

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA
CAIXA POSTAL 20516
01452-990 SÃO PAULO - SP
BRASIL

PUBLICAÇÕES

IFUSP/P-1100

Numero 000 86 2137

**PROJETO E CONSTRUÇÃO DE UM
ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA**

Sadao Isotani
Instituto de Física, Universidade de São Paulo

Antonio R.P.L. Albuquerque, Naoko Isotani, Luciano Piraino
Escola Politécnica da USP

Fernando Fasti Souza, Ricardo Ripoli
CEETPS

Fevereiro/1994

PROJETO E CONSTRUÇÃO DE UM ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA

Sadao Isotani

Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Antonio R. P. L. Albuquerque, Naoko Isotani,
Luciano Piraino

Escola Politecnica da USP

Fernando Fasti Souza, Ricardo Ripoli

CEETPS

RESUMO

Neste trabalho descrevemos o projeto e construção de um espectrofotômetro de absorção óptica, com sistema de aquisição de dados e controle por microcomputador. O equipamento foi projetado e construído em módulos, consistindo de um suporte mecânico, adaptação de um monocromador para variação de comprimento de onda controlada por computador, acionador e fonte de potência do motor de passo, sensor de estado sólido, conversor análogo-digital, placa de interface e software em assembly.

1. INTRODUÇÃO

A Espectroscopia é o estudo da emissão e absorção da luz e outras fontes de radiação em função do comprimento de onda da radiação. Luz de fontes naturais (como o sol, estrelas, relâmpagos, chamas) e de fontes artificiais (lâmpadas incandescentes, arcos, lasers, lâmpadas fluorescentes) são em geral compostos por várias cores. A descrição das cores emitidas pela fonte de luz é chamada espectro da fonte.

A Espectroscopia é a ciência que lida com fontes medidas, análises e aplicações do espectro. Sua aplicação prática é principalmente na identificação de componentes e processos em qualquer meio que emita luz. Através de métodos espectroscópicos, podemos analisar no laboratório, por exemplo, a composição de pequenas quantidades de material com uma precisão e velocidade que não pode ser alcançada por processos químicos. Amostras podem ser comparadas para testar sua identidade. Um fluxo contínuo de produtos pode ser monitorado. Estudos detalhados da constituição e estrutura atômica e molecular podem ser feitas. Na astronomia, são aplicações na determinação da composição das estrelas e do meio interestelar. Na determinação da temperatura e composição do plasma.

A absorção óptica em materiais é aplicada principalmente na caracterização e controle de processos industriais e clínicos. O arranjo experimental para observar o espectro de absorção óptica normalmente envolve uma fonte de radiação, um dispositivo para selecionar um intervalo de comprimento de onda muito estreito (a não ser que a fonte seja monocromática), uma cela para colocação da amostra a ser estudada, um sistema de detecção, registro e tratamento da quantidade de luz transmitida.

”
A evolução dos microprocessadores desde 1970 como uma unidade de processamento central, provocaram um tremendo e poderoso impacto nos projetos de instrumentação, tanto no hardware para aquisição de sinais quanto na possibilidade de desenvolvimento de software de interface com o usuário e manipulação de dados¹.

Os microprocessadores tiveram um enorme desenvolvimento tecnológico em seus 22 anos, evoluindo de um circuito integrado com 2000 transistores (Intel 4004) até as poderosas centrais de processamento de hoje em dia com um milhão de processadores (Intel i486 e Motorola 68040).

Um dos mais significativos marcos históricos foi a introdução do IBM PC em 1981 que possibilitou a criação de plataformas padronizadas nas quais diversos produtores de software puderam desenvolver seus programas. O outro marco foi a introdução do Apple Macintosh em 1983, que popularizou uma interface homem-máquina simples e intuitiva.

Ainda nesta época a potência dos microprocessadores aliada às vias de barramento padronizadas alavancaram o avanço da instrumentação baseada em microcontroladores. A tendência através do processamento digital desta época continua imbatível até hoje. Avanços nas performances dos microprocessadores e a ligação dos instrumentos aos computadores pessoais não só incrementaram mais e mais a capacidade para aquisição de dados mas também a potência de sua análise pelos próprios instrumentos.

Na primeira geração os conceitos da automação laboratorial começaram a ser introduzidos no final dos anos 60 prolongando-se pelos anos 70, quando sistemas de minicomputadores PDP-8 com 4K de memória e impressoras capazes de imprimir aproximadamente 10 caracteres por segundo podiam ser adquiridos ao preço de \$10 000(dez mil) dólares. Estes sistemas acoplados a conversores analógico-digitais (DAC) e a conversores digitais analógicos (ADC) possibilitavam controlar o instrumento, adquirir dados e processá-los, ainda que de forma incipiente.

Ao mesmo tempo, a ênfase nos instrumentos de medição mudou de dispositivos analógicos para dispositivos digitais. Instrumentos analíticos limitam os parâmetros que podem ser medidos por grandezas elétricas. Instrumentos digitais, por outro lado, obtendo suas respostas em algarismos, ajudam a interpretar grande volume de informações.

A configuração de uma instrumentação típica é melhor descrita agrupando os módulos em um módulo mecânico, um módulo eletrônico e um módulo de software. O módulo mecânico consiste da estrutura física de suporte das partes e dos mecanismos responsáveis pela movimentação das partes. O módulo eletrônico é constituído por um gerador de sinais e um dispositivo de aquisição de dados. O módulo de software é responsável pelo controle e pelo tratamento de dados, o qual sintetiza os parâmetros de interesse das informações primárias. Compreensivelmente, a tecnologia de sensoreamento² e atuante dos circuitos captadores de dados tem que estar bem próxima à da sua aplicação, enquanto que o módulo de tratamento dos dados possui uma aplicação específica.

