.12).

Os desvios padrões médios relativos para cada caso foram: $\sigma_{0,5} = 0,78$ %, $\sigma_{1,0} = 0,58$ %, $\sigma_{1,5} = 0,48$ % e $\sigma_{2,0} = 1,12$ % para os caminhos ópticos de 0,5 mm, 1,0 mm, 1,5 mm e 2,0 mm, respectivamente. A partir dos dados mostrados na figura 3.13 pode-se concluir que o caminho óptico com menor desvio padrão relativo médio corresponde a 1,5 mm.

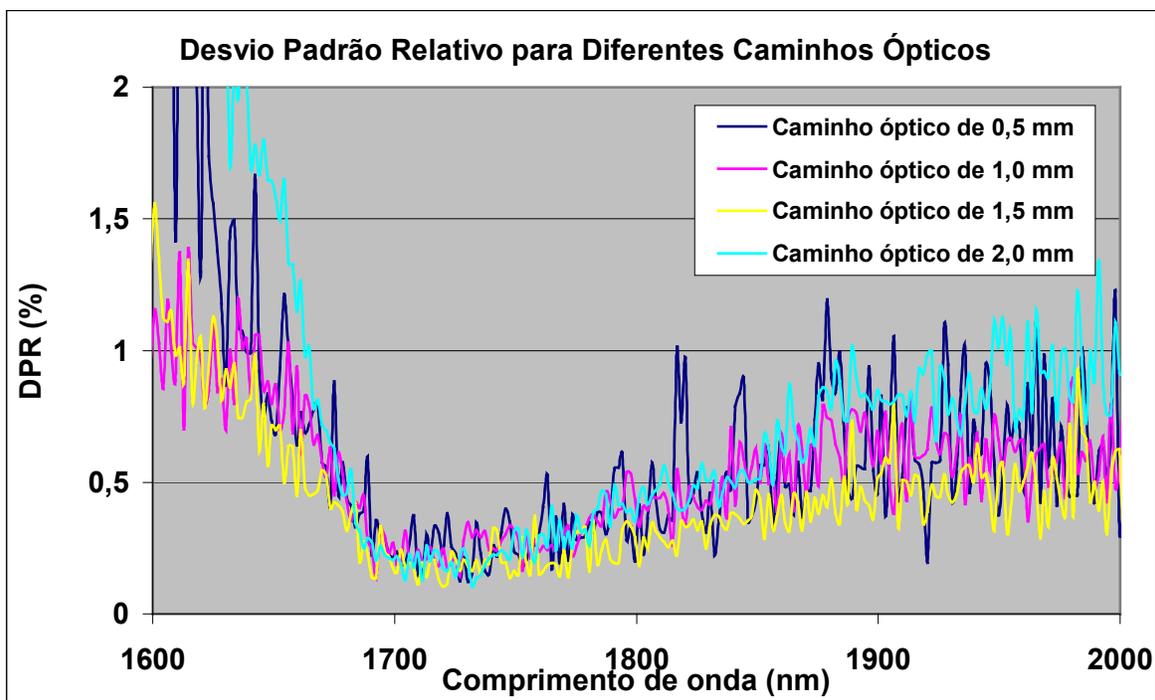


Figura 3.13 – Gráfico do desvio padrão relativo de 10 espectros de óleo diesel obtidas em células de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mm de caminho óptico.

3.3.2. Calibração do Sinal de Escuro e Correção de Espalhamento

Outro parâmetro importante que influi na estabilidade do detector é a maneira como é efetuada a obtenção do sinal do escuro. Os 256 foto-ressistores que compõem o detector NIR são elementos de PbS que apresentam uma sensibilidade ligeiramente diferente entre si. Para igualar o máximo possível a resposta dos elementos, o software do detector deve realizar uma avaliação prévia dos sinais de escuro produzidos pelos sensores. Desta forma, sinais analógicos de compensação são produzidos por conversores D/A de cada elemento com o objetivo de corrigir e minimizar a diferença entre os sinais gerados pelos sensores. Após a calibração inicial, que deve ser efetuada após 3 horas de funcionamento do detector, permitindo a sua estabilização, pode-se realizar leituras de absorbância utilizando os valores iniciais da função de correção ou se pode realizar uma calibração prévia à leitura de cada amostra.

Outra ferramenta a ser pesquisada, de forma preliminar, é o tipo de correção dos espectros, obtido por tratamento matemático, que pode ser aplicado aos espectros brutos de forma a remover as variações sistemáticas causadas por variações do equipamento. Após alguns testes efetuados com as ferramentas disponíveis no software Unscrambler, optou-se por efetuar uma correção por “espalhamento” denominada MSC (Multiplicative Scattering Correction) que apresentou ganhos significativos em termos de diminuição do desvio padrão para dez repetições, comparada a correções por alisamento (smoothing) e por derivação (1ª Derivada). Foi realizado, então, um teste comparativo com dez repetições da leitura do espectro de uma amostra de óleo diesel, em um intervalo de aproximadamente 20 minutos, em duas condições diferentes:

- a) Calibração inicial do sinal de escuro e utilização dos coeficientes de calibração obtidos nas dez leituras do espectro de absorbância do óleo diesel.
- b) Calibração do sinal de escuro prévia a cada leitura do espectro de absorbância do óleo diesel.

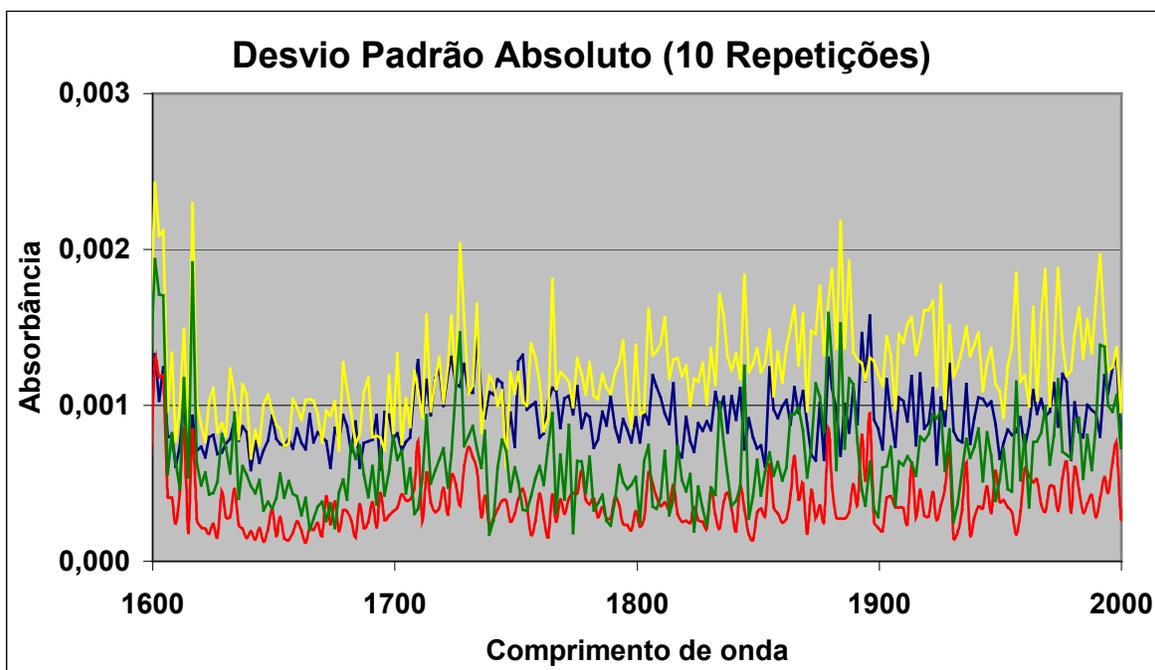


Figura 3.14 – Gráfico dos desvios padrões para 10 repetições utilizando a calibração do sinal de escuro inicial (σ_{cei} - linha amarela) e com correção por MSC (σ_{ceimsc} - linha verde), desvios padrões para calibração prévia do sinal de escuro a cada leitura (σ_{cp} - linha azul) e com correção por MSC (σ_{cpmsc} - linha vermelha).

Posteriormente os dois conjuntos de dados foram tratados por MSC, sendo confeccionado o gráfico da figura 3.14. Os desvios padrões médios obtidos ao longo da faixa espectral foram: Desvio padrão médio utilizando a calibração do sinal de escuro inicial, $\sigma_{cei} = 1,3 \times 10^{-3}$, desvio padrão médio utilizando a calibração do sinal de escuro inicial e tratamento MSC, $\sigma_{ceimsc} = 6,9 \times 10^{-4}$, desvio padrão médio realizando a calibração do sinal de escuro prévio a cada leitura, $\sigma_{cp} = 9,2 \times 10^{-4}$ e desvio padrão médio realizando a calibração do sinal de escuro prévio a cada leitura e tratamento MSC $\sigma_{cpmsc} = 3,9 \times 10^{-4}$.

Os dados obtidos indicam que a calibração do sinal de escuro prévio a cada leitura é necessária para melhorar a repetibilidade do instrumento e que um pré-tratamento matemático do espectro do tipo do MSC contribui para melhorar ainda mais esta repetibilidade, sendo uma ferramenta a ser considerada no futuro para o desenvolvimento dos modelos de regressão das propriedades de interesse.

3.3.3. Testes de Linearidade na Faixa Espectral de 1500 a 2000 nm

Um novo teste de linearidade foi realizado, após a otimização do sistema na nova faixa espectral. Foram preparadas soluções de 5, 10, 20, 30, 50, 70 e 100% de n-Heptano, de pureza analítica, usando clorofórmio como solvente. Na figura 3.15 são mostrados os espectros superpostos destas soluções. O clorofórmio apresenta um pico de absorvância em 1692 nm, e o pico de absorção do n-Heptano, considerado para o cálculo da linearidade, está localizado em 1723 nm. Mesmo com a proximidade de ambos picos, foi verificado experimentalmente que o clorofórmio não interfere no pico de absorção do n-Heptano. A linearidade obtida pode ser observada na figura 3.16, sendo superior à encontrada no primeiro teste efetuado na faixa de 2100 a 2500 nm ($R^2 > 0,9998$ vs. $R^2 > 0,993$), o que reforça a idéia que a nova faixa espectral adotada proporciona uma melhora substancial do desempenho do equipamento, obtendo-se um coeficiente de correlação igual a 0,99992.

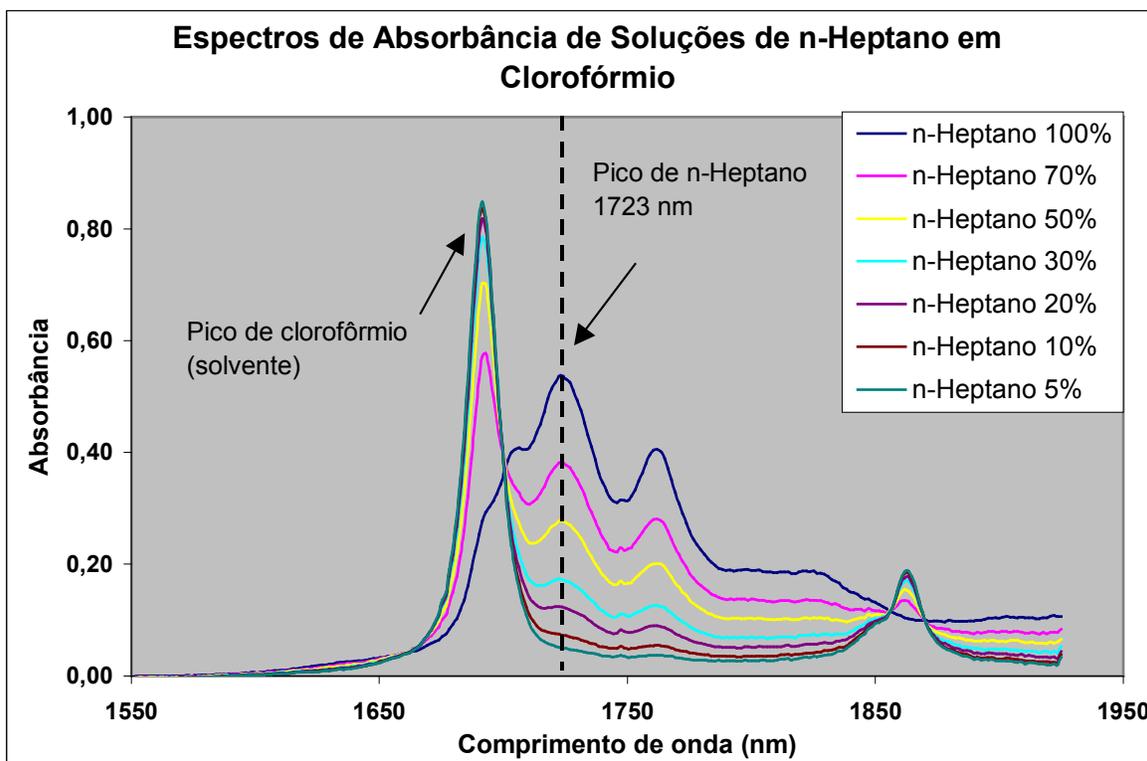


Figura 3.15 - Espectros de soluções de n-Heptano e clorofórmio empregadas no teste de linearidade do protótipo operando entre 1600 e 2000 nm.

