

ÍTALO PELIÇÃO CALIARI

**CONSTRUÇÃO DE UM ESPECTRÔMETRO NIR DISPERSIVO UTILIZANDO
CÁLCULOS, *SOFTWARE* DE PROJETOS 3D E IMPRESSÃO 3D COMO
ALTERNATIVA ÀS ETAPAS EMPÍRICAS DE ALINHAMENTO E CALIBRAÇÃO
DE COMPRIMENTOS DE ONDA**

Tese submetida à Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do programa de Pós-
Graduação em Agroquímica, para obtenção do
título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Reinaldo Francisco Teófilo

**VIÇOSA – MINAS GERAIS
2021**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

C153c
2021
Caliari, Ítalo Pelição, 1991-
Construção de um espectrômetro NIR dispersivo utilizando cálculos, software de projetos 3D e impressão 3D como alternativa às etapas empíricas de alinhamento e calibração de comprimentos de onda / Ítalo Pelição Caliari. – Viçosa, MG, 2021.

84 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Reinaldo Francisco Teófilo.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 63-64.

1. Análise instrumental. 2. Quimiometria. 3. Eletrônica.
4. Espectrômetros ópticos. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 543

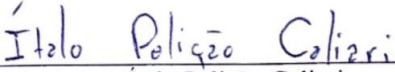
ÍTALO PELIÇÃO CALIARI

**CONSTRUÇÃO DE UM ESPECTRÔMETRO NIR DISPERSIVO UTILIZANDO
CÁLCULOS, *SOFTWARE* DE PROJETOS 3D E IMPRESSÃO 3D COMO
ALTERNATIVA ÀS ETAPAS EMPÍRICAS DE ALINHAMENTO E CALIBRAÇÃO
DE COMPRIMENTOS DE ONDA**

Tese submetida à Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do programa de Pós-
Graduação em Agroquímica, para obtenção do
título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 17 de junho de 2021.

Assentimento:


Ítalo Pelicão Caliarí
Autor


Reinaldo Francisco Teófilo
Orientador

AGRADECIMENTOS

Às agências de financiamento CNPq, CAPES e FAPEMIG.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

CALIARI, Ítalo Pelicão, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2021. **Construção de um espectrômetro NIR dispersivo utilizando cálculos, *software* de projetos 3D e impressão 3D como alternativa às etapas empíricas de alinhamento e calibração de comprimentos de onda.** Orientador: Reinaldo Francisco Teófilo.

O projeto, construção, validação e aplicação de um espectrômetro NIR dispersivo construído com o encaixe de componentes ópticos em um suporte feito por impressão 3D e sem qualquer etapa empírica de alinhamento e calibração de comprimentos de onda foram os objetivos deste trabalho. Um *software* de design 3D foi usado para projetar um espectrômetro para infravermelho próximo (NIR) na região de 800 a 1600 nm a partir das dimensões de componentes ópticos disponíveis comercialmente. O projeto 3D foi impresso em uma impressora 3D de filamento de polímero e os componentes foram instalados na peça impressa. Os cálculos de *software* usando os parâmetros de design do modelo 3D foram aplicados na atribuição de comprimentos de onda. O alinhamento do espectro foi comprovado utilizando-se o espectro de absorbância do clorofórmio, que apresentou um erro médio máximo de 4,1 nm em relação aos dados da literatura. O instrumento impresso em 3D foi aplicado para quantificar etanol em matrizes de cachaça, rum, cerveja, conhaque, vodka, enxaguante bucal, álcool em gel e soluções comerciais de etanol. Os teores de referência de etanol foram obtidos por um refratômetro para a faixa de 0 a 75% m/m. Foram construídos modelos de regressão de quadrados mínimos parciais para o instrumento impresso em 3D e dois instrumentos comerciais NIR, o MPA II (Bruker) e o NIR DLP® NIRscan™ (Texas Instruments), utilizando um grupo de 180 amostras com teores de etanol entre 5 e 70% m/m. Os três instrumentos foram capazes de alcançar excelente capacidade preditiva com resultados similares de raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada (2,36 a 2,68) e previsão (2,31 a 2,87). Os coeficientes de correlação de validação cruzada e previsão para todos os modelos foram entre 0,97 e 0,98. Os resultados mostram a viabilidade da construção de um espectrômetro impresso em 3D pronto para aplicações qualitativas e quantitativas com acurácia aceitável no posicionamento dos comprimentos de onda, mesmo sem qualquer alinhamento empírico e calibração de comprimentos de onda.

Palavras-chave: Instrumentação Analítica. Quimiometria. Eletrônica. Espectroscopia Óptica.

ABSTRACT

CALIARI, Ítalo Pelicão, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, June, 2021. **Construction of a dispersive NIR spectrometer using calculations, 3D design software, and 3D printing as an alternative to the empirical steps of alignment and wavelength calibration.** Advisor: Reinaldo Francisco Teófilo.

The design, construction, validation, and application of a dispersive NIR spectrometer built with the fitting of optical components in supports made by 3D printing and without any empirical step of alignment and wavelength calibration were the objectives of this work. A 3D design software was used to design a near infrared (NIR) spectrometer in the region of 800 to 1600 nm from the dimensions of commercially available optical components. The 3D model was printed on a polymer filament 3D printer and the components were installed in the 3D printed part. Software calculations using 3D model design parameters were applied in wavelength attribution. The alignment of the spectrum was confirmed using the chloroform absorbance spectrum, which presented a maximum average error of 4.1 nm concerning literature data. The 3D printed instrument was applied to quantify ethanol in matrices of cachaça, rum, beer, brandy, vodka, mouthwash, alcohol gel commercial ethanol solutions. Ethanol reference contents were obtained by a refractometer for a range of 0 to 75% m/m. Partial least squares regression models were built for the 3D printed instrument and two commercial NIR instruments, the MPA II (Bruker) and the NIR DLP[®] NIRscan[™] (Texas Instruments), using a group of 180 samples with ethanol contents between 5 and 70% m/m. The three instruments were able to achieve excellent predictive capability with similar results of root mean square error of cross-validation (2.36 to 2.68) and prediction (2.31 to 2.87). The correlation coefficients of cross-validation and prediction for all models were between 0.97 and 0.98. The results show the feasibility of building a 3D printed spectrometer ready for qualitative and quantitative applications with acceptable accuracy in wavelength positioning, even without any empirical alignment and wavelength calibration.

Keywords: Analytical Instrumentation. Chemometrics. Electronics. Optical Spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Alguns arranjos instrumentais disponíveis no mercado para instrumentos de espectroscopia baseados em diferentes tecnologias. Fonte: (KATRAŠNIK et al., 2010; SCHILLING, 2017) _____ 17
- Figura 2.** Perfil de emissão característico de corpos negros para diferentes temperaturas em Kelvin. _____ 19
- Figura 3.** A) Efeito de incidência de feixes luminosos em um espelho côncavo. B) Perfis de refletividade de espelhos côncavos com diferentes tipos de revestimento. Fonte: (“Thorlabs”, 2020) _____ 20
- Figura 4.** A) Representação do efeito de difração em uma grade de difração. B) Representação do efeito de difração em uma grade de reflexão. C) Representação do efeito de difração em uma grade de transmissão. D) Grade de difração. E) Grade de reflexão. F) Grade de transmissão. Fonte: (“Thorlabs”, 2020) _____ 21
- Figura 5.** Sobreposição de comprimentos de onda de diferentes ordens de difração em uma grade de reflexão. Fonte: (SHIMADZU, 2017) _____ 23
- Figura 6.** Perfil de transmissividade para um filtro passa-longo com corte em 1500 nm. Fonte: (“Thorlabs”, 2020). _____ 24
- Figura 7.** Raspberry Pi 400. Fonte: www.raspberrypi.org. (acessado em 12 de março de 2021) _____ 27
- Figura 8.** Diferentes faixas de energia para a radiação eletromagnética. _____ 27
- Figura 9.** Algoritmo NIPALS, para regressão PLS, em linguagem MATLAB. Fonte: (FERREIRA, 2015). _____ 31
- Figura 10.** Esquematização visual para o algoritmo OPS. Fonte: (CALIARI, 2017). _____ 33
- Figura 11.** Modelo de alinhamento bidimensional para o sistema óptico central em um arranjo de grade móvel de canal único. As setas vermelhas indicam a rota teórica para o feixe de luz de interesse. _____ 36
- Figura 12.** Algoritmo usado para escolher os parâmetros β (opcional) e c para o espectrômetro de grade móvel de canal único. m) Ordem de difração; a) Diâmetro do feixe colimado; b) Diâmetro da grade de reflexão; R) Resolução do movimento da grade; λ_{\min}) Comprimento de onda de interesse mais curto; λ_{\max}) Comprimento de onda de interesse mais longo; β) Ranhuras por milímetro da grade de reflexão. _____ 38
- Figura 13.** A) Mapa de cor com os dados dos pontos máximos coletáveis por espectro em função das ranhuras/mm da grade de reflexão (β) e do ângulo de projeto instrumental (c). B)

Variação do número máximo de pontos coletáveis por espectro em função do ângulo de projeto instrumental para uma grade de reflexão com 1200 ranhuras/mm. _____	43
Figura 14. Vistas da peça do sistema óptico central. A) Orifício de entrada da radiação; B) Suporte da grade de reflexão; C) Espelho côncavo; D) Fenda; E) Transdutor; F) Motor. ____	44
Figura 15. Suporte para a grade de reflexão. _____	45
Figura 16. Percurso da radiação dentro do sistema óptico central montado _____	45
Figura 17. Arranjo instrumental para análises de absorbância. A) Encaixe da lâmpada; B) Arranjo de fendas; C) Tampa; D) Encaixe da cubeta. _____	46
Figura 18. A) Foto da vista superior do sistema óptico central; B) Foto da vista inferior do sistema óptico central; C) Foto do suporte da grade montada ao sistema óptico central; D) Foto da grade montada ao suporte. _____	47
Figura 19. Foto do instrumento montado para análises de absorbância. _____	47
Figura 20. A) Erros absolutos máximos esperados no posicionamento do comprimento de onda do instrumento construído considerando diferentes fontes de erro; B) Largura de banda esperada do instrumento construído considerando diferentes fontes de erro. _____	48
Figura 21. Circuito eletrônico usado na montagem instrumental. _____	49
Figura 22. Foto do sistema eletrônico acoplado ao Raspberry Pi. _____	49
Figura 23. Interface gráfica do usuário do software instrumental. _____	50
Figura 24. Esquematização do uso do hardware e software instrumental. _____	51
Figura 25. Background instrumental. _____	52
Figura 26. Espectros de clorofórmio médios normalizados das 90 repetições para os três espectrômetros NIR. _____	53
Figura 27. Posicionamento central das bandas de clorofórmio b e d da Figura 23 para as 90 repetições feitas com os NIRscan (A e D), MPAII (B e E) e instrumento impresso em 3D (C e F), respectivamente. _____	55
Figura 28. Valores medidos versus preditos de etanol m/m% alcançados pelo modelo construído com os conjuntos de dados do instrumento impresso em 3D (A), MPAII (D) e NIRscan (G) com os conjuntos de amostras de calibração "C" e previsão "P". Histograma de erros relativos obtidos pelo modelo construído com os conjuntos de dados de instrumento impresso em 3D (B), MPAII (E) e NIRscan (H). Conjuntos de dados espectrais do instrumento impresso em 3D (C), MPAII (F) e NIRscan (I) com as variáveis selecