# UM SISTEMA PARA QUALIFICAÇÃO DE GASES BASEADO EM ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

José Alexandre de França<sup>\*</sup>, Ana Lúcia de Souza Madureira Felício<sup>†</sup>, Rodger Vitoria Pereira<sup>‡</sup>, José Cláudio da Silva Júnior<sup>\*</sup>, Lucas da Silva Dias<sup>\*</sup>, Priscila Pagliari Pinheiro<sup>\*</sup>, Jean Carlos Fabiano dos Santos<sup>\*</sup>

\* Laboratório de Automação e Intrumentação Inteligente (LA2I) - Universidade Estadual de Londrina Rod. Celso Garcia Cid, s/n - Campus Universitário - 86057-970 Londrina - PR, Brasil

> <sup>†</sup>Instituto de Tecnologia Desenvolvimento Econômico Social (ITEDES) Av. Presidente Castelo Branco, 655 - 86082-760 Londrina - PR, Brasil

> > <sup>‡</sup>Copel Distribuição S.A. R. Chile, 10 - 86010-220 Londrina - PR, Brasil

## Emails: franca@la2i.com, analusou@hotmail.com, rodger.pereira@copel.com, joseclaudio.silvajr@gmail.com, lucas\_c1@hotmail.com, priscilapagliari@gmail.com, jeancffs@gmail.com.

**Abstract**— It is possible to quantify substances in complex mixtures by observing the interaction of these substances with electromagnetic radiation. This is because the chemical bonds present in the molecules of substances absorb light energy at specific wavelengths. This principle is the basis of many commercial instruments that have been used for decades. Unfortunately, these instruments are very expensive. With the advancement in technology, optical-electronic components have become cheaper, compact and efficient. For this reason, several authors have proposed portable instruments, low cost but based on the same physical principle of the more sophisticated commercial instruments. However, most of these instruments only observe the intensity of light in the UV-VIS band. In this region, the phenomenon of absorption of light by chemical bonds is much more intense. Therefore, the development of instruments for UV-VIS is less complex. In this paper, the design and construction of an optical-electronic system for the quantification of gas concentration, for the range of 1,390 to 2,500 nm, is discussed. The design can be easily adapted to the measurement of concentrations of other types of substances. To do this, simply replace the way light radiation interacts with the sample.

Keywords— Light Measurement, Gas Cell, Pyroelectric Infrared Detectors; Spectrophotometer, Gas Sensor.

**Resumo**— É possível quantificar substâncias em misturas complexas observando a interação dessas substâncias com radiação eletromagnética. Isto porque as ligações químicas presentes nas moléculas das substâncias absorvem energia luminosa em comprimentos de onda específicos. Este princípio é a base de inúmeros instrumentos comerciais que são utilizados há décadas. Infelizmente, estes instrumentos são muito caros. Com o avanço na tecnologia, componentes óptico-eletrônicos tornaram-se mais baratos, compactos e eficientes. Por isso, diversos autores propuseram instrumentos portáteis, de baixo custo, mas baseados no mesmo princípio físico dos instrumentos comerciais, mais sofisticados. Contudo, a maioria desses instrumentos observam apenas a intensidade de luz na faixa UV-VIS. Nesta região, o fenômeno de absorção da luz pelas ligações químicas é muito mais intenso. Por isso, o desenvolvimento de instrumentos para UV-VIS é menos complexo. Neste trabalho, discute-se o projeto e a construção de um sistema óptico-eletrônico para quantificação de concentração de gases, para a faixa de 1.390 a 2.500 nm. O projeto pode ser facilmente adaptado à medição de concentrações de outros tipos de substâncias. Para isso, basta substituir o modo como a radiação luminosa interage com a amostra.

**Palavras-chave** Medição de Luz, Cela de Gás, Detector Piroelétrico Infravermelho, Espectrofotômetro, Sensor de Gás.

#### 1 Introdução

É possível quantificar determinadas substâncias em misturas complexas observando a interação dessas substâncias com radiação eletromagnética. Isto porque as ligações químicas presentes nas moléculas das substâncias absorvem energia luminosa em comprimentos de onda específicos. Assim, medindo-se a intensidade de luz que atravessa ou é refletida por uma amostra da mistura em análise, pode-se inferir a quantidade da substância de interesse. Mais especificamente, quanto menor for a intensidade da luz que atravessa ou é refletida pela mistura, maior será a concentração da substância de interesse. Este princípio é a base de inúmeros instrumentos comerciais que são utilizados há décadas para, por exemplo, quantificar os constituintes do leite de vaca (Kawamura et al., 2007), de tecidos biológicos (Giusto et al., 2010). Infelizmente, esses instrumentos comerciais de bancada são muito caros. Dependendo da faixa do espectro de luz analisada por eles, o preço desses instrumentos pode facilmente atingir o valor de USD 100,000.00.