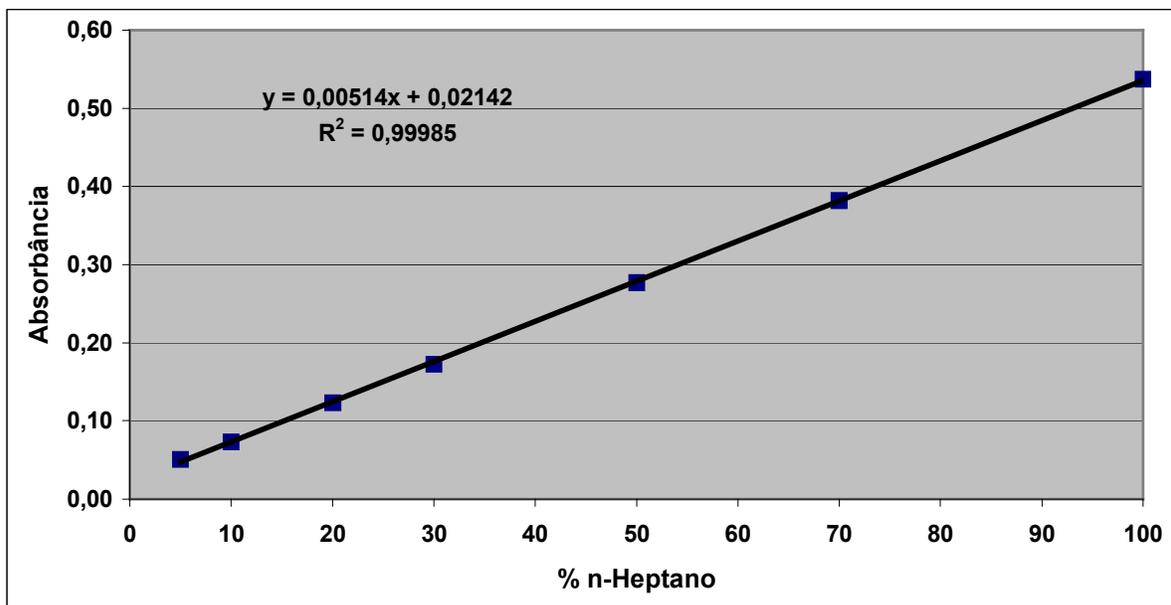


Figura 3.16 – Curva de linearidade do sistema para soluções de n-Heptano.

3.3.4. Testes Finais de Precisão Utilizando os Parâmetros Otimizados

Após a otimização dos parâmetros nos experimentos anteriores, foi efetuada uma série de dez repetições da mesma amostra de óleo diesel utilizada anteriormente, em intervalos de 20 minutos entre as leituras. Este teste foi efetuado com as seguintes condições otimizadas: tempo de integração de 2,1 ms, caminho óptico de 1,5 mm, espectro médio de 100 varreduras com calibração do sinal de escuro efetuada antes de cada leitura.

Os espectros obtidos foram processados por meio do Unscrambler, efetuando-se a correção por espalhamento MSC e são mostrados na figura 3.17. Os valores do desvio padrão com e sem o tratamento por MSC são mostrados na figura 3.18. Os valores médios dos desvios padrões das absorbâncias foram $8,8 \times 10^{-4}$ e $4,8 \times 10^{-4}$ respectivamente para os espectros sem e com pré-tratamento. A figura 3.19 permite observar o resultado do mesmo teste de precisão realizado com o uso do FT-NIR comercial. O desvio padrão médio das absorbâncias neste caso foi igual a $2,7 \times 10^{-4}$. Uma comparação dos valores mostrados nas figuras 3.17 e 3.18 com aqueles das figuras 3.7 e 3.8 permite inferir o ganho significativo na qualidade dos espectros obtido ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

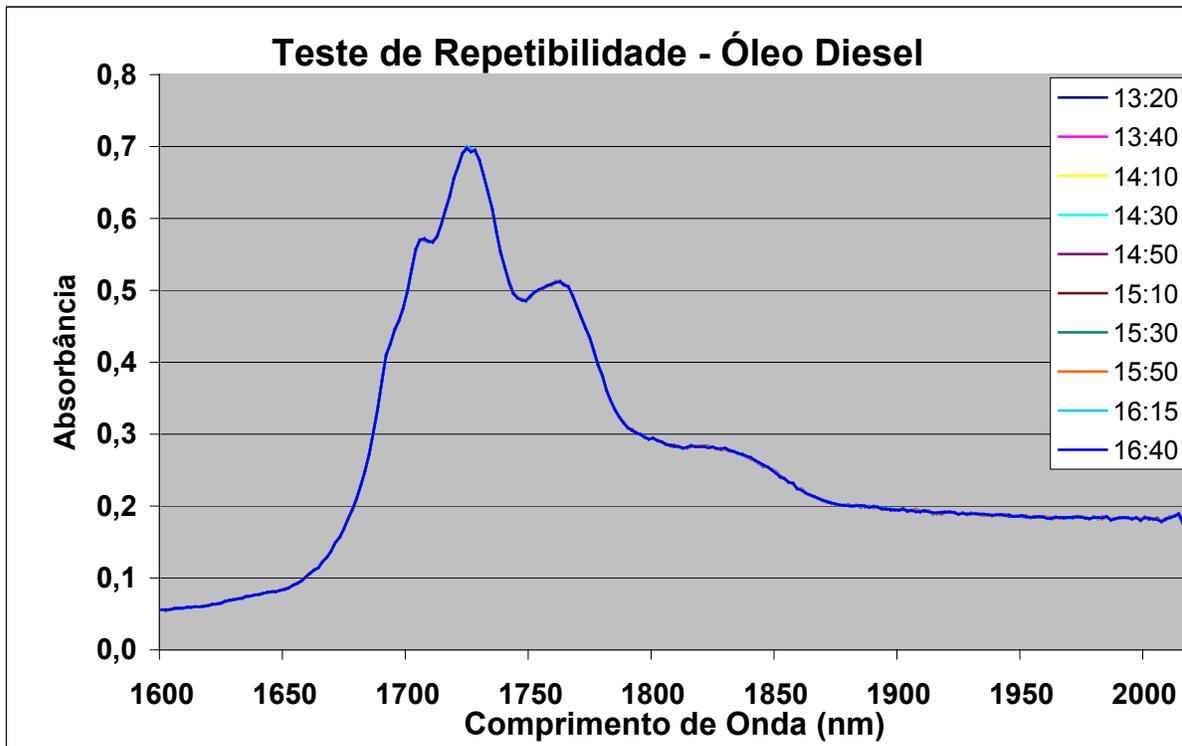


Figura 3.17 – Teste de repetibilidade do protótipo com parâmetro otimizados (100 varreduras, caminho óptico de 1,5 mm, calibração do escuro a cada leitura e correção MSC). Os dez espectros avaliados encontram-se praticamente sobrepostos e portanto são indistinguíveis.

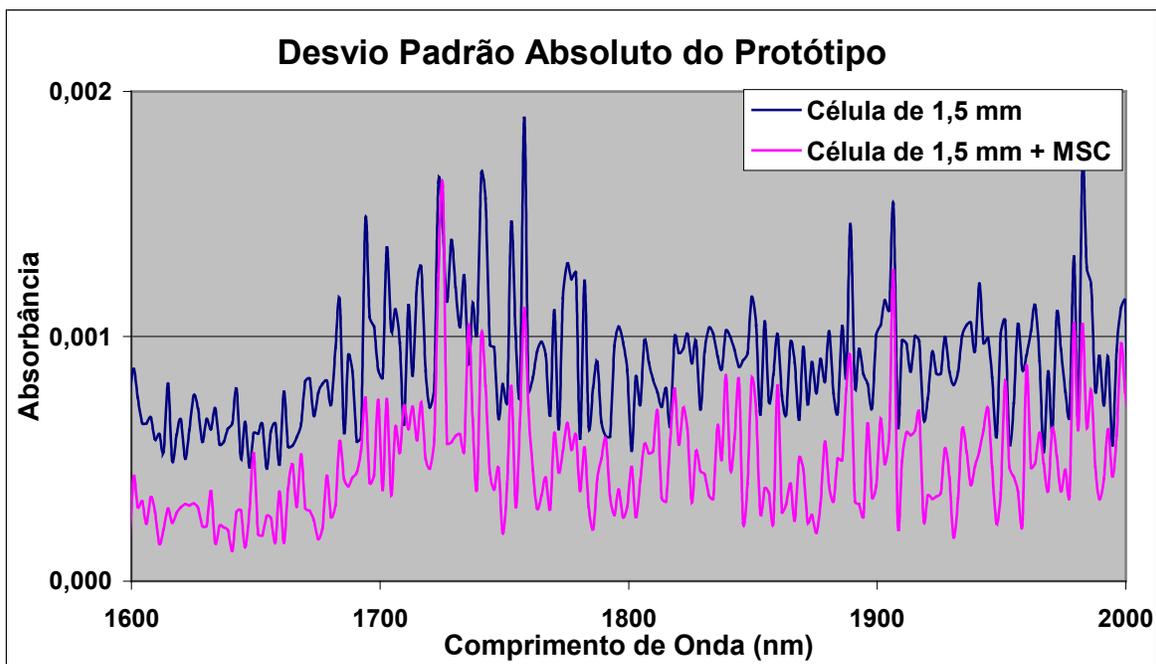


Figura 3.18 – Gráfico dos desvios padrões do protótipo com correção MSC e sem correção MSC.

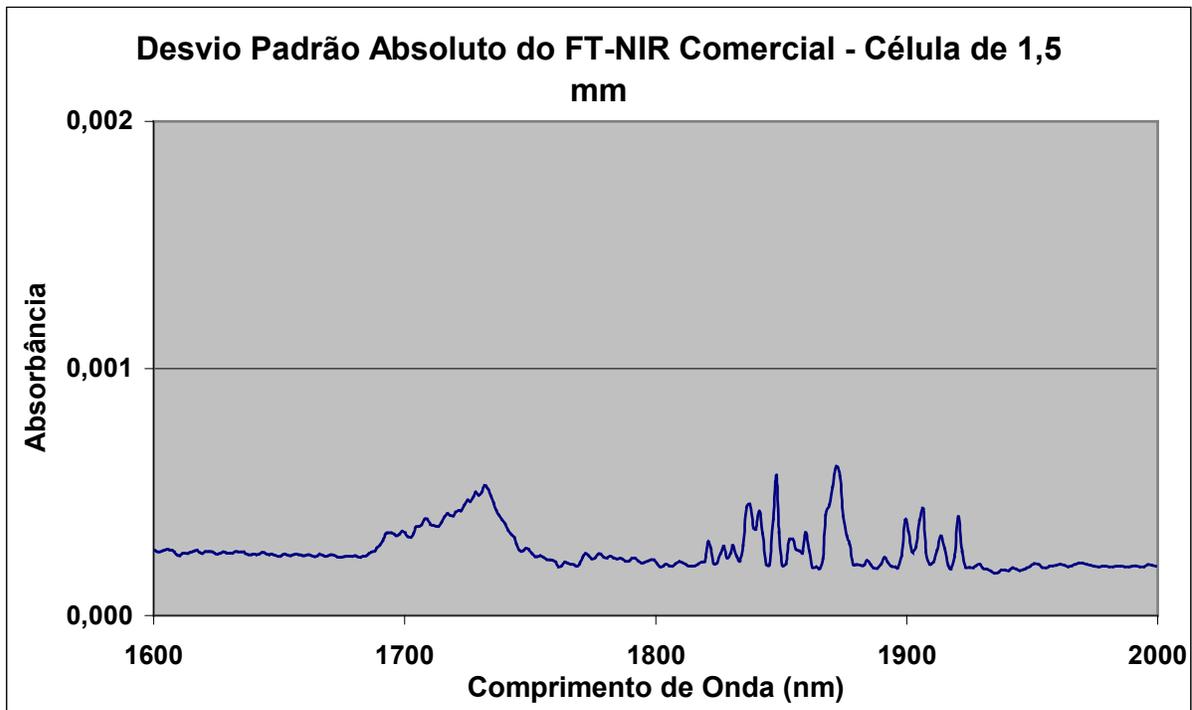


Figura 3.19 – Gráfico dos desvios padrões do equipamento FT-NIR.

3.4. Avaliação Final do Protótipo

Após a segunda série de experimentos realizados para otimizar o desempenho do protótipo, decidiu-se testar, novamente, o desempenho global do equipamento, desenvolvendo-se um modelo de calibração a partir de 90 amostras de óleo diesel, fornecidas e previamente analisadas pela Petrobrás REVAP. Em paralelo, as mesmas amostras foram medidas no aparelho FT-NIR comercial.