Em vista das considerações acima descrevemos a montagem de um espectrofotômetro de absorção óptica, com sistema de aquisição de dados e controle por microcomputador. Isto como forma de descrever de maneira simplificada os passos de um projeto informatizado de instrumentação. O equipamento foi projetado e construído em módulos, consistindo de um suporte mecânico, adaptação de um monocromador para variação de

comprimento de onda controlada por computador, acionador e fonte de potência do motor de passo, sensor de estado sólido, conversor análogo-digital, placa de interface e software em assembly.

2. MÓDULO MECÂNICO

2.1. ESTRUTURA

Na figura 1 mostramos o diagrama esquemático do espectrógrafo construído.^{3,4} A luz de uma lâmpada de tungstênio focalizada no monocromador através de uma lente, incide na fenda de um monocromador. A luz é monocromatizada pela rotação de Rede de difração movimento por um motor de passo. A luz monocromatizada passa por uma cela onde se encontra a amostra, e a luz transmitida incide sobre um detector. O sinal do detector é amplificado e digitalizado por um conversor análogo-digital. O espectro resultante é apresentada na tela, podendo ser impressa numa impressora.

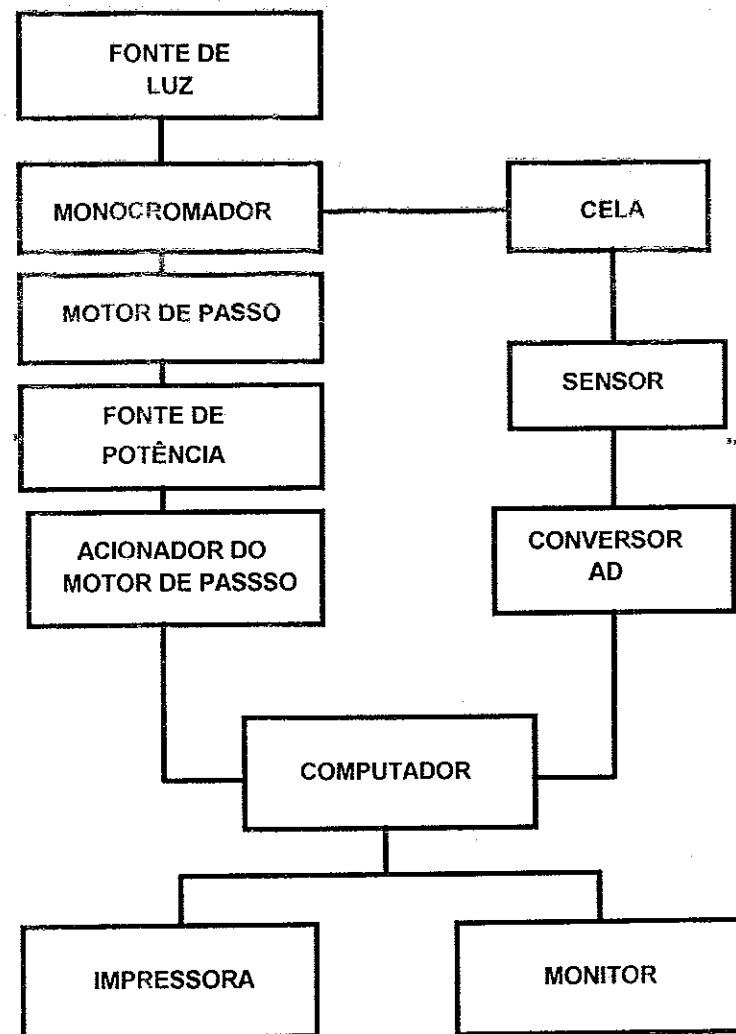


FIGURA 1. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO ESPECTRÓGRAFO

2.2. GUIA ÓPTICO

As partes componentes do espectrofotômetro se deslocam sobre um guia, composto por duas barras cilíndricas paralelas. Este sistema facilita o deslocamento das partes, apresentando ainda uma melhor reprodutibilidade posicional do que o sistema sobre trilhos, e é mais barato do que o guia tipo "rabo de andorinha" "triangular".

As barras são retificadas para que o alinhamento entre os componentes ópticos não seja prejudicada. Esses componentes são apoiadas em cima de suportes que deslizam ao longo das barras.

Na figura 2, mostramos um desenho esquemático do guia construído usando o sistema de barras paralelas e o suporte. O suporte é dividido em duas partes, cada uma com dois semifuros. Estas partes são juntadas através de parafusos. Este sistema mantém a reprodutibilidade posicional do suporte dentro de margens de precisão aceitáveis.