Na última década, com o avanço na tec-

nologia utilizada na fabricação de componentes óptico-eletrônicos, dispositivos como, por exemplo, LEDs, grades de difração e sensores ópticos, tornaram-se mais baratos, compactos e eficientes. Por isso, diversos autores propuseram instrumentos portáteis, de baixo custo, mas baseados no mesmo princípio físico dos instrumentos de bancadas comerciais, mais sofisticados. Neste contexto, pode-se citar os protótipos desenvolvidos para tipagem sanguínea ABO, fator Rh, e reações cruzadas do sangue humano (Fernandes et al., 2015); quantificação de açúcar (Brix), pH e concentração de antocianina em uvas para vinho (Larrain et al., 2008). De fato, alguns trabalhos propuseram protótipos construídos até com o brinquedo LEGO para uso educacional (Knagge and Raftery, 2002). Isto levou Mohammad et al. (2015) a afirmarem que o espectrofotômetro baseado em LEDs pode competir com um convencional.

Todos os trabalhos citados anteriormente têm uma semelhança importante: observam apenas a intensidade de luz nos comprimentos de onda inferiores a 1.000 nm (região normalmente referenciada por UV-VIS). Nesta região, o fenômeno de absorção da luz pelas ligações químicas é muito mais intenso. É por isso que Taha et al. (2017) utilizaram uma simples mídia de CD como grade de difração para comprimentos de onda inferiores a 1.000 nm.

O princípio fundamental da espectrometria é determinar a concentração de substâncias através da medição da absorção da luz em comprimentos de onda específicos. Para isso, muitos trabalhos utilizam diversos LEDs (um para cada comprimento de onda de interesse) e um único receptor (com uma banda mais larga). Assim, quando apenas um LED emite luz, é possível inferir a quantidade de luz absorvida pela amostra em um comprimento de onda específico. Essa é a técnica utilizada por diversos autores. Contudo, novamente, essa técnica funciona melhor para a região UV-VIS. Isto porque, nesta região, os LEDs possuem bandas mais estreitas (tipicamente, FWHM<sup>1</sup> de 40 a 80 nm). Por exemplo, para determinar a concentração de diferentes tipos de gases, Degner et al. (2010) utilizaram LEDs em cinco diferentes comprimentos de onda: 255, 285, 320, 405 e 590 nm. Se o FWHM dos LEDs utilizados fossem maiores, um LED poderia emitir uma potência significativa em um outro comprimento de onda de interesse. Assim, não seria possível utilizar LEDs para inferir a absorção em comprimentos de onda específicos. Isto é o que acontece para comprimentos de onda acima de 1.000 nm, pois os LEDs dentro desta faixa possuem, tipicamente, FWHM de 200 nm.

Neste trabalho, discute-se o projeto e a construção do sistema óptico-eletrônico de um protótipo para quantificação de concentração de gases em misturas gasosas. A faixa de interesse vai de 1.390 a 2.500 nm (faixa NIR - Near Infrared). O sistema usa uma fonte de luz branca e uma grade de difração para ser possível determinar a absorcão em diferentes comprimentos de onda independentemente. Como já discutido, para essa faixa de interesse, a radiação eletromagnética absorvida pelas ligações químicas do analito é muito baixa. Por isso, para aumentar o caminho óptico do sistema, o porta-amostra utilizado é uma cela de gás do tipo White (1942), que é a peça de valor mais elevado do sistema. Contudo, o projeto pode ser facilmente adaptado à medição de concentrações de outros tipos de substâncias. Para isso, basta apenas substituir o modo como a radiação luminosa interage com a amostra.

Na literatura, pode-se destacar outros trabalhos que também propuseram protótipos que medem a absorção da luz em comprimentos de onda acima de 1.000 nm. É o caso, por exemplo, dos trabalhos de Moreira et al. (2016) e Ribeiro et al. (2016), para quantificação de água no leite, o de Gentilin et al. (2016), para medição de umidade em café em pó, o de Moreira et al. (2018), para detecção de fraude por adição de álcool na gasolina. Contudo, a principal diferença entre os trabalhos citados e o protótipo proposto é o número de comprimentos de onda observados. Nos trabalhos citados (Moreira et al., 2016; Ribeiro et al., 2016; Gentilin et al., 2016; Moreira et al., 2018), a absorção da potência luminosa foi observada em menos que cinco comprimentos de onda diferentes. Como já discutido, ao realizar a calibração multivariada, para aplicar algoritmos estatísticos mais complexos e eficientes, é necessário monitorar mais comprimentos de onda. No caso do protótipo apresentado neste trabalho, dentro da faixa de interesse, a absorção da luz é monitorada em 256 comprimentos de onda distintos. Isto permitirá realizar um pós-processamento estatístico nos dados que, em teoria, poderá deixar o instrumento desenvolvido com o sistema proposto bastante robusto.