Para desenvolver o modelo de calibração foi utilizado o programa Unscrambler 9.6 (Camo) e foram produzidos modelos de regressão tipo PLS1 para cinco propriedades do óleo diesel (Índice de Cetano e Temperaturas de destilação de 10, 50, 85 e 90% do volume do óleo diesel). Mesmo sendo o número de amostras maior que o número utilizado na avaliação preliminar do protótipo (48 amostras), optou-se por realizar uma validação interna empregando validação cruzada completa, uma vez que, para o presente trabalho somente a comparação entre os resultados obtidos pelo protótipo e pelo instrumento de referência é relevante. Com os dados espectrais obtidos dos dois espectrofotômetros foram

produzidos dois modelos PLS1. O primeiro modelo apenas com os dados espectrais sem nenhum tipo de pré-tratamento matemático. Os dados utilizados para construir o segundo modelo foram tratados matematicamente pelo software Unscrambler, efetuando-se a 1ª derivada do espectro de absorbância em segmentos de 11 pontos de comprimentos de onda contíguos, com alisamento dos dados utilizando o algoritmo de Savitsky-Golay e ajuste com polinômio de segundo grau.

Nas figuras 3.20 a 3.24 compara-se o desempenho do protótipo com o FT-NIR comercial por meio dos gráficos dos valores do índice de cetano e as temperaturas de destilação de 10, 50, 85 e 90% do volume do diesel, estimados pelo modelo PLS1, utilizando dados espectrais sem pré-tratamento matemático, e os valores das mesmas propriedades obtidas pelos seus respectivos métodos de referência. Nas figuras 3.25 a 3.29 o desempenho do protótipo é comparado com o FT-NIR comercial por meio dos gráficos dos valores do índice de cetano e as temperaturas de destilação de 10, 50, 85 e 90% do volume do diesel, estimados pelo modelo PLS1, utilizando dados espectrais com pré-tratamento matemático (primeira derivada e alisamento pelo algoritmo de Savitsky-Golay), e os valores das mesmas propriedades obtidas pelos seus respectivos métodos de referência.

Os resultados dos modelos de calibração PLS1 das propriedades mencionadas para o protótipo e para o FT-NIR comercial, com e sem pré-tratamento de dados estão condensados nas tabelas VI, VII, VIII, IX e X. comparação das tabelas permite afirmar que o desempenho do protótipo é igual ao do FT-NIR comercial, com respeito ao índice de cetano e muito próximo do desempenho do FT-NIR com respeito às temperaturas de destilação de 10, 50, 85 e 90 % do volume do diesel. Ao realizar o pré-tratamento matemático de alisamento e 1ª derivada nota-se que acontece uma pequena melhora no desempenho do FT-NIR comercial, enquanto os resultados do protótipo permanecem iguais ou apresentam uma ligeira piora. Pode-se interpretar este fato considerando a melhor resolução espectral do FT-NIR com respeito ao protótipo, já que a 1ª derivada realça pequenas nuances no espectro que podem ser utilizadas pelo algoritmo da regressão para produzir modelos mais precisos.

Aparentemente, esses detalhes espectrais do diesel não conseguem ser captados pelo sistema óptico do protótipo.

Tabela VI – Comparação dos resultados dos modelos de calibração do índice de cetano (1600 a 2000 nm).

Índice de Cetano (IC)	FT-NIR	FT-NIR 1ª Derivada	Protótipo	Protótipo 1ª Derivada
Correlação (R)	0,94	0,94	0,95	0,94
RMSECV (IC)	0,43	0,43	0,41	0,43
Slope	0,90	0,89	0,90	0,89
No. de Variáveis Latentes	2	1	3	1

Tabela VII - Comparação dos resultados dos modelos de calibração da temperatura de destilação de 10% do volume do diesel (1600 a 2000 nm).

Temp. 10% (°C)	FT-NIR	FT-NIR 1ª Derivada	Protótipo	Protótipo 1ª Derivada
Correlação (R)	0,94	0,94	0,92	0,92
RMSECV (°C)	2,8	2,6	3,1	3,1
Slope	0,89	0,91	0,85	0,87
No. de Variáveis Latentes	7	7	5	5

Tabela VIII - Comparação dos resultados dos modelos de calibração da temperatura de destilação de 50% do volume do diesel (1600 a 2000 nm).

Temp. 50% (°C)	FT-NIR	FT-NIR 1ª Derivada	Protótipo	Protótipo 1ª Derivada
Correlação (R)	0,92	0,92	0,88	0,85
RMSECV (°C)	2,1	2,2	2,6	2,9
Slope	0,87	0,86	0,82	0,75
No. de Variáveis Latentes	7	5	7	4

Tabela IX - Comparação dos resultados dos modelos de calibração da temperatura de destilação de 85% do volume do diesel (1600 a 2000 nm).

Temp. 85% (°C)	FT-NIR	FT-NIR 1ª Derivada	Protótipo	Protótipo 1ª Derivada
Correlação (R)	0,91	0,95	0,90	0,89
RMSECV (°C)	3,2	2,4	3,4	3,5
Slope	0,87	0,92	0,83	0,85
No. de Variáveis Latentes	8	9	7	7

Tabela X - Comparação dos resultados dos modelos de calibração da temperatura de destilação de 90% do volume do diesel (1600 a 2000 nm).

Temp. 90% (°C)	FT-NIR	FT-NIR 1ª Derivada	Protótipo	Protótipo 1ª Derivada
Correlação (R)	0,91	0,95	0,89	0,89
RMSECV (°C)	3,6	2,8	4,0	4,0
Slope	0,86	0,91	0,82	0,84
No. de Variáveis Latentes	8	9	7	7

Tabela XI – Comparação da correlação e do RMSECV dos modelos de predição do protótipo com espectros obtidos na faixa de 1600 a 2000 nm e na faixa de 2100 a 2500 nm (sem pré-tratamento dos dados espectrais).

Protótipo	Correlação (R)		RMSECV		Reprô
	1600–2000 nm	2100–2500 nm	1600–2000 nm	2100–2500 nm	ASTM
Índice de Cetano (IC)	0,95	0,94	0,41	0,51	0,60
Temp. 10% (°C)	0,92	0,80	3,1	5,6	5,3
Temp. 50% (°C)	0,88	0,75	2,6	3,2	3,0
Temp. 85% (°C)	0,90	0,59	3,4	5,2	5,2
Temp. 90 % (°C)	0,89	0,57	4,0	5,9	5,4

Na tabela XI observa-se uma comparação do desempenho global do protótipo nas faixas espectrais de 1600-2000 nm e 2100-2500 nm, assim como também o valor de reprodutibilidade do índice de cetano, calculado conforme a norma ASTM D4737 – [51] e os valores das reprodutibilidades das temperaturas de destilação de 10, 50, 85 e 90% do volume do diesel, obtidos da norma ASTM D86 [52]. Nota-se que o desempenho do protótipo na previsão do índice de cetano é praticamente igual nas duas faixas espectrais experimentadas. Entretanto o desempenho do protótipo na previsão das temperaturas de destilação é superior na faixa de 1600 a 2000 nm. A explicação do desempenho equivalente para o índice de cetano em ambas as faixas espectrais pode ser atribuída ao fato que esta propriedade do diesel depende, em grande medida, da proporção entre os grupos CH₂ e CH₃ + CH. Quanto maior a proporção de CH₂, maior a concentração de hidrocarbonetos de cadeia linear e, conseqüentemente, maior o índice de cetano. Estes grupos apresentam regiões de absorvância bem definidas, tanto na região de 2250 a 2450 nm, como na região de 1650 a 1850 nm [18], que permitem

a construção de modelos robustos e precisos mesmo com equipamentos de menor resolução e com maior ruído. Por outro lado as temperaturas de destilação estão mais relacionadas ao tamanho da molécula (número de átomos de carbono), pelo seu efeito no ponto de ebulição, do que sua configuração estereoquímica. As diferenças espectrais entre duas moléculas como por ex. o undecano ($C_{11}H_{24}$) e o dodecano ($C_{12}H_{26}$) são relativamente pequenas [18], mas as temperaturas de ebulição diferem em $20^{\circ}C$. Assim, o ruído do equipamento é um parâmetro crítico para obter modelos de regressão das temperaturas de destilação com erros de estimação, RMSECV, inferiores às reprodutibilidades especificadas nos métodos analíticos de referência. Desta maneira pode-se creditar a melhoria no desempenho do protótipo na determinação das temperaturas de destilação do diesel à diminuição do ruído na faixa espectral de 1600 a 2000 nm, com respeito à faixa espectral de 2100 a 2500 nm.

Outro fator que contribui para melhorar o desempenho do protótipo na faixa espectral de 1600 a 2000 nm é que a intensidade luminosa da lâmpada de tungstênio / halogênio é em torno de 60% maior que na região de 2100 a 2500 nm (figura 2.1). A maior intensidade luminosa permite diminuir a largura da fenda ou diminuir o tempo de integração do detector de PbS. A primeira alternativa produz um aumento na resolução do sistema óptico, entanto que a segunda permite um aumento na precisão do detector, pois o ruído aumenta proporcionalmente ao tempo de integração do dispositivo.

Fazendo uma comparação do desempenho do protótipo com e sem pré-tratamento dos espectros, verifica-se que os modelos para previsão do índice de cetano e temperatura de destilação de 50% do volume do diesel apresentam uma acentuada redução no número de variáveis latentes que compõem os modelos (as variáveis latentes caem de 3 para 1 no modelo de predição do índice de cetano e de 7 para 4 no modelo de predição da temperatura de destilação de 50%). Isto significa que, para estas variáveis, o pré-tratamento dos espectros (1^{a} . derivada e alisamento por Savitsky-Golay) conduz a modelos mais robustos pois a derivada elimina os deslocamentos sistemáticos dos espectros devidos a flutuações do sistema.

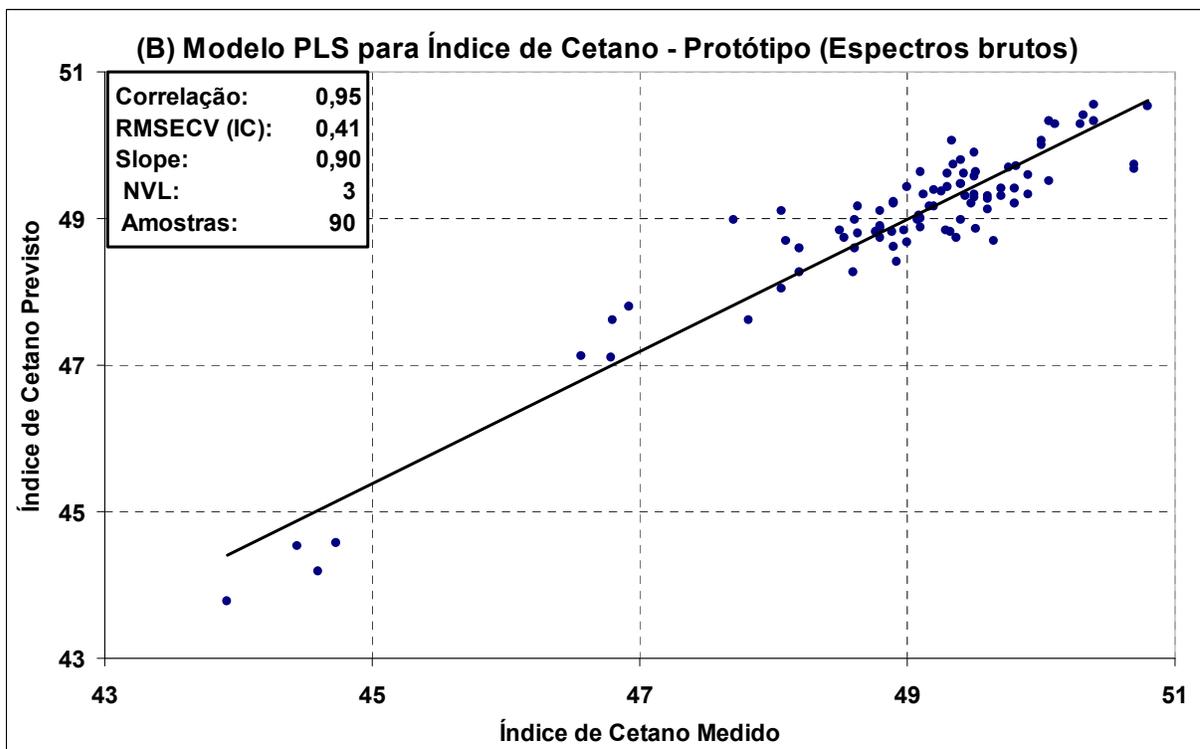
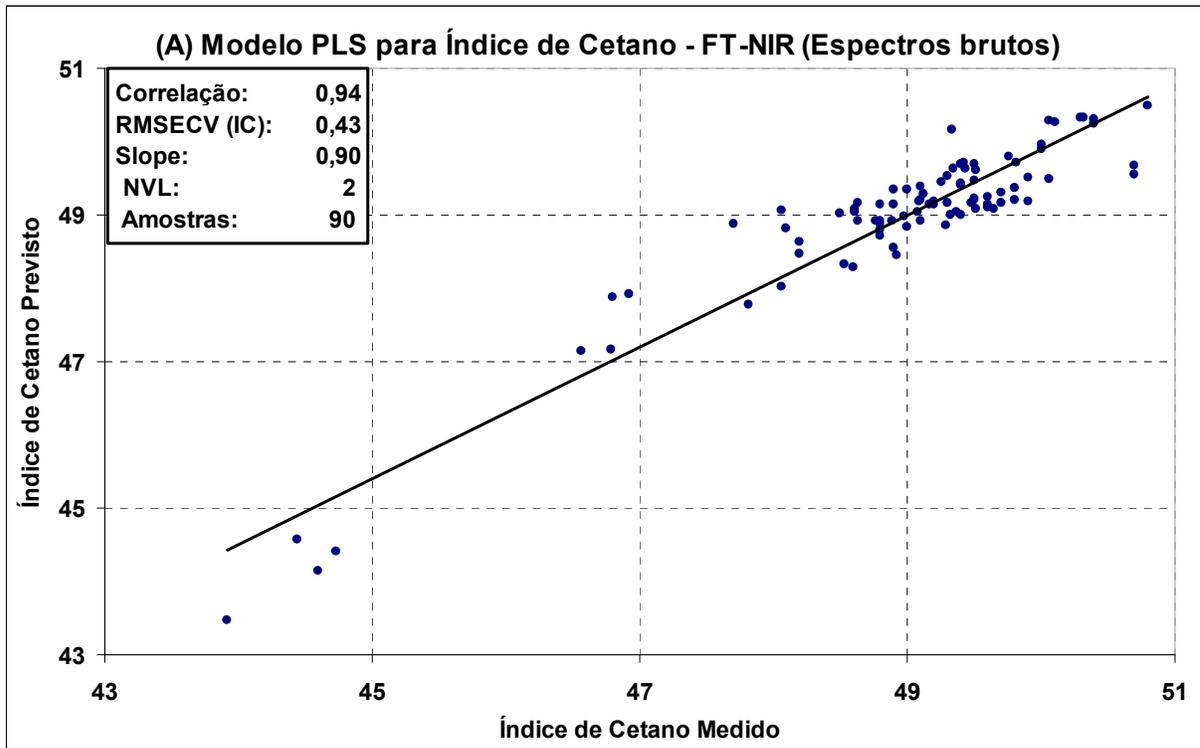