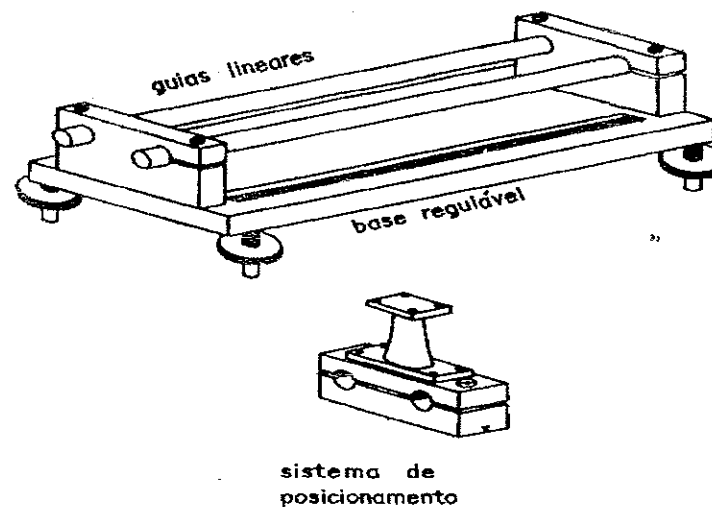


FIGURA 2. CONJUNTO DE GUIAS LINEARES COM BASE REGULÁVEL E SISTEMA DE POSICIONAMENTO

2.3. MONOCROMADOR

O monocromador usado foi o modelo UNICROM 100, fabricado pela FUNBEC (3). Ela funciona de seguinte maneira: quando um feixe de luz policromática incide na fenda de entrada do instrumento, emerge pela fenda de saída um feixe de luz monocromática que é indicada no mostrador do painel frontal do aparelho, em nanômetros ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$). O comprimento de onda é escolhido movimentando-se um knob que fica no mesmo painel frontal.

O UNICROM 100⁵ possui um sistema óptico do tipo Czerny - Turner, mostrado na figura 3.

O feixe de luz proveniente da fonte de luz, entra pela fenda A, é colimado pelo espelho côncavo C, difratado pela rede de difração D e focalizado pelo espelho côncavo E sobre a fenda de saída G. Os espelhos B e F são planos e servem apenas para desviar de 90° o feixe luminoso.

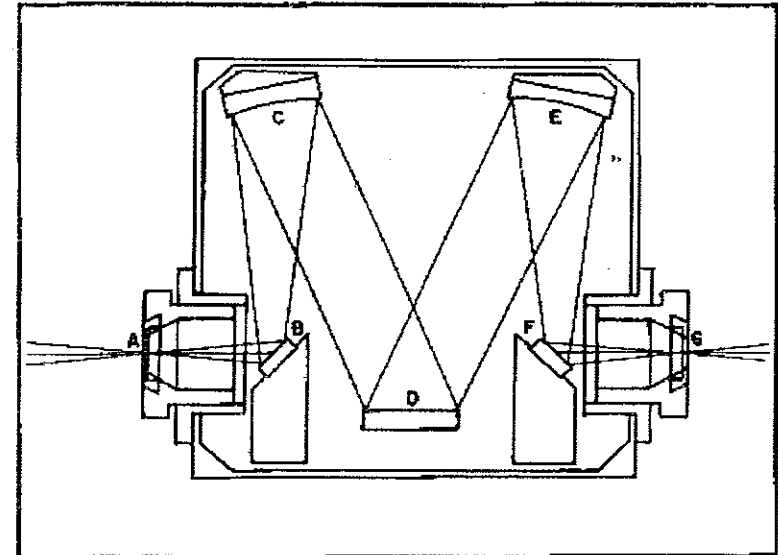


FIGURA 3. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO MONOCROMADOR CZERNY-TURNER MODELO UNICROM 100 DA FUNBEC

Ao acionarmos o knob, fazemos a rede girar, como mostra a figura 4.

O comprimento de onda é calculado pela expressão

$$\lambda = \frac{2a \cdot \cos \omega s}{m b}$$

onde a é constante dependendo da fenda, m a ordem da luz difratada, ω o ângulo entre o eixo de simetria do aparelho e o espelho C, s é a distancia entre o eixo de aparelho e o disco apalpador e b o comprimento do braço entre o eixo da rede e o disco apalpador. O disco apalpador corre sobre um fuso que gira junto com o knob.

Ao substituir o knob por um motor de passo, três itens do sistema do monocromador foram modificados.

Dentro da filosofia de se poder utilizar com grande grau de liberdade e escolha de intervalos de comprimentos de onda a detectar, adquiriu enorme importância a reprodutibilidade posicional para movimentos em qualquer direção ao longo do fuso. Construímos para este fim, um novo fuso, com dentes triangulares e castanha com pré-carga no lugar do disco apalpador. Este sistema, mantém constante a distância entre o ponto de contato do apalpador versus castanha e o centro de rotação da rede.

A linearização do sistema para que a cada passo do motor, correspondesse uma unidade de comprimento de onda. Foi resolvida através de software através de uma função seno, que corresponde a propriedade do eixo indicado na figura 5.

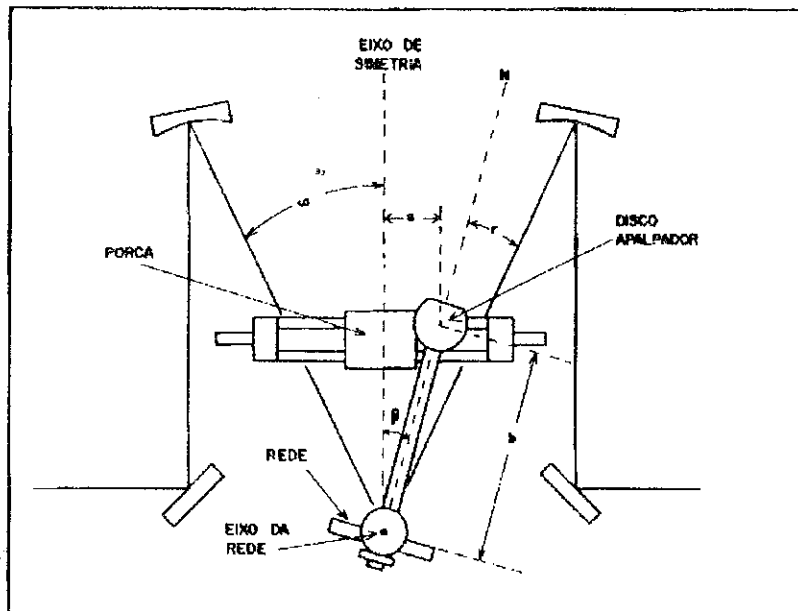


FIGURA 4. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA MOVIMENTAÇÃO DA REDE DE DIFRAÇÃO

O fim de curso e início de curso, são também fundamentais para a inicialização da operação do sistema. Assim, utilizamos sensores de contato no início e no fim do curso da castanha. Assim, ao toque da castanha com o sensor pode-se definir o início ou o fim de curso.

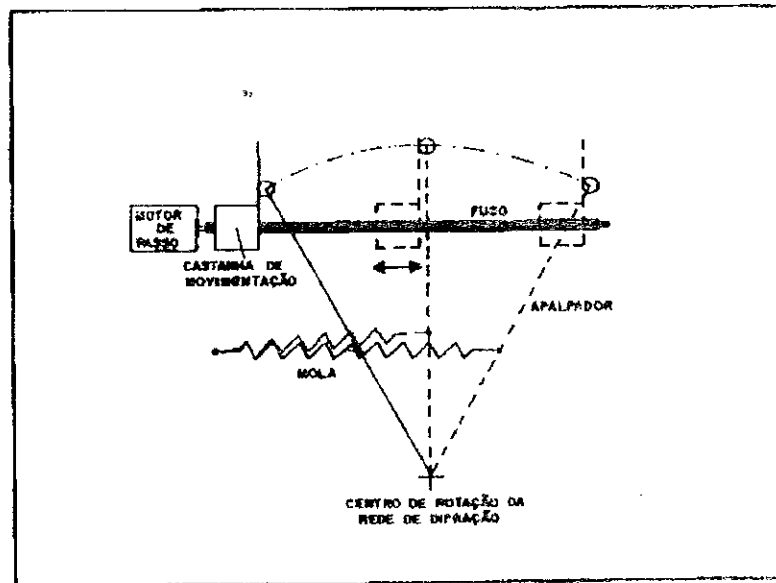


FIGURA 5. SISTEMA DE MOVIMENTAÇÃO DA REDE DE DIFRAÇÃO

3. MÓDULO ELETRÔNICO

3.1. MOTOR DE PASSO

Motor de passo é um dispositivo eletromecânico que converte pulsos elétricos em movimentos discretos. A cada troca do sentido da corrente dos enrolamentos de um motor de passo, corresponde um movimento angular discreto elementar chamado passo. A cada passo executado o rotor se posiciona em uma nova posição estável, guardando entre um passo e outro a mesma precisão de posicionamento, sem erros acumulativos numa série de passos. Esses motores permitem controles de velocidade e posição precisos sem necessitar de realimentação, dispensando assim, transdutores de velocidade e posição.

Um motor de passo típico possui um rotor magnetizado permanentemente que apresenta em sua periferia um determinado número de pares de pólos que alinham-se magneticamente com os pares de pólos gerados pelos enrolamentos nos dentes do estator.

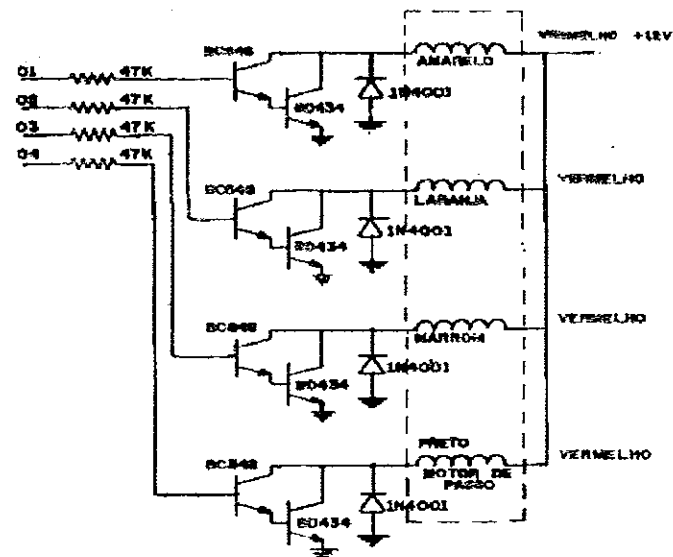
Quando os enrolamentos do motor são alimentados com corrente contínua o rotor busca a posição de equilíbrio mais próxima e aí permanece. Havendo inversão do sentido da corrente em uma das fases, o rotor busca uma nova posição de equilíbrio o

que, de acordo com o sentido da comutação do motor, estará imediatamente a direita ou à esquerda da posição anterior.

Empregamos um motor de passo da SYNCRO,⁶ de ímã permanente, com 4 fases e 0,3A por fase, com distância angular de 7,5 entre dois passos.

Na figura 6 mostramos os diagramas esquemáticos do circuito de controle e potência de motor de passo.

CONTROLE DO MOTOR DE PASSO



FONTE DE ALIMENTAÇÃO DO SISTEMA

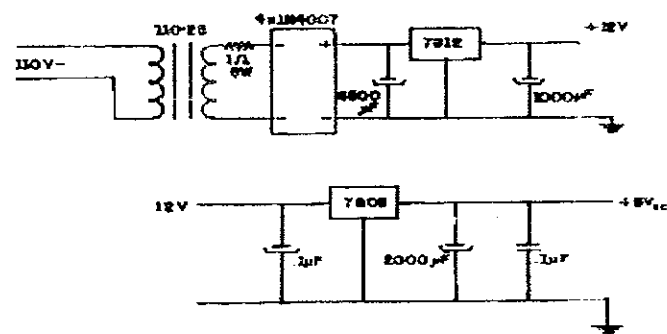


FIGURA 6.

Na figura 7 mostramos a tabela de comutação do motor.

	PASSO	CHAVE A	CHAVE B
SENTIDO HORARIO	1	+	+
	2	+	-
	3	-	-
	4	-	+
	5	+	+
SENTIDO ANTI-HORARIO			

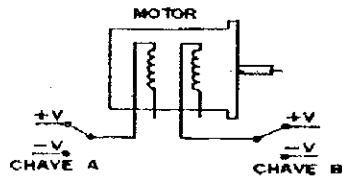


FIGURA 7. TABELA DE COMUTAÇÃO DO MOTOR DE PASSO

3.2. REGISTRO DA INTENSIDADE LUMINOSA⁷

A intensidade luminosa é registrada num sensor S1-1226-8BQ da Hamamatsu. Na figura 8, mostramos:

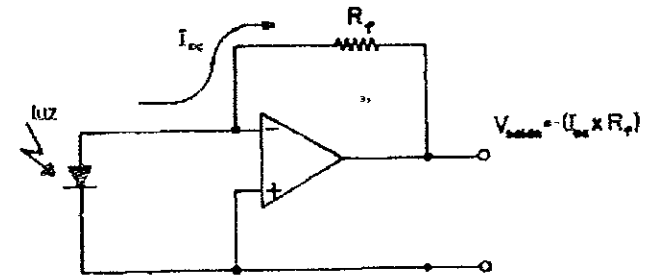


FIGURA 8. CIRCUITO DE LEITURA DA LUZ

O método usado para medir a intensidade de luz através da medida da corrente de curto circuito, $I_{cc}(s)$.

Neste circuito, usamos um amplificador operacional e as características da corrente de circuito de autoalimentação são tais que, a resistência equivalente de entrada é várias ordens de magnitude melhor do que R_f , permitindo medidas

quase ideais de I_{cc} . Neste caso, a tensão de saída é -
($I_{cc}R_f$)

A conversão da tensão da saída do circuito de detecção da intensidade de luz em sinal de digital, é feita através do CI CA3162. O tempo de conversão é de 10 ms, com 10 bits multiplexados na saída de -99 a 999 mV. O conversor AD faz parte da placa de expansão para o Apple II, contendo também o sistema de controle mostrado na figura 9.

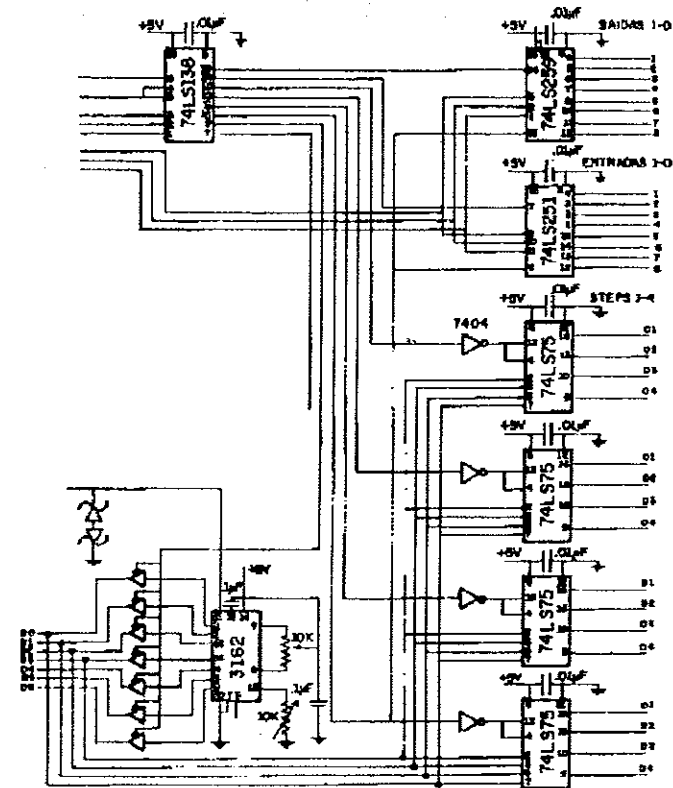


FIGURA 9. PLACA DE INTERFACE PARA O APPLE II

4. MÓDULO DE SOFTWARE

4.1. CONTROLE^{8,9}

O sistema de controle das partes do espectrofotômetro é feito por um microcomputador Apple II, através da placa de expansão.

Como a posição dos componentes do sistema mecânico do monocromador nem sempre está na origem do sistema é preciso executar uma rotina, que no início dos trabalhos, leve o monocromador à selecionar sempre o mesmo comprimento de onda escolhido como o inicial. A rotina de inicialização segue a seguinte frequência de instruções:

```
procedimento Inicialização();  
  
{  
  
  /* Aguarda reset */  
  
  Enquanto (chave de reset não acionada) faça  
  
    Pulso_anti_horario_motor();  
  
  /* mostra o valor 200 no display de onda */  
  
  Apresenta_display_onda(200);
```

```
X:=0;  
  
  /* Faz as leituras nas posições */  
  
  Repita  
  
  {  
  
    Lê_sensor(valor_sensor);  
  
    /* armazena leitura na posição NNNN+X da memória  
    */  
  
    Armazena_leitura(NNNN+X,valor_sensor);  
  
    Apresenta_display_onda(200+X);  
  
    /* Fornece um pulso ao motor para rotação horária  
    */  
  
    Pulso_horario_motor();  
  
    X:=X+1;  
  
  }  
  
  Até que (X=PASSO_FINAL); /*Move até atingir posição  
  final*/  
  
}
```

A leitura espectroscópica é feita, partindo-se da rotina de inicialização, variando o comprimento de onda e efetuando a

leitura no sensor a cada passo. Esta rotina, segue a seguinte seqüência de instruções:

```
procedimento Leitura();  
  
{  
  
  Enquanto (chave de reset não acionada) faça  
  
    Pulso_anti_horario_motor();  
  
    Apresenta_display_onda(200);  
  
    X:=0;  
  
    Repita  
  
    {  
  
      Lê_sensor(valor_sensor);  
  
      Armazena_leitura(NNNN+700+X,valor_sensor);  
  
      Apresenta_display_onda(200+X);  
  
      Pulso_horario_motor();  
  
      X:=X+1;  
  
    }  
  
  Até que (X=PASSO_FINAL);  
  
}
```

Integrando as duas rotinas, o sistema de controle do espectrógrafo é constituído por uma rotina principal, que além disto, ajusta os dados para plotagem, plota dados na tela e plota os dados na impressora. Esta rotina segue a seguinte seqüência de instruções:

```
programa espectrógrafo;  
  
  const PASSO_FINAL=7007;  
  
  {  
  
    Inicialização();  
  
    Enquanto (amostra não posicionada) faça;  
  
    Leitura();  
  
    Ajusta_curvas_plotagem();  
  
    Plota_curva_tela();  
  
    Le_caracter_teclado(caracter_1);  
  
    Se (caracter_1 = 'S')  
  
      então Plota_curva_impresora();  
  
  }
```

4.2. ANÁLISE

A luz transmitida através de um objeto é a relação entre a luz que incide neste objeto, menos a luz que é absorvida durante a propagação em seu meio. A luz absorvida depende da espessura do objeto e varia em geral, com o comprimento da onda λ . A variação da transmitida através do objeto, $I(\lambda)$, é descrita pela lei de Beer-Lambert-Bouguer¹⁰:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\alpha(\lambda) x}$$

onde $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção, x é a distância percorrida pelo feixe no objeto e $I_0(\lambda)$, é a intensidade da luz que incide no objeto. O coeficiente de absorção, é característica do objeto, e pode apresentar máximos em diversos comprimentos de onda, formando as bandas de absorção.

Para evitar dificuldades inerentes às medidas de intensidade absoluta, o coeficiente de absorção pode ser determinado a partir da relação:

$$\alpha x = \ln [I_0(\lambda) / I(\lambda)]$$

Usualmente as intensidades de luz são proporcionais às diferenças de potencial no(s) sensor(es). Neste caso, o coeficiente de absorção dependerá apenas das relações entre as variações de potencial no(s) sensor(es).

O espectrógrafo de absorção óptica, é um equipamento onde se incide um feixe de luz sobre um objeto, em diversos comprimentos de onda e registra-se a absorbância ou a transmitância (I / I_0).

5. RESULTADOS

A figura 10, mostra o espectro de emissão de uma lâmpada incandescente onde a intensidade é medida em unidades arbitrárias de diferença de potencial.

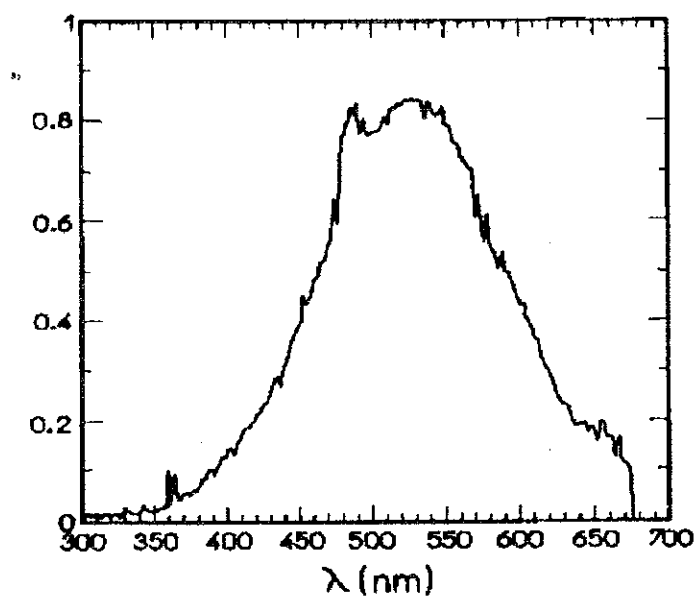


FIGURA 10. ESPECTRO DE EMISSÃO DE UMA LÂMPADA INCANDESCENTE

Este espectro resulta da curva de emissão da lâmpada, da curva de sensibilidade do detetor e da luminosidade espectral (em função de λ) do monocromador. Assim, o crescimento da intensidade luminosa com o comprimento de onda da lâmpada incandescente é compensada pela queda na luminosidade do monocromador e pela diminuição da sensibilidade do sensor, produzindo a curva descendente para λ crescente.