## 2 Sistema Proposto

A Figura 1 apresenta um esboço da parte óptica do sistema proposto. Ele possui a fonte de luz de banda larga com refletor parabólico que molda os raios dispersos em raios de luz paralelos com propagação uniforme. A maior parte da potência é direcionada para o interior de uma cela de gás, usada como porta amostra, que possui válvulas superiores por onde pode-se injetar e retirar amostras de gases. De acordo com o tipo e a quantidade dos gases no interior da cela de gás, a potência luminosa em alguns comprimentos de onda

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Full Width at Half Maximum (FWHM): Largura à Meia Altura relativo a 50% de intensidade. Por exemplo, se foi medido que um LED possui 50% da sua intensidade máxima em  $\pm 20$  nm do seu comprimento de onda central, seu FWHM é 40 nm.



Figura 1: Esboço do sistema proposto.

é absorvida. Também, parte da luz branca que sai da cela de gás atinge uma grade de difração, que separa os comprimentos de onda da luz no espaço, em regiões bem definidas. A maior parte da luz difratada atinge uma lente convergente, que distribui a luz difratada na superfície de um sensor eletrônico. Com esse sensor, como demonstrado nas seções seguintes, é possível estimar a luz absorvida pela amostra de gás em 256 comprimentos de onda distintos.

## 2.1 Fonte de Luz

Quando a faixa de interesse está na região NIR, a potência da fonte de luz tem que ser maior. Por isso, quando se usam LEDs, a maioria dos protótipos que atuam nesta região usa dois ou mais LEDs de um mesmo comprimento de onda (Moreira et al., 2016; Ribeiro et al., 2016; Gentilin et al., 2016; Moreira et al., 2018). Contudo, quando a substância de interesse é gasosa, para ter-se maior sensibilidade, a necessidade de potência é ainda maior, pois a concentração do analito é menor.

A fonte de luz branca utilizada no protótipo proposto foi uma lâmpada halógena, com filamento de tungstênio, de 35 W e fabricada pela empresa Foss. Este tipo de lâmpada foi escolhida porque ela emite luz na faixa de interesse. A potência da lâmpada é elevada, o que aumenta a temperatura do sistema. Contudo, essa potência foi necessária porque o sensor de luz utilizado na solução proposta é do tipo piroelétrico, que precisa que a energia luminosa tenha também energia térmica. Assim, isso impossibilita o uso de LEDs e outras fontes de luz de menor potência.

No protótipo proposto, devido a exigência do tipo de sensor utilizado na recepção da luz, a fonte de luz deve ser pulsada. No caso da luz utilizada, a única forma de atingir esse pré-requisito é de forma mecânica. No sistema proposto, o *chopper* é um disco de aço inox, fixo no eixo de um motor de passo, acionado digitalmente por um microcontrolador.



Figura 2: Esboço do porta-amostras com controle de temperatura utilizado no sistema proposto.

## 2.2 Porta-Amostra

Normalmente, ao contrário das misturas sólidas e líquidas, a densidade das misturas gasosas é muito baixa. Por isso, normalmente, há poucas moléculas do analito para interagir com a radiação luminosa. Assim, na espectrometria NIR, é importante que o volume da amostra em análise esteja distribuído em um caminho óptico o mais estreito e comprido possível. Dessa forma, a energia luminosa interagirá com a maior quantidade possível de moléculas do analito. Em vista disto, no sistema proposto, foi utilizado uma cela de gás modelo Cyclone C2 (Figura 2), da empresa Specac. Essa cela de gás tem caminho óptico variável (entre 0,5 e 2,5 m), volume fixo de 190 ml e suporta uma pressão máxima de 5 psi. Nos testes realizados, o caminho óptico considerado foi sempre o maior (2,5 m).

Na parte superior da cela de gás modelo Cyclone C2, há duas válvulas, para injeção e retirada de gás. Por sua vez, na parte inferior da cela, há duas aberturas (Figura 2). Uma abertura é a entrada da cela, para onde os raios de luz da fonte devem ser direcionados. A outra abertura é a saída, de onde saem os raios de luz após passarem pelo interior da cela. O modelo Cyclone C2 é uma cela de gás do tipo White (1942). Para manter o seu volume total pequeno, há um conjunto de espelhos em seu interior. Através desses espelhos, a luz que entra na cela é refletida diversas vezes para manter o caminho óptico efetivo comprido o suficiente. É através de ajustes nesses espelhos que o caminho óptico da cela de gás pode ser variado.

Para misturas gasosas, a concentração do analito depende do volume, da pressão e da temperatura da amostra. Entre uma análise e outra, é importante que pelo menos dois desses parâmetros sejam fixos. No sistema proposto, o volume do porta-amostras já é fixo, então, por comodidade, optou-se por controlar a temperatura da amostra. Por isso, um sistema para controlar a temperatura da cela de gás foi desenvolvido (Figura 2). Como ilustrado na Figura 2, a cela de gás é envolvida dentro de uma estrutura de alumínio. Tal estrutura é resfriada por duas pastilhas Peltier. A face quente dessas pastilhas é resfriada por radiadores e elas são acionadas digitalmente por uma ponte H. Essa ponte é controlada por um controlador PI digital. No ambiente no qual se pretende usar o sistema desenvolvido não ocorrem mudanças bruscas de temperatura. Por isso, o controlador digital projetado não é muito complexo, mas foi capaz de manter constante a temperatura do conjunto (porta-amostras e mistura em análise).

# 2.3 Sistema Óptico

Como já discutido, o sistema precisa medir a absorção da luz em comprimentos de onda distintos. Quanto maior a complexidade da mistura que se deseja analisar, maior é a quantidade de comprimentos de onda que se deve observar.

A Figura 3 ilustra o que ocorre quando um raio de luz branca atinge a superfície de uma grade de difração. Como ilustrado, a superfície desta grade possui ranhuras, que têm um ângulo  $\theta$  com o plano,  $\pi_b$ , ao qual a base da grade pertence (Figura 3). Este ângulo é conhecido como ângulo de blaze e é um parâmetro intrínseco da grade de difração. Como ilustrado na Figura 3, quando um raio de luz branca atinge a superfície da grade, o ângulo  $\beta$  (em relação a normal) do raio difratado está relacionado com o comprimento de onda ( $\lambda$ ) da luz difratada e o ângulo,  $\alpha$ , do raio incidente (Figura 3). Matematicamente, essa relação é dada por

$$\operatorname{sen}\beta = \frac{\lambda}{d} - \operatorname{sen}\alpha,\tag{1}$$

onde a distância *d* é outro parâmetro intrínseco da grade de difração, referenciado por "período" (Figura 3).

Da equação anterior, observa-se que a grade de difração separa por ângulos os comprimentos de onda da luz difratada. Além disso, na Figura



Figura 3: Princípio de difração da luz em uma grade.



Figura 4: Inclinação da lente em relação a grade de difração.

1, a luz emitida pela lâmpada entra na cela de gás, percorre um caminho óptico de 2,5 m (dentro da cela), até atingir a grade de difração. Assim, os raios de luz que incidem na grade podem ser considerados colimados (paralelos). Dessa forma, os raios difratados e de mesmo comprimento de onda são também colimados.

Um parâmetro importante do projeto óptico do sistema da Figura 1 é o ângulo de inclinação da grade de difração (referenciado por  $\psi$ ). Contudo, da Figura 3, vê-se que  $\psi$  é dado por

$$\psi = \frac{\pi}{2} - \alpha. \tag{2}$$

Também, é possível reescrever (1) como sendo

$$\beta(\lambda) = \arcsin\left(\frac{\lambda}{d} - \operatorname{sen}\alpha\right).$$
 (3)

Com isso, dado uma faixa de interesse, com comprimentos de onda máximo e mínimo, respectivamente, iguais a  $\lambda_{\max}$  e  $\lambda_{\min}$ , da equação anterior, é possível obter-se os ângulos de difração correspondentes, respectivamente,  $\beta_{\max}$  e  $\beta_{\min}$ , como ilustrado na Figura 4.

Observa-se que, dependendo de  $\lambda_{\max} \in \lambda_{\min}$ , normalmente,  $\beta_{\max} \neq \beta_{\min}$ . Assim, a lente que receberá os raios difratados da grade deve ter um ângulo de inclinação ( $\phi$ ) com a normal para que os raios difratados que incidem na lente sejam uniformemente distribuídos na superfície da lente (Figura 4). Pode ser demonstrado que  $\phi$  é dado por

$$\phi = (\beta_{\max} + \beta_{\min})/2. \tag{4}$$

Caso o posicionamento da lente convergente do sistema (Figura 1) satisfaça (4), o ângulo de incidência dos raios difratados da grade e referentes aos comprimentos de onda  $\lambda_{\max}$  e  $\lambda_{\min}$  serão complementares e iguais a

$$\rho = (\beta_{\max} - \beta_{\min})/2, \tag{5}$$



Figura 5: Relação entre o comprimento do sensor e a distância focal da lente.