Figura 3.20 - Valores de índice de cetano previstos vs. valores de referência para os modelos elaborados empregando-se o FT-NIR comercial (A) e o protótipo construído (B). Dados espectrais brutos.

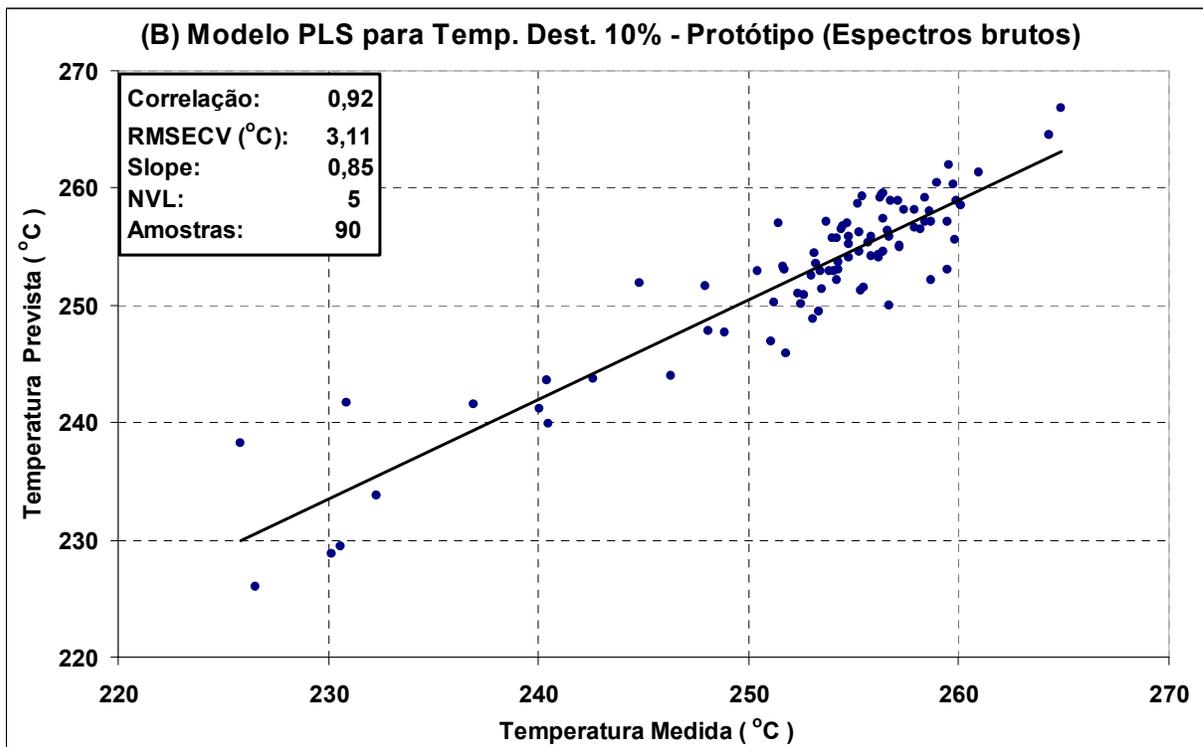
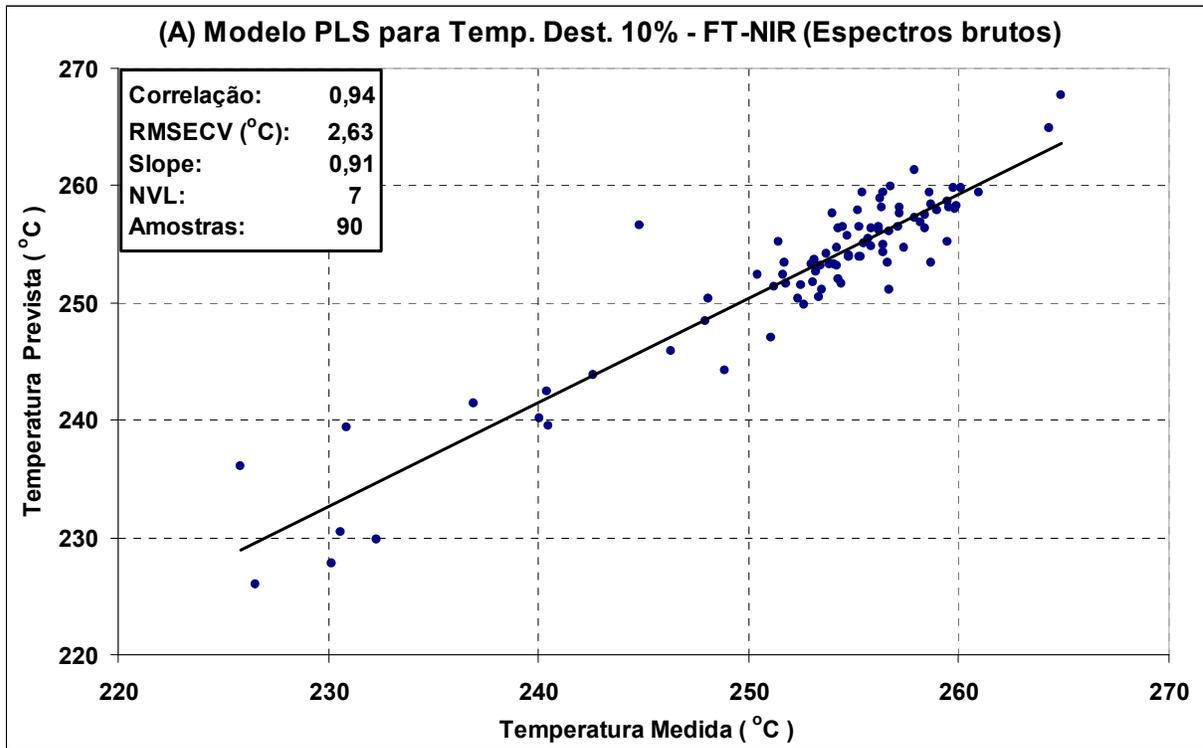


Figura 3.21 - Temperaturas previstas a que 10% do volume de diesel é destilado vs. valores de referência para os modelos elaborados empregando-se o FT-NIR comercial (A) e o protótipo construído (B). Dados espectrais brutos.

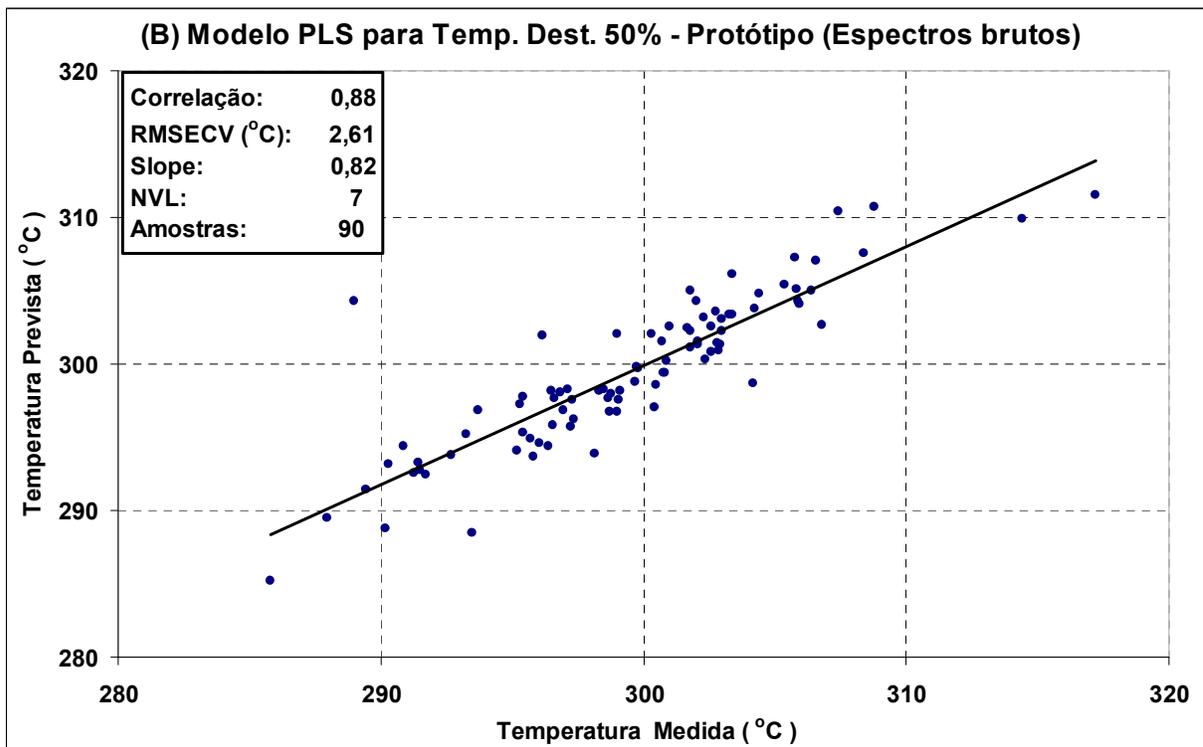
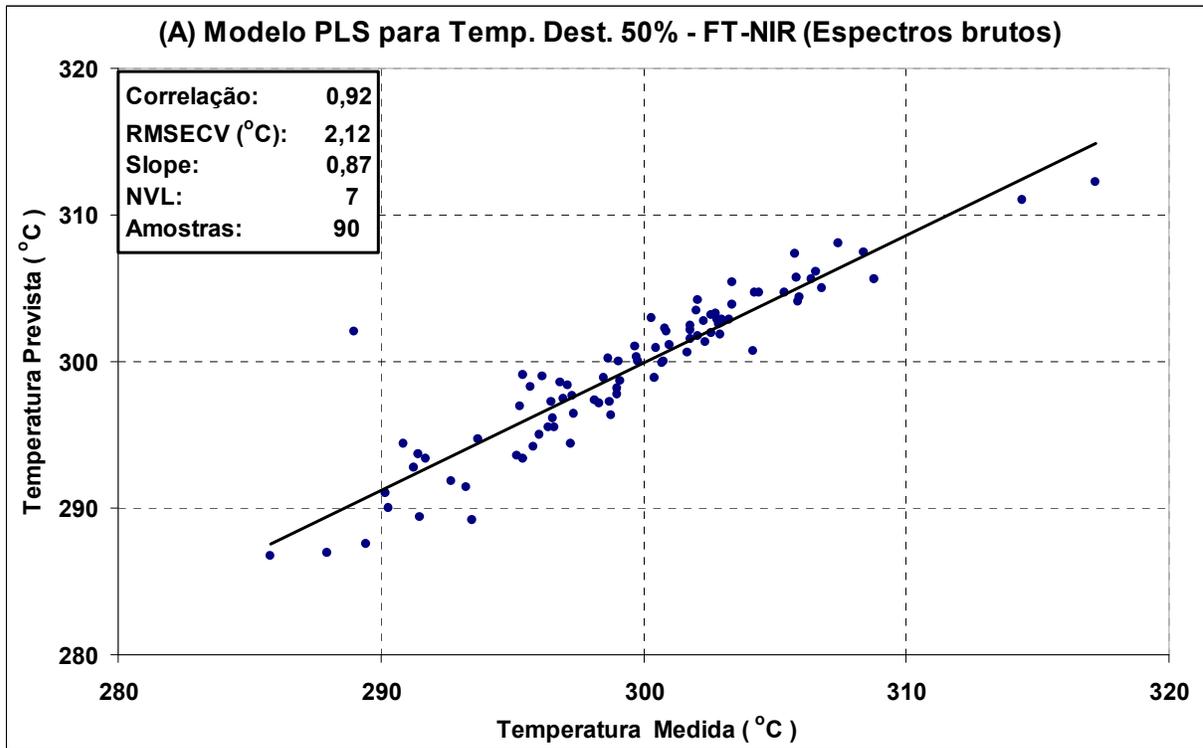


Figura 3.22. Temperaturas previstas a que 50% do volume de diesel é destilado vs. valores de referência para os modelos elaborados empregando-se o FT-NIR comercial (A) e o protótipo construído (B). Dados espectrais brutos.

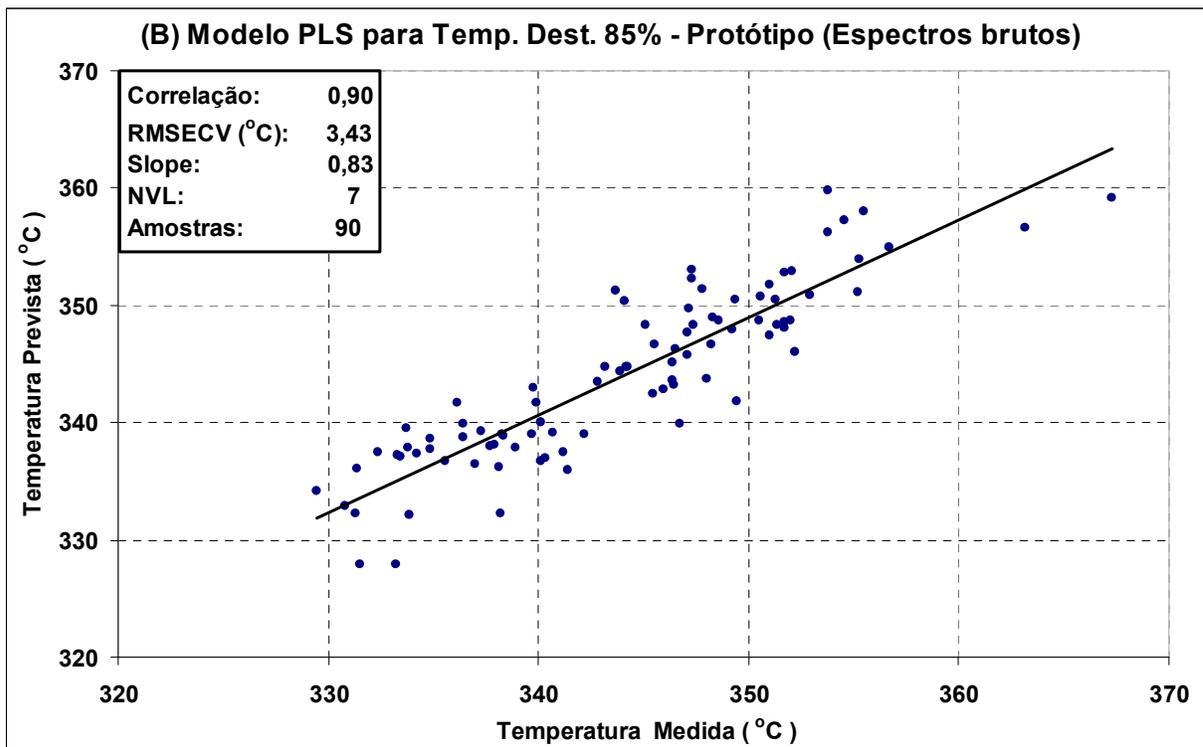
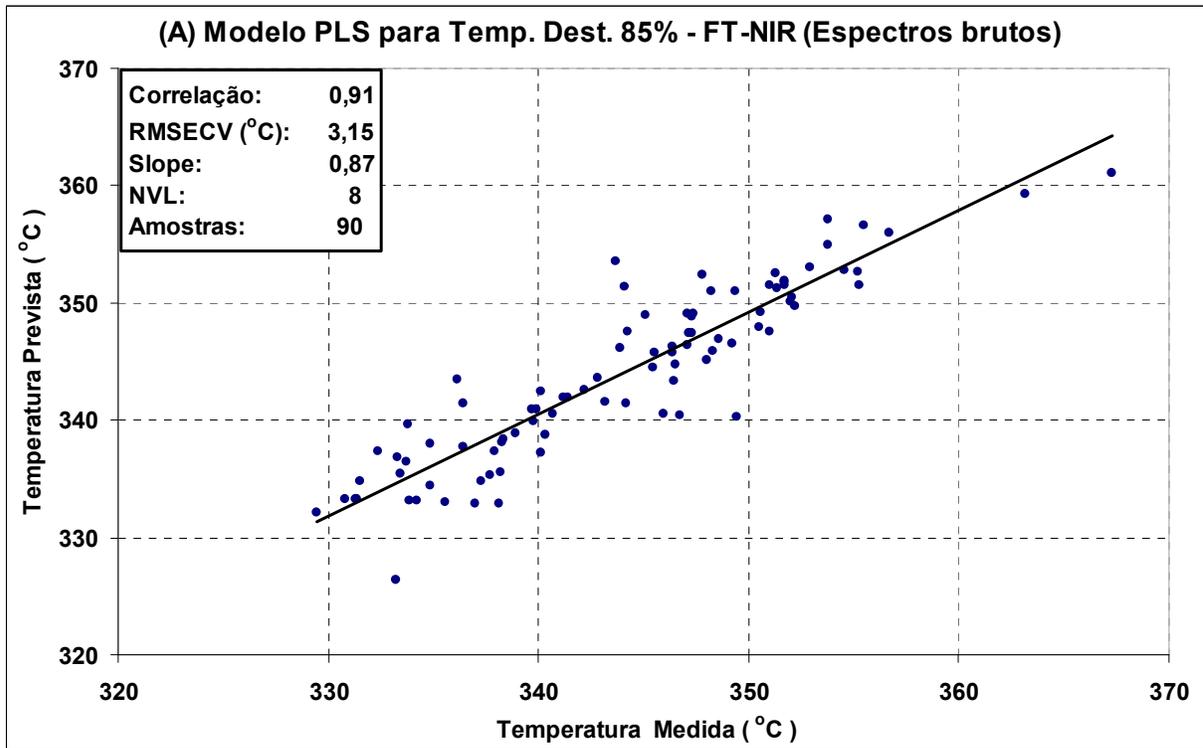


Figura 3.23. Temperaturas previstas a que 85% do volume de diesel é destilado vs. valores de referência para os modelos elaborados empregando-se o FT-NIR comercial (A) e o protótipo construído (B). Dados espectrais brutos.

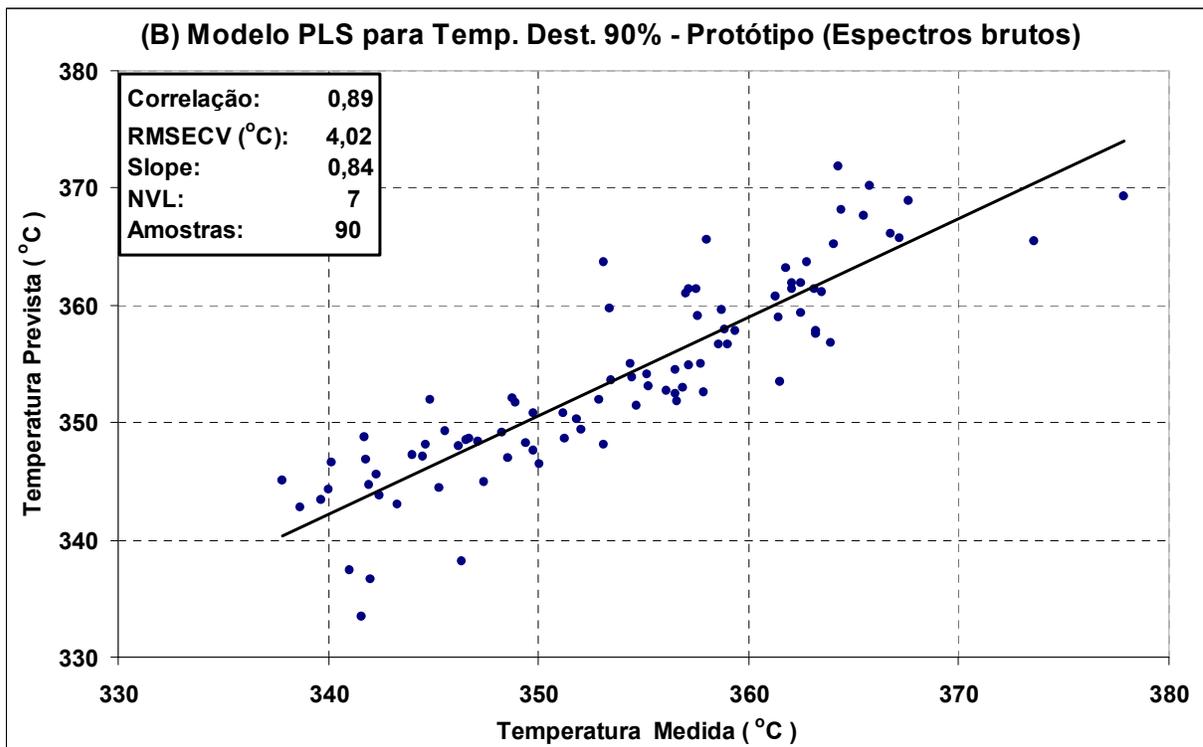
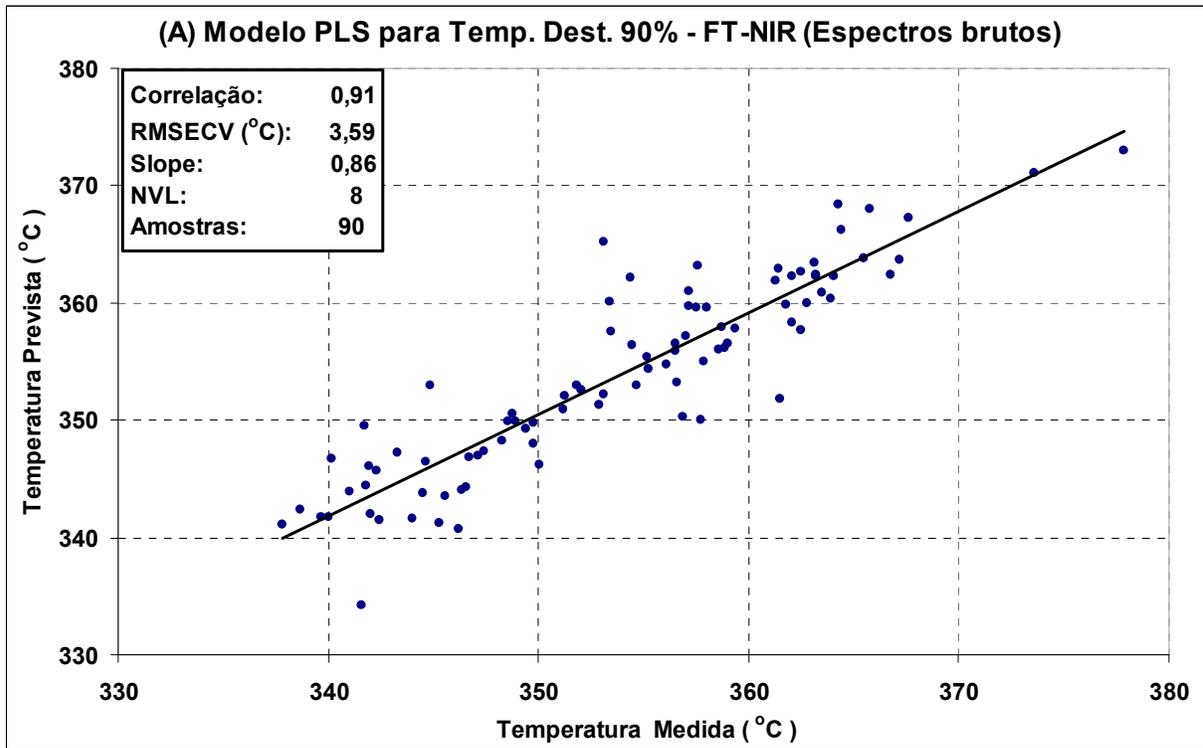


Figura 3.24. Temperaturas previstas a que 90% do volume de diesel é destilado vs. valores de referência para os modelos elaborados empregando-se o FT-NIR comercial (A) e o protótipo construído (B). Dados espectrais brutos.

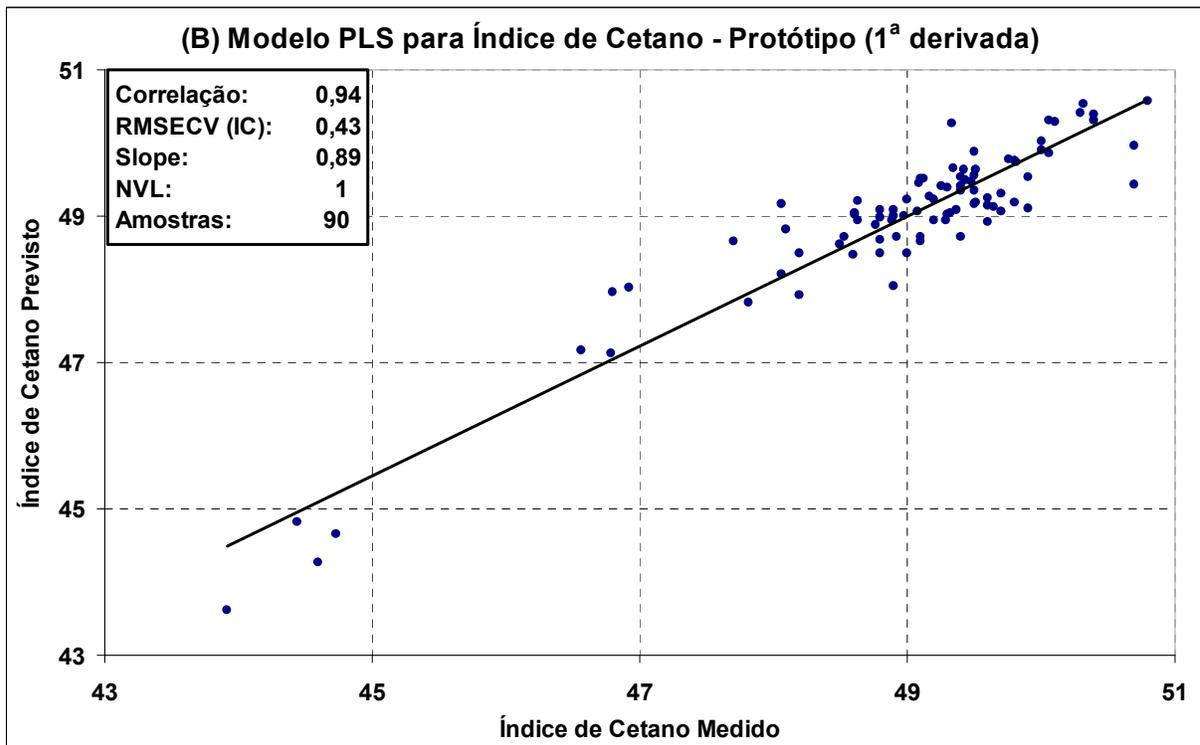
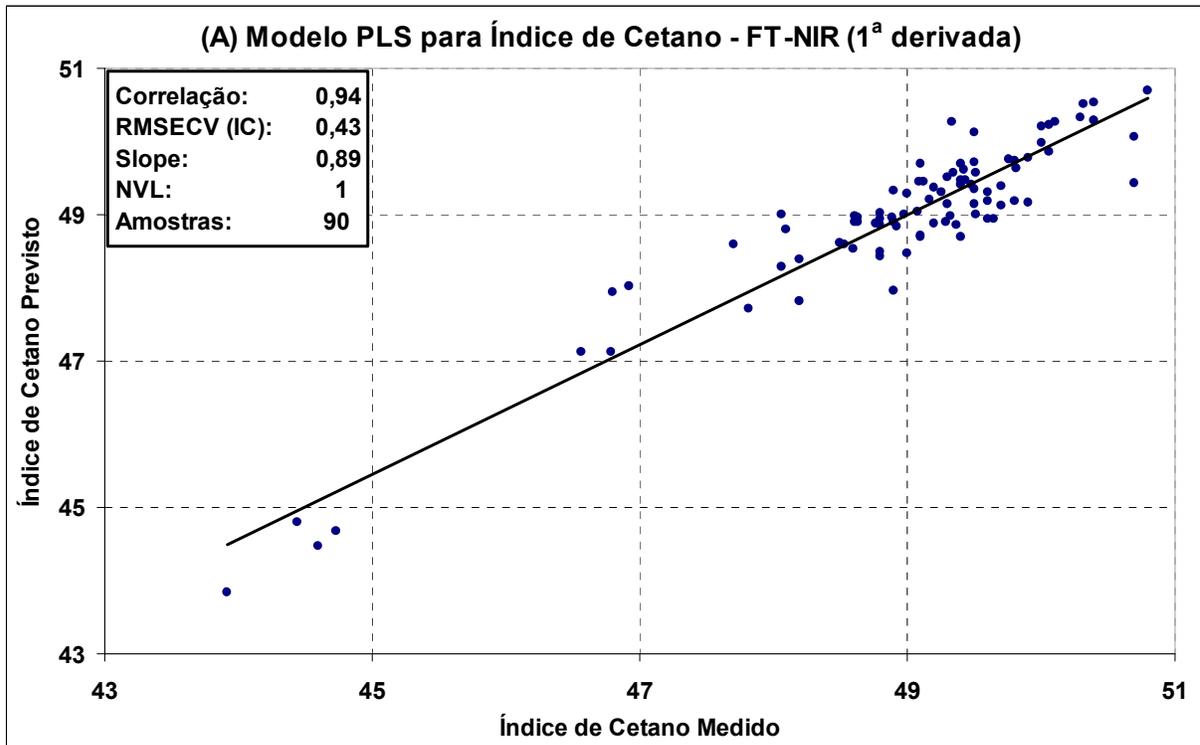


Figura 3.25. Valores de índice de cetano previstos vs. valores de referência para os modelos elaborados empregando-se o FT-NIR comercial (A) e o protótipo construído (B). Dados espectrais com pré-tratamento de 1ª derivada pela técnica de Savitsky-Golay.

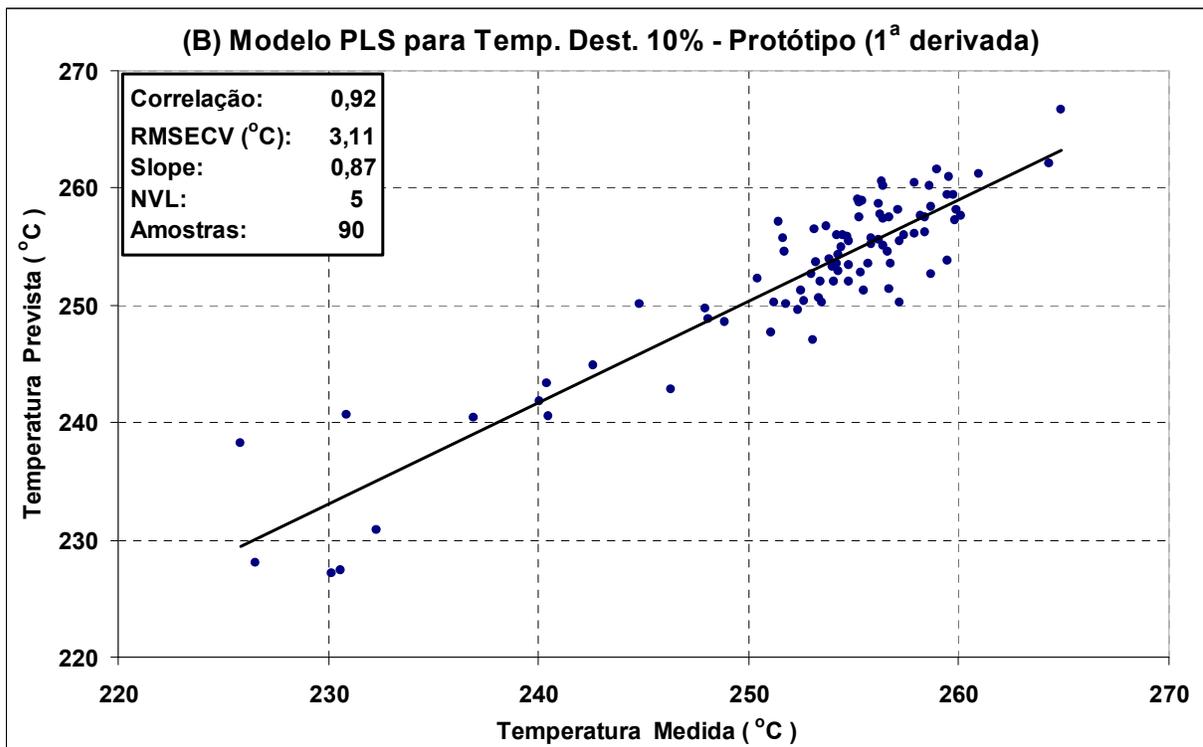
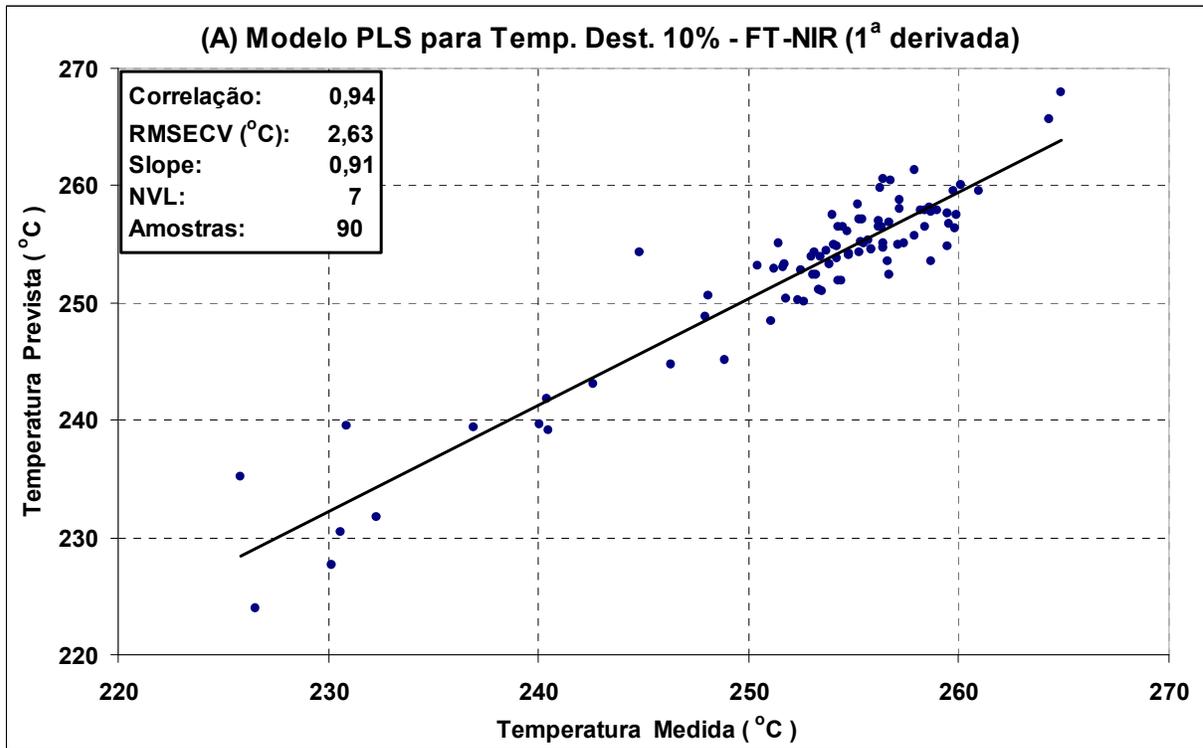


Figura 3.26. Temperaturas previstas a que 10% do volume de diesel é destilado vs. valores de referência para os modelos elaborados empregando-se o FT-NIR comercial (A) e o protótipo construído (B). Dados espectrais com pré-tratamento de 1^a derivada pela técnica de Savitsky-Golay.