Na região da luz ultravioleta há um efeito cumulativo do decréscimo da intensidade da luz emitida pela lâmpada incandescente, da luminosidade do monocromador e da sensibilidade do sensor. O máximo no espectro coincide com o máximo de sensibilidade do sensor. A relação sinal/ruído da medida chega, no máximo do espectro, próximo a 10%.

A luz incandescente, ao passar por filtro vermelho, produz um espectro mostrado na Figura 11.

Notamos que o filtro permite a passagem da luz de comprimento de onda acima de 500 nm. Absorve a luz completamente entre 400 e 500 nm e permite a passagem de intensidades ínfimas de luz entre 350 e 400 nm. A relação sinal/ruído, no máximo é cerca de 10%.

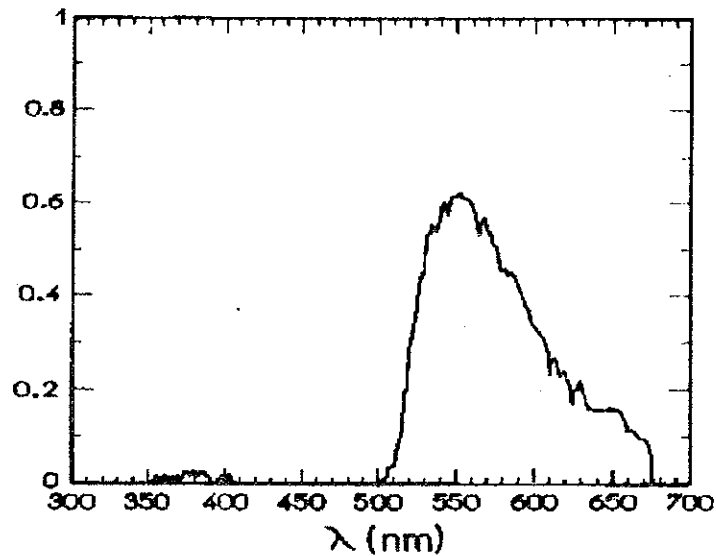


FIGURA 11. INTENSIDADE DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE UM FILTRO VERMELHO

A luz da lâmpada incandescente, ao passar por um filtro verde, produz um espectro mostrado na Figura 12.

Observamos que o filtro absorve muita luz, permitindo um máximo de transmissão em torno de 490 nm, que é cerca de 5 vezes menor do que o máximo da luz incidente. A relação sinal/ruído é alta, cerca de 0.5 no máximo.

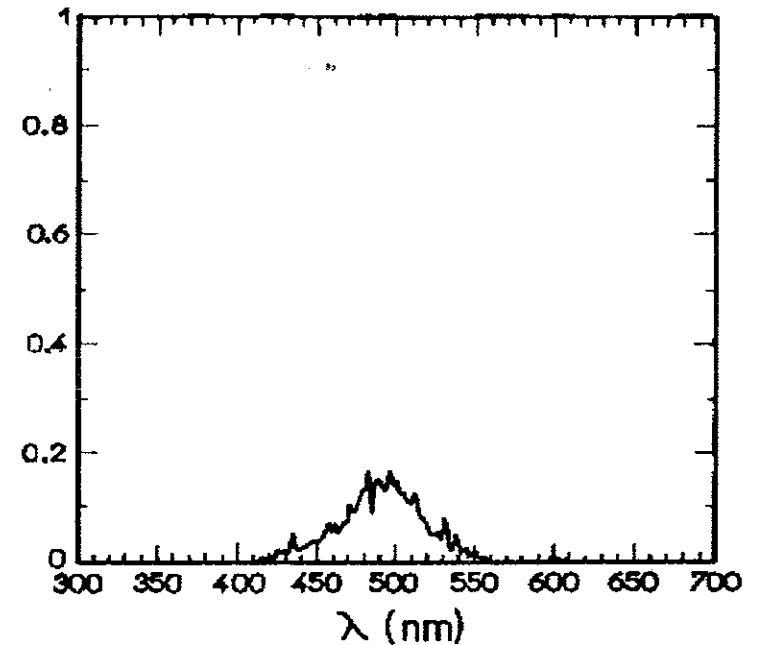


FIGURA 12. INTENSIDADE DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE UM FILTRO VERDE

A Figura 13, mostra a absorvância do filtro vermelho calculada a partir das intensidades da lâmpada ($I_0(\lambda)$) e do filtro ($I(\lambda)$). A absorvância se mantém num patamar baixo entre 550 e 680 nm, e cresce rapidamente no intervalo entre 500 e 550 nm. Entre 350 e 400 nm, a absorvância é grande, e apresenta um alto nível de ruído, que tem origem na grande relação sinal/ruído observado no espectro de transmissão do filtro vermelho nesta região.