como ilustrado na Figura 5. Além disso, é importante que os raios de todos os comprimentos de onda de interesse, ou seja, aqueles entre  $\lambda_{\max}$  e  $\lambda_{\min}$ , incidam em algum ponto da superfície do sensor. Assim, existe uma relação entre o comprimento do sensor, representado por  $2\delta$  (Figura 5), e a distância focal (f) da lente, ou seja,

$$\delta = f \operatorname{sen}\rho. \tag{6}$$

Assim, caso a equação anterior seja satisfeita, como cada comprimento de onda incidirá na lente convergente com um ângulo diferente e dependente do comprimento de onda, cada ponto da superfície do sensor receberá luz de apenas um comprimento de onda.

È importante notar que (5) dá a "capacidade de projeção" dos feixes de luz, ou seja, o quanto eles se espalham por unidade de comprimento. Essa capacidade de projeção, através de (6), define a distância focal que a lente deve ter para cobrir a superfície de todo o sensor. Isto também impõe uma restrição física, que define a distância (h) ótima entre a grade e a lente. Se essa distância for muito grande, da Figura 4, fica claro que nenhuma luz referente aos comprimentos de onda  $\lambda_{\rm max}$  e  $\lambda_{\rm min}$  atingem a superfície da lente. Por outro lado, se essa distância for muito pequena, da Figura 1, fica claro que o suporte da lente impede que os raios que saem da cela de gás incidam no plano da grade de difração. Matematicamente, pode ser demonstrado, que

$$h = (R + L/2 - \eta L) \cot \rho, \tag{7}$$

onde  $\cot \rho$  é a cotangente de  $\rho$ , R é o raio da lente convergente, L é a largura da grade de difração (considerada quadrada) e  $\eta$  é a percentagem da potência luminosa dos comprimentos  $\lambda_{\max}$  e  $\lambda_{\min}$ que incidem na lente.

Para a implementação prática do projeto proposto, há poucas opções de materiais disponíveis no mercado (lâmpadas, grades de difração, lentes convergentes, etc). Se o projeto proposto fosse fabricado em larga escala, seria possível encomendar componentes com características ópticas específicas. Contudo, para implementação de um único

protótipo, é necessário ater-se ao que há disponível no mercado. Por isso, a grande de difração utilizada é da Edmund Optics, com L = 30 mm, ângulo blaze de 28,68° e d = 1/600 mm. Também, a lente convergente utilizada é do tipo asférica, tem R = 12 mm e f = 18 mm. O ângulo de inclinação da grade atribuído foi  $\psi = 28, 3^{\circ 2}$ . Assim, de (2),  $\alpha = 61, 7^{\circ}$ . Então, como  $\lambda_{\text{max}} = 2.500$ nm e  $\lambda_{\min} = 1.390$  nm, de (3),  $\beta_{\max} \approx 38, 3^{\circ}$  e  $\beta_{\min} \approx -2,7^{\circ}$ . Assim, de (4) e (5),  $\phi \approx 17,8^{\circ}$  e  $\rho = 20,5^{\circ}$ . Também, de (7), considerando que  $\eta = 34\%$  da luz emitida nos comprimentos de onda  $\lambda_{\max} \in \lambda_{\min}$  deve atingir a lente convergente, h = 45 mm. Por último, a distância (D) da cela de gás ao centro da grade de difração (Figura 1) não possui restrição matemática. Por isso, apenas por questões de espaço, ela foi feita igual a D = 84, 7 mm.

É importante observar que, devido a restrição imposta por (6), as características da lente convergente utilizada tem relação com a dimensão linear do sensor usado na recepção. O comprimento do sensor utilizado é  $2\delta = 12, 8$  mm. Por isso, de (6) e como  $\rho = 20, 5^{\circ}$ , o foco da lente convergente deveria ser de 16,8 mm. Na prática, foi utilizada uma lente asférica de f = 18 mm. Como a distância focal da lente utilizada é maior que a calculada, parte da potência luminosa nos comprimentos de onda mais externos não atingirão o sensor. Contudo, nos testes realizados, isto não teve um impacto muito grande nos resultados obtidos.

## 2.4 Sistema Eletrônico

Sistemas baseados em um único elemento sensitivo tendem a ser mais baratos. Contudo, como a grade de difração separara os comprimentos de onda em ângulos, é necessário girar a grade para que os raios de luz referentes a diferentes comprimentos de onda atinjam a superfície deste único elemento. Isto é ruim, pois o sistema fica mais susceptível a desalinhamentos, que normalmente ocorrem com o passar do tempo. Uma alternativa é utilizar uma grande de difração fixa e um sensor formado por diversos elementos sensores. Esta foi a abordagem adotada no presente trabalho.