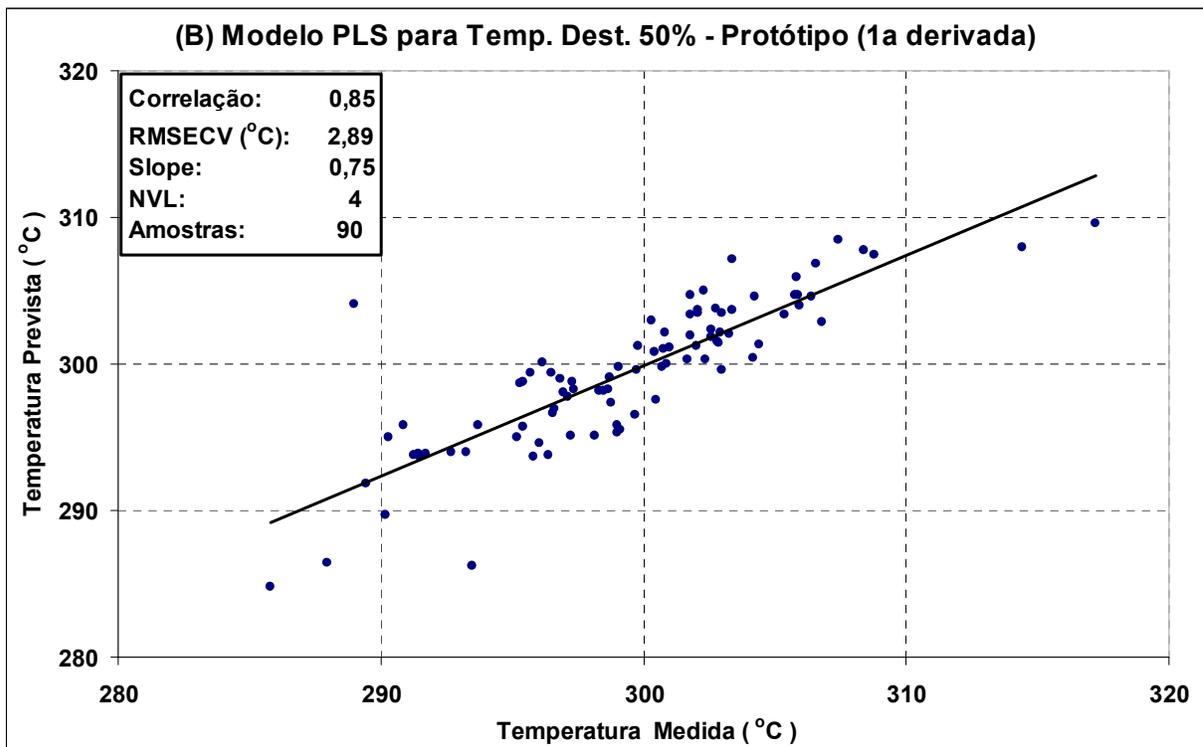
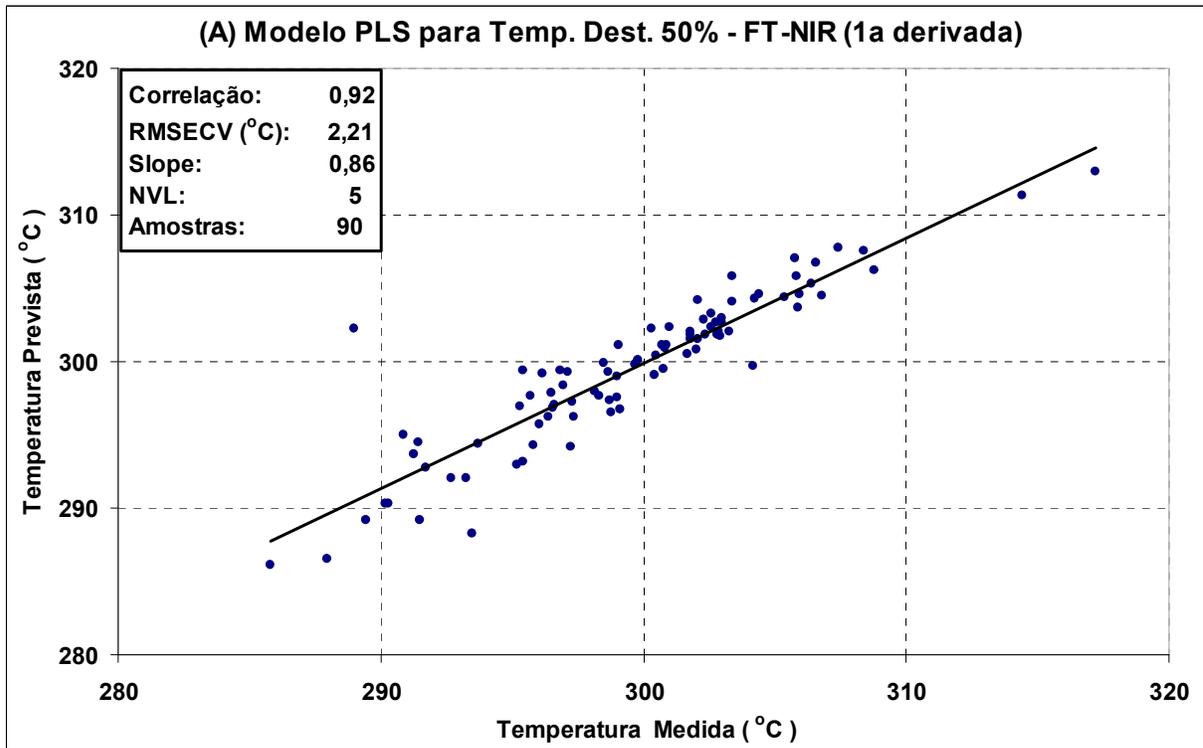


Figura 3.27. Temperaturas previstas a que 50% do volume de diesel é destilado vs. valores de referência para os modelos elaborados empregando-se o FT-NIR comercial (A) e o protótipo construído (B). Dados espectrais com pré-tratamento de 1ª derivada pela técnica de Savitsky-Golay.

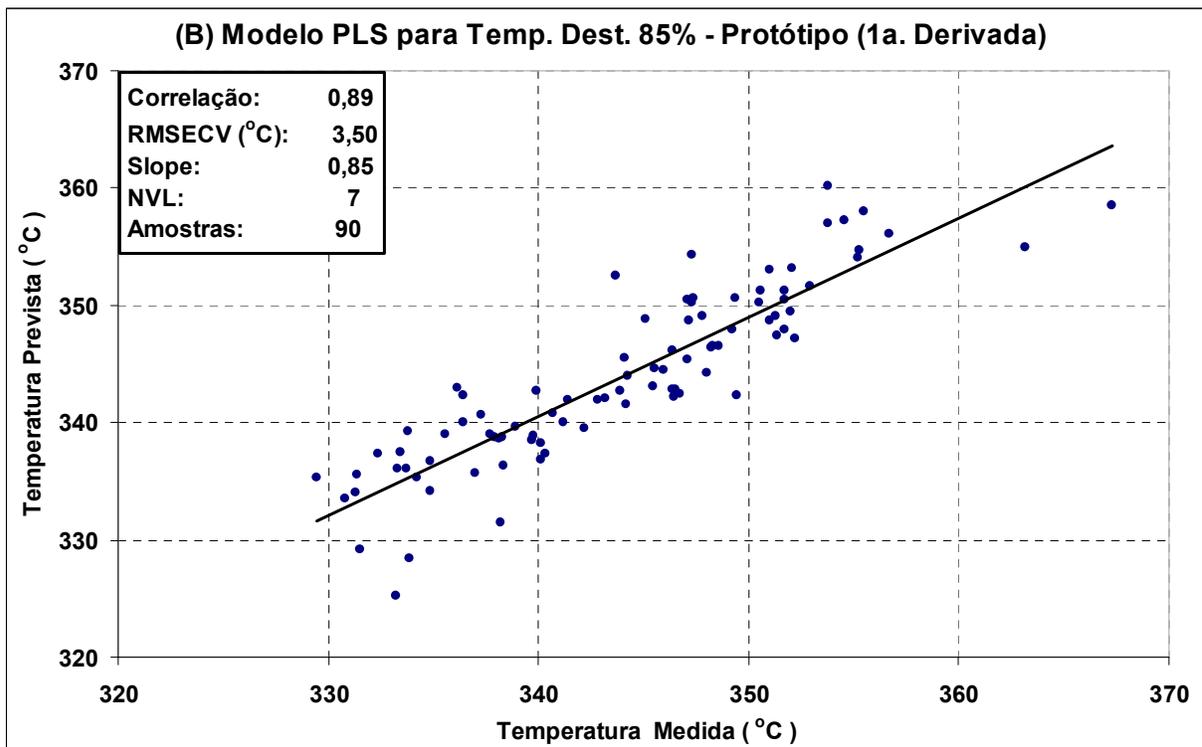
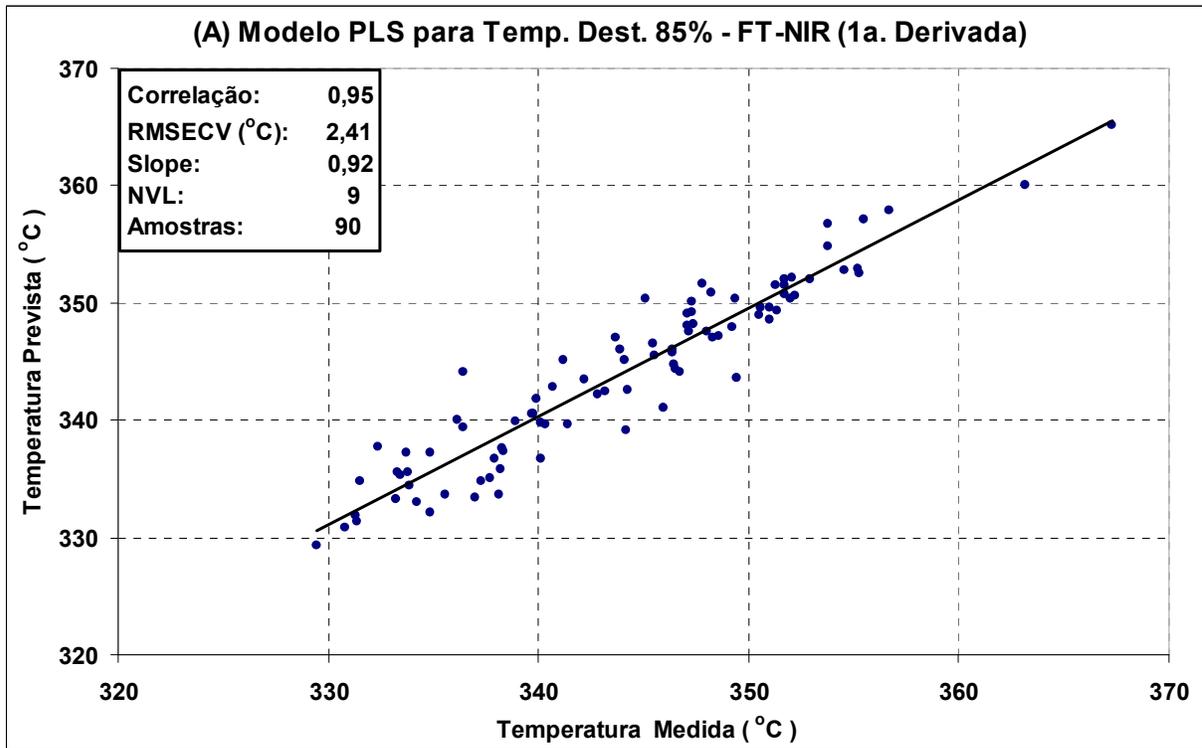


Figura 3.28. Temperaturas previstas a que 85% do volume de diesel é destilado vs. valores de referência para os modelos elaborados empregando-se o FT-NIR comercial (A) e o protótipo construído (B). Dados espectrais com pré-tratamento de 1ª derivada pela técnica de Savitsky-Golay.

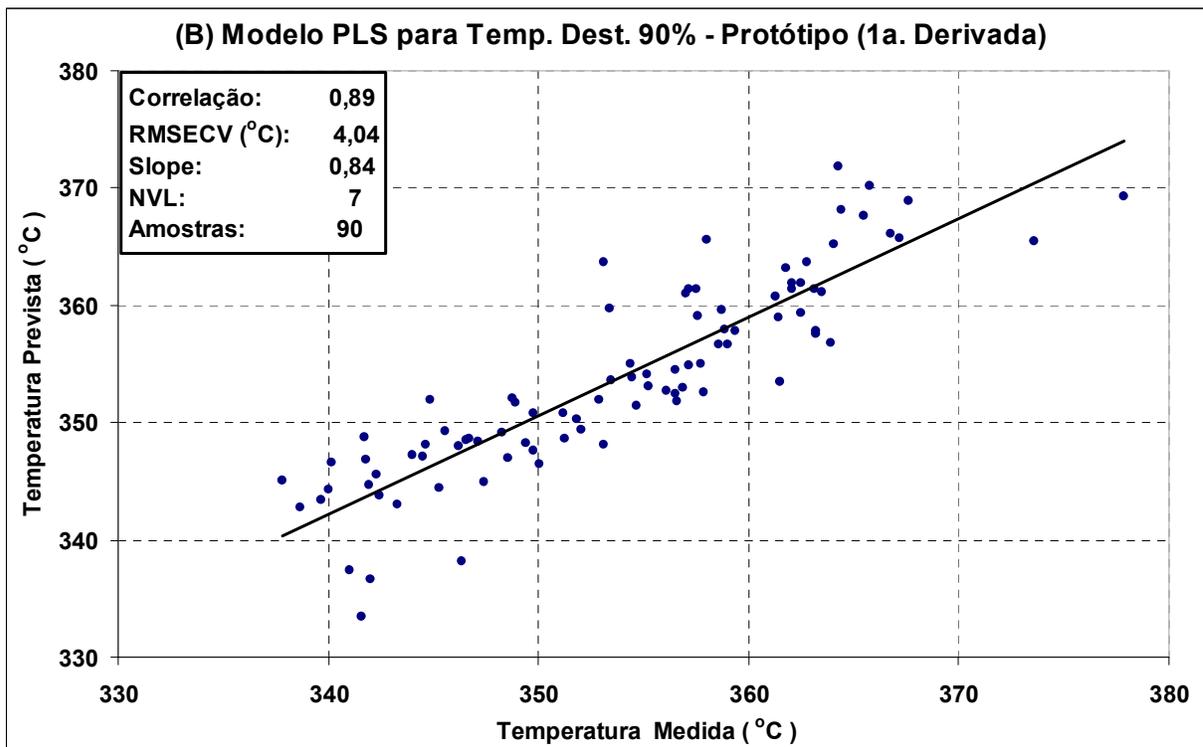
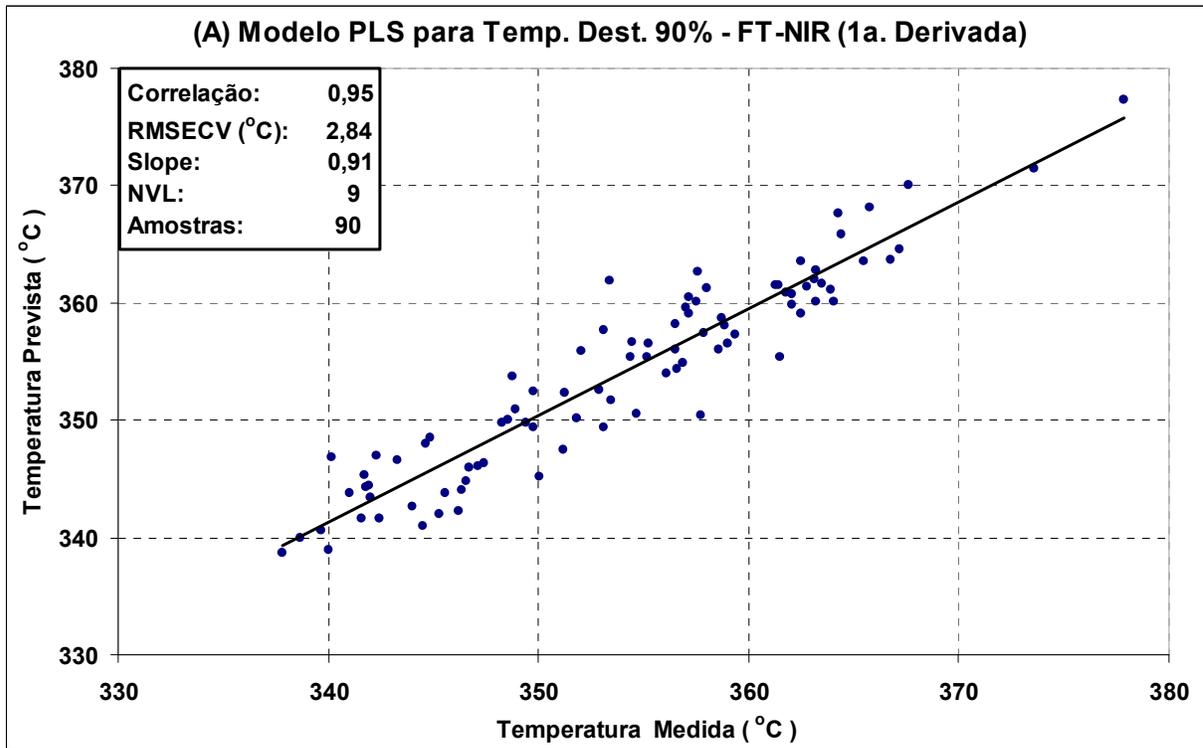


Figura 3.29. Temperaturas previstas a que 90% do volume de diesel é destilado vs. valores de referência para os modelos elaborados empregando-se o FT-NIR comercial (A) e o protótipo construído (B). Dados espectrais com pré-tratamento de 1^a derivada pela técnica de Savitsky-Golay.

4. CONCLUSÕES

Na comparação final do ruído do equipamento desenvolvido é possível verificar que este apresentou uma redução muito grande após a utilização de um controlador de temperatura externo do termostato Peltier do detector NIR.

A mudança da faixa espectral de trabalho para a região de 1600 a 2000 nm e a otimização dos parâmetros de operação do sistema possibilitou uma diminuição adicional do ruído do equipamento, mas cada ganho adicional é proporcionalmente menor, indicando que o desenvolvimento do equipamento está próximo do limite que a tecnologia empregada pode oferecer.

O desempenho global do protótipo obtido em sua avaliação final permite concluir que o equipamento apresenta um bom desempenho, com erros de estimação (RMSECV) dos modelos PLS1 menores que a reprodutibilidade especificada nos métodos analíticos de referência. Com base nos resultados obtidos, pode-se afirmar que os objetivos deste projeto foram plenamente atingidos, tendo sido produzido um protótipo de espectrofotômetro NIR robusto, sem partes móveis e que revelou um desempenho equivalente a um instrumento FT-NIR no desenvolvimento de métodos analíticos voltados à determinação de propriedades do diesel.

O desempenho obtido permite ainda prever o uso do espectrofotômetro na construção de modelos para previsão de outros parâmetros de interesse de outros combustíveis derivados do petróleo e a sua incorporação em instrumentos destinados ao monitoramento de processos em refinarias e indústrias petroquímicas.

O custo de construção do protótipo foi relativamente baixo, ficando em torno de R\$ 15.000 (somente peças), sendo que o item mais caro, o detector de PbS, custou aproximadamente R\$ 5.000. Estes valores são muito inferiores ao custo de compra de um espectrofotômetro NIR de bancada (> R\$ 100.000) mas deve-se ter em conta que o protótipo construído é um aparelho dedicado que trabalha numa faixa espectral reduzida (400 nm para o protótipo vs. 2400 nm para um NIR comercial). De qualquer maneira, o protótipo apresenta uma boa possibilidade de transformação num produto comercial, sobre tudo para

aplicações dedicadas ao monitoramento e controle de processos industriais, notadamente para aplicações nas indústrias de refino de petróleo e processos petroquímicos pois o custo de equipamentos comerciais para esta finalidade chega a ultrapassar R\$ 500.000. Outro aspecto positivo foi a elevada utilização de componentes nacionais na construção do equipamento, com uma participação de aproximadamente 50% do custo total do protótipo, fator que facilitaria a conversão deste trabalho num equipamento comercial com custo competitivo e tecnologia nacional.

5. REFERÊNCIAS

1. Burns, D. A., Margoshes, M., *“Historical Development, Handbook of Near-Infrared Analysis”*, ed. by Donald A. Burns and Emil W. Ciurczak, Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
2. Pasquini, C., *“Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications”*, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2003**, 14(2), 198-219.
3. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., *“Princípios de Análise Instrumental”*, 5^a ed., Bookman, Porto Alegre, 2002.
4. Ciurczak, E. W., *“Principles of Near-Infrared Spectroscopy, Handbook of Near-Infrared Analysis”*, ed. by Donald A. Burns and Emil W. Ciurczak, Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
5. Norris, K. H., *“History of NIR”*, *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, **1996**, 4, 31-34.
6. Norris, K. H., Hart, J. R., *“Direct spectrophotometric determination of moisture content of grain and seeds”*, *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, **1996**, 4, 23-30.
7. Norris, K. H., *“When diffuse reflectance became the choice for compositional analysis”*, *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, **1996**, 4, 34-37.
8. Workman Jr., J. J., Burns D. A., *“Commercial NIR Instrumentation, Handbook of Near-Infrared Analysis”*, ed. by Donald A. Burns and Emil W. Ciurczak, Marcel Dekker Inc., New York 1992 .
9. Stark, E., Lutcher, K., *“NIR Instrumentation Technology”*, *NIR news*, **2005**, 16(7), 13-16.
10. Vaitsman, D., Cienfuegos, F., *“Análise Instrumental”*, Interciência, Rio de Janeiro, 2000.
11. Bezerra da Silva, H. E., *“Desenvolvimento de um espectrofotômetro infravermelho próximo com transformada de Hadamard”*, Tese de Doutorado, Unicamp, 1999 .
12. Willard, H, Merrit Jr., L., Dean, J., *“Análise Instrumental”*, 2^a ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1979.
13. Brimrose Corporation of America, *“Introduction to acousto optic”*, www.brimrose.com, 2007.

14. Westbrook, S. R., Hutzler, S. A., *"The use of AOTF-NIR spectrometers to analyze Fuels"*, Southwest Research Institute, San Antonio, 1996.
15. Guchardi, R., Pasquini, C., *"Evaluation of a dual-beam near-infrared spectrometer based on acoustic-optic tunable filters"*, *Applied Spectroscopy*, **2001**, 55(4), 454-457.
16. Stchur, P., Cleveland, D., Zhou, J., Michel, R. G., *"A review of recent applications of near infrared spectroscopy, and of the characteristics of a novel PbS CCD array-based near-infrared spectrometer"*, *Applied Spectroscopy Reviews*, **2002**, 37(4), 383-428.
17. Workman Jr., J. J., *"A brief review of near infrared in petroleum product analysis"*, *J. Near Infrared Spectroscopy*, **1996**, (4), 69-74 .
18. Sacorague, L. A., *"Avaliação de diferentes regiões do espectro do infravermelho próximo na determinação de parâmetros de qualidade de combustíveis empregando ferramentas quimiométricas"*, Tese de Doutorado, Unicamp, 2004.
19. Bueno, A. F., *"Caracterização de petróleo por espectroscopia no infravermelho próximo"*, Dissertação de Mestrado, Unicamp, 2004.
20. Buchanam, B., *"NIR Analysis of Petrochemicals, Handbook of Near-Infrared Analysis"*, ed. by Donald A. Burns and Emil W. Ciurczak, Marcel Dekker Inc., New York, 1992 .
21. Ellis, J. W., *Physical Review*, **1923**, 22, 200.
22. Ellis, J. W., *Physical Review*, **1924**, 23, 48.
23. Lidded, U., Casper, C., *Journal of National Bureau of Standards*, **1933**, 11, 599.
24. Rose, F. W., *Journal of National Bureau of Standards*, **1938**, 20, 129.
25. Fry, D. L., Nusbaum, R. E., Randall, H. M., *Journal of Applied Physics*, **1946**, 17, 150.
26. Heigl, J. J., Bell, M. F., White, J. U., *Analytical Chemistry*, **1947**, 19, 290.
27. Evans, A., Hibbard, R. R., Powell, A. S., *Analytical Chemistry*, **1951**, 23, 1604.
28. Ahmadi, A. S., *Iranian Petroleum Institute*, **1968**, 30, 164.

29. Kelly, J. J., Barlow, C. H., Jinguji, T. M., Callis, J. B., *Analytical Chemistry*, **1989**, 61, 313.
30. Kelly, J. J., Callis, J. B., “*Fast, non destructive analytical procedure for the simultaneous estimation of major classes of hydrocarbon constituents of finished gasoline*”, Center for Process Analytical Chemistry, University of Washington, Seattle 1989.
31. Foulk, S. J., Catalano, V. J., *American Laboratory*, **1989**, 11, 76.
32. Descales, B., Lambert, D., Martens A., *Petroles et Techniques*, **1989**, 2, 2.
33. Lambert, D., Ventron, G., Martens, A., Patents EP 304,232, EP 0,305,090, 1988.
34. Lambert, D., Bages, S., Reneux, H., Patent FR 2,685,775, 1991.
35. Martens, A., Vidal, J. L., Laurent, J., Patent EP 328,826, 1987.
36. Lambert, D., Martens, A., Patent EP 285,251, 1987.
37. Büttner, G., “*The use of NIR analysis for refineries*”, *Process Control and Quality*, **1997**, 9, 197-203.
38. McClure, W. F., Near Infrared Instrumentation - Near Infrared Technology, ed. by Phill Williams and Karl Norris, The American Association of Cereal Chemist, St. Paul, MN, p. 111 2001 .
39. Gilway Technical Lamp, Engineering Catalog, 169, 2007 .
40. International Crystal Laboratories, Sealed Liquid Spectrophotometer Cells, Internet Catalog, www.internationalcrystal.net, 2009.
41. Optometrics Corporation, Diffraction Gratings 2008 Catalog, 10, 2008.
42. Sensarray Infrared – Agiltron Inc., Lead Sulfide PbS Infrared Detector Array, Internet Catalog, www.agiltron.com, 2009.
43. Newport Corporation, Oriel PbS and PbSe Infrared Detectors, Internet Catalog, www.newport.com, 2009.
44. Cal Sensors Inc., 256 Element Array Programming Manual, 2005.
45. Miller, C. E., “*Chemical Principles of Near-Infrared Technology, Near Infrared Technology*”, ed. by Phill Williams and Karl Norris, The American Association of Cereal Chemist, St. Paul, 2001.

46. Wavelength Electronics Inc., WTC3293 Thermoelectric Temperature Controller Demo Board, 2003 .
47. U.S. Sensors Corporation, Thermistor Catalog, 8-9, 2007.
48. Kemeny, G. J., *“Process Analysis, Handbook of Near-Infrared Analysis”*, ed. by Donald A. Burns and Emil W. Ciurczak, Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
49. Kaye, W., *“Resolution and stray light in near infrared spectroscopy”*, *Applied Optics*, **1975**, 14(8), 1977-1986.
50. Norris, K., *“Hazards with near infrared spectroscopy in detecting contamination”*, *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, **2009**, 17, 165-166.
51. American Society for Testing Materials, *“ASTM D 4737 Rev. 04: Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation”*, West Conshohoken, 2004.
52. American Society for Testing Materials, *“ASTM D 86 Rev. 09: Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure”*, West Conshohoken, 2009.