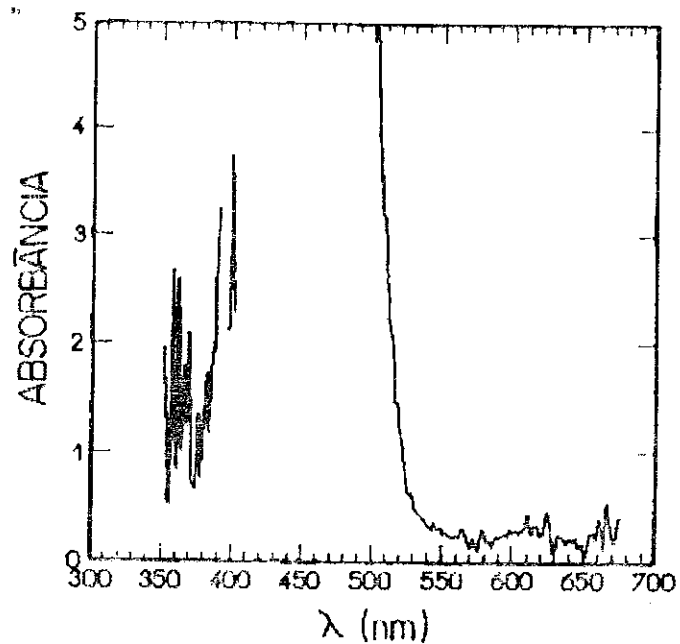


FIGURA 13. ABSORVÂNCIA DO FILTRO VERMELHO

A Figura 14, mostra a absorvância do filtro verde. Observa-se apesar do alto nível de ruído, um mínimo de absorvância em torno de 490 nm.

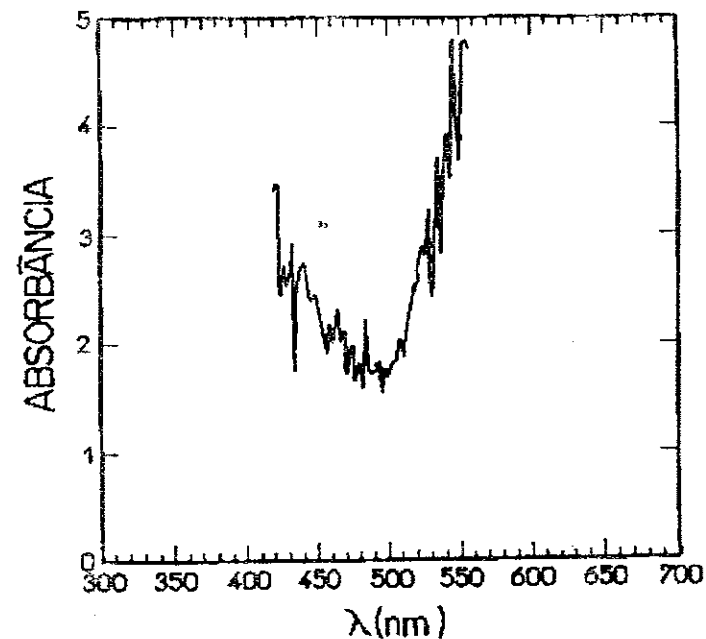


FIGURA 14. ABSORVÂNCIA DO FILTRO VERDE

6. COMENTÁRIOS FINAIS

Mostramos neste trabalho a construção de um espectrógrafo de absorção óptica baseado na adaptação de um monocromador Czerny-Turner da FUNBEC. O sensor utilizado é de estado sólido. O controle e aquisição de dados é digital.

Foi possível com poucos recursos, e com uma infra estrutura bastante simples, desenvolver completamente o projeto. Desta forma sugerimos que o presente trabalho possa servir ao auxílio no desenvolvimento de projetos de instrumentação para estudantes.

Embora os resultados revelem que o equipamento projetado requeira aperfeiçoamentos para diminuir os erros observados, a análise do projeto sugere que uma nova estrutura de equipamento poderia ser considerada.

Em vista da complexidade da parte mecânica é conveniente considerar a possibilidade de se construir um equipamento semelhante baseado em sensores tipo "array", com 512 ou 1024 sensores. Neste caso o espectro é obtido incidindo o feixe de luz difratado pela rede de difração diretamente sobre o "array".

AGRADECIMENTOS: Agradecemos ao suporte financeiro da FAPESP (Proc. No 84/2781-5) e do CNPq (Proc. No 403640/84).

BIBLIOGRAFIA

- 1 Wolfe R, Multi-Mastering Your Scientific Applications, Research & Development, December 1988 pg 41-44.
- 2 GILBERT H., GARY H., "An Interdisciplinary Approach to Microinstrumentation", Analytical Chemistry, vol.60, No. 1, January, 23A-31A, 1988.
- 3 Kinglake, R., "Applied Optics and Optical Engineering", Academic Press, New York (1980).
- 4 Levi, L., "Applied Optics: a guide to optical system design", vol. 1, John Wiley, New York (1980).
- 5 Manual de Operação do Monocromador UNICROM 100, FUNBEC, São Paulo (1984).
- 6 Motor de Passo - Característica e Aplicações Syncro Eletromecânica Ltda. (1984).

-
- 7 Tannembaum, A.S. "Operating Systems: design and Implementation", Englewood Cliffs, Prentice Hall (1987).
 - 8 Lawrence, P.D., Mauch, K. "Real-Time Microcomputer System Design: An Introduction" McGraw-Hill, New York (1988).
 - 9 Pressman, R.S. "Software Engineering. A Practitioner's Approach" McGraw-Hill, New York (1987).
 - 10 Grant, B.G., Kagarn, R.H. e McClenny, W.A., "Optical Remote Measurement of Toxic Gases", J. Air Waste Assoc. 42, 18 (1982).