A distância (referenciada por  $L_2$  na Figura 5) entre a superfície da lente convergente e o sensor utilizado depende de um parâmetro intrínseco da lente, chamado de distância focal traseira, que é a distância da superfície da lente ao ponto focal. No caso da lente utilizada, essa distância deve ser  $L_2 = 11,7$  mm. Assim, desde que mais esta restrição seja satisfeita, pelo discutido na seção ante-

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>A saída da cela de gás tem diâmetro de 36 mm. Então, como a grade de difração tem L = 30 mm e  $\psi = 28, 3^{\circ}$ , parte da energia fornecida pela lâmpada não atinge a grade. Se uma grade com área maior fosse utilizada, poder-se-ia usar uma lâmpada de menor potência. Contudo, o preço desse componente aumenta significativamente com o aumento de L.

rior, a luz que atinge a superfície do sensor tem os seus comprimentos de onda separados no espaço. Por sua vez, o sensor utilizado é composto por um array linear de 256 elementos sensores individuais, separados ao longo do comprimento total de 12,8 mm. Por isso, a faixa de interesse (de  $\lambda_{\rm max}$  a  $\lambda_{\rm min}$ ) é dividida em 256 regiões e cada sensor individual do array recebe a radiação de uma única região dentre essas.

O sensor utilizado é o 256LTI, da empresa Dias Infrared. Ele possui 256 elementos sensitivos arrumados em uma linha. Cada elemento é um sensor do tipo piroelétrico, cuja corrente de saída depende do fluxo de calor que o atinge. (Daí vem a necessidade da fonte de luz branca utilizada ter uma potência elevada.) Internamente ao sensor, no mesmo encapsulamento, já existe diversos estágios de amplificação para cada um dos elementos sensitivos individualmente. Os pré-amplificadores convertem o sinal de cada pixel em um sinal de tensão, o que inclui limitação de largura de banda e amostragem do sinal em um sample  $\mathcal{E}$  hold para, assim, ocorrer o processo de leitura. Todo esse sistema analógico é implementado em CMOS na mesma pastilha do conjunto de sensores piroelétricos, o que inclui a janela que determina a responsividade espectral. Também, segundo o fabricante, uma das maiores vantagens desse tipo de sensor é sua robustez quanto a variações de temperatura ambiente. Isto porque o 256LTI é baseado em tantalato de lítio (LiTaO<sub>3</sub>), sensível apenas ao fluxo de calor. (Daí a necessidade da luz pulsada.) Em oposição, sensores ópticos baseados em InGaAs e PbS, que são mais comuns neste tipo de aplicação, são extremamente sensíveis a variações de temperatura ambiente.

A Figura 6 apresenta a pinagem do circuito integrado 256LTI. Observa-se que, apesar de haver 256 sensores internos ao chip, há apenas um pino de saída (OUT). Isto porque o pino OUT é multiplexado entre os 256 sensores do 256LTI. De acordo com a velocidade de rotação e o número de aletas do *chopper* (Figura 1), a fonte de luz branca é pulsada com período  $f_c$ , que, por restrições do 256 LTI, deve satisfazer 10  $\leq f_c \leq$  512 Hz. Assim, em meio período de  $f_c$ , de acordo com o sinal CLK, sinais de tensão proporcionais a quantidade de luz que atinge cada um dos 256 sensores internos são multiplexados em OUT. Os sinais VVR,  $VDR \in VSH$  são sinais digitais, cuja temporização também depende de CLK, que controlam o ganho dos estágios de amplificação dos sensores internos. Quanto menor for  $f_c$ , maior será a resposta (V/W) do 256 LTI. De acordo com <br/>o $da\mathchar`$ tasheet do 256LTI (2006), a responsividade pode variar de 0.2 a 8.000 kV/W.

Nos testes realizados, a saída do 256LTI forneceu um sinal da ordem de centenas de milivolts. Por isso, não foi utilizada amplificação externa. Ao invés disto, o sinal de tensão na saída do sen-



Figura 6: Pinagem do sensor 256LTI.

sor é aplicado diretamente à um conversor A/D de 24 bits, modelo ADS1220, da empresa Texas Instruments.

#### 3 Experimentos

Como explicado na Seção 2.4, em meio período do sinal pulsado da fonte de luz, o 256LTI fornece, de forma multiplexada, um sinal de tensão proporcional a intensidade de luz que atinge cada um dos seus 256 elementos. Assim, em um período do sinal, tem-se duas medidas de cada elemento do sensor. Nos testes realizados, para eliminar ruídos aleatórios, para cada elemento do sensor, uma medida foi tomada como sendo a mediana de 32 medições consecutivas. Assim, são necessários 16 períodos para ter-se uma medida de cada elemento do sensor. Como o sinal de luz é pulsado com frequência de 10 Hz, o sistema leva apenas 1,6 segundos para fornecer um conjunto de uma medida de cada um dos 256 elementos do sensor.

Também, como discutido na seção anterior, no sistema óptico do protótipo desenvolvido, nos comprimentos de onda mais externos ( $\lambda_{max}$  e  $\lambda_{min}$ ), nem toda a radiação transmitida pela fonte de luz atinge a superfície do 256LTI. Em especial, no dimensionamento discutido na seção anterior, foi estipulado que apenas 34% da potência emitida nos comprimentos de onda  $\lambda_{max}$  e  $\lambda_{min}$  atingiriam a superfície do sensor. Assim, é de se esperar que o sistema proposto tenha uma sensibilidade diferente para cada comprimento de onda dentro da faixa de interesse. Essa sensibilidade é uma combinação das características de todos os componentes ópticos usados na construção do protótipo.

O primeiro experimento realizado com o protótipo construído foi determinar a sua sensibilidade dentro da faixa de interesse. Para isto, com um gás inerte no interior da cela, a resposta de cada um dos 256 elementos do sensor foi medida. A intensidade máxima foi de 1,0729 V, no elemento correspondente ao comprimento de onda de 1.792 nm. A intensidade de toda a faixa de interesse foi normalizada por esse valor. O resultado é apresentado na Figura 7. Como esperado, este gráfico mostra que a característica do sistema não é plana, tem pico em 1.792 nm e o mínimo em 1.390 nm.



Figura 7: Saída relativa do sistema em função do comprimento de onda.



Figura 8: Características dos filtros ópticos utilizados nos testes.

Para que seja possível medir a radiação luminosa absorvida pelas substâncias que se deseja quantificar, é necessário que a sensibilidade do sistema seja a mais plana possível. Por isso, nos testes seguintes, a resposta do sistema foi sempre normalizada pelo gráfico da Figura 7. Também, para avaliar a eficiência desta normalização, foram utilizados quatro filtros ópticos: 1.450, 1.650, 2.000 e 2.500 nm. Com dados fornecidos pelo fabricante, a transmissividade de cada um desses filtros, dentro da área de interesse, é apresentada na Figura 8. Observa-se que os filtros de 1.450 e 1.650 nm são bem mais seletivos quando comparados aos de 2.000 e 2.500 nm.

Inserindo-se um filtro por vez no caminho óptico do sistema proposto, a transmissividade de cada filtro foi determinada experimentalmente. O resultado é apresentado na Figura 9. Na Tabela 1, apresentam-se uma comparação entre a transmissividade máxima teórica e experimental de cada filtro. Observa-se que a transmissividade máxima determinada experimentalmente para os filtros de 1.450 e 1.650 nm são bem próximas do valor teó-

Tabela 1: Trasmissividade máxima teórica e experimental de cada um dos filtros ópticos utilizados nos testes.

Filtro (nm)	1.450	1.650	2.000	2.500
Teórico (%)	35,0	$58,\!6$	95,0	72,9
Experimental (%)	37,5	58,6	76,2	81,5
Discrepância (%)	-2,5	0,0	18,8	-8,6

Tabela 2: FHWM teóricos e experimentais dos filtros ópticos utilizados nos testes.

Filtro (nm)	1.450	1.650	2.000	2.500
Teórico (nm)	11,0	12,0	476,0	240,0
Experimental (nm)	109,0	70,0	452,0	240,0
Discrepância (nm)	-98,0	-58,0	24,0	0,0

rico. Por outro lado, os espectros determinados experimentalmente são bem mais suaves que as especificações do fabricante. Em parte, isto acontece porque cada elemento do sensor sofre influência dos seus vizinhos. Também, é muito difícil alinhar o sistema óptico perfeitamente. Então, na prática, a projeção da grade de difração não atinge a superfície do sensor exatamente em foco. Isto causa aberrações ópticas. Estas fazem com que cada elemento do sensor receba luz dentro de uma faixa maior que a teórica ( $\approx 4, 34$  nm). É por isso, também, que, pro exemplo, o espectro experimental referente ao filtro de 2.000 nm é mais suave que o esperado. Os espectros da Figura 8 foram adquiridos com uma resolução melhor (1 nm). Apesar disso, como apresentado na Tabela 2, o FHWM experimental dos filtros de 2.000 e 2.500 nm são bem próximos do valor esperado.



Figura 9: Características dos filtros ópticos utilizados nos testes.

## 4 Conclusão

Neste texto foi descrito uma visão geral do projeto e a construção de um sistema óptico-eletrônico para quantificação de concentração de gases, para a faixa de 1.390 a 2.500 nm. Foram abordados aspectos sobre a escolha dos elementos e, principalmente, o alinhamento destes.

Com relação aos filtros ópticos utilizados nos testes, apesar de que os dados quantitativos determinados experimentalmente serem diferentes dos valores teóricos, qualitativamente, o espectro dos filtros (teórico e experimental) são bem semelhantes. Isto indica que, na prática, uma substância de interesse teria um espectro característico. Este espectro poderia ser utilizado como uma assinatura para se qualificar e quantificar o tipo de substância em análise. Mesmo esta assinatura sendo diferente daquela obtida com um equipamento comercial, o equipamento proposto deve possibilitar a calibração multivariada do equipamento para determinação de concentrações de substâncias mesmo em misturas complexas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à COPEL Distribuição S.A. (no âmbito da ANEEL, P&D n $^\circ$ 2866-0380 / 2013), CAPES e CNPq pelo financiamento da pesquisa.

## Referências

- 256LTI (2006). Hybrid pyroelectric linear array with 256 responsive elements and integrated CMOS multiplexer, DIAS Infrared Systems.
- Degner, M., Damaschke, N., Ewald, H. and Lewis, E. (2010). High resolution LED-spectroscopy for sensor application in harsh environment, *IEEE Instrumentation Measurement Techno*logy Conference Proceedings, pp. 1382–1386.
- Fernandes, J., Pimenta, S., Soares, F. O. and Minas, G. (2015). A complete blood typing device for automatic agglutination detection based on absorption spectrophotometry, *IEEE Transactions on Instrumentation* and Measurement **64**(1): 112–119.
- Gentilin, F. A., Kobo, B. T., de Souza Ribeiro, L., de França, J. A., de S.M. Felício, A. L., de M. França, M. B. and de O. Toginho Filho, D. (2016). Development and testing of a hardware platform for measuring instruments based on near-infrared diffuse reflection, *Measurement* 86: 14 – 25.
- Giusto, A., D'Andrea, C., Spinelli, L., Contini, D., Torricelli, A., Martelli, F., Zaccanti, G. and Cubeddu, R. (2010). Monitoring absorption changes in a layered diffusive medium by white-light time-resolved reflectance spectroscopy, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* **59**(7): 1925–1932.

- Kawamura, S., Kawasaki, M., Nakatsuji, H. and Natsuga, M. (2007). Near-infrared spectroscopic sensing system for online monitoring of milk quality during milking, *Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety* 1(1): 37–43.
- Knagge, K. and Raftery, D. (2002). Construction and evaluation of a LEGO spectrophotometer for student use, *The Chemical Educator* 7(6): 371–375.
- Larrain, M., Guesalaga, A. R. and Agosin, E. (2008). A multipurpose portable instrument for determining ripeness in wine grapes using nir spectroscopy, *IEEE Transactions on Ins*trumentation and Measurement 57(2): 294– 302.
- Mohammad, K. A., Zekry, A. and Abouelatta, M. (2015). LED Based Spectrophotometer can compete with conventional one, *International Journal of Engineering & Technology* 4(2): 399–407.
- Moreira, M., de França, J. A., de Oliveira Toginho Filho, D., Beloti, V., Yamada, A. K., de M. França, M. B. and de Souza Ribeiro, L. (2016). A low-cost nir digital photometer based on ingaas sensors for the detection of milk adulterations with water, *IEEE Sensors Journal* 16(10): 3653–3663.
- Moreira, M., de Souza Madureira Felício, A. L. and de França, J. A. (2018). Calibration of a photometer for quantification of ethanol in gasoline: Absorbance determination, *IEEE Transactions on Instrumentation and Mea*surement.
- Ribeiro, L. S., Gentilin, F. A., de França, J. A., Felício, A. and França, M. (2016). Development of a hardware platform for detection of milk adulteration based on near-infrared diffuse reflection, *IEEE Transactions on Ins*trumentation and Measurement **65**(7): 1698– 1706.
- Taha, S., Rafat, G., Aboshosha, F. and Mansour, F. R. (2017). A simple homemade spectrophotometer, *Journal of Analytical Chemistry* 72(2): 239–242.
- White, J. U. (1942). Long optical paths of large aperture, Journal of the Optical Society of America 32(5): 285–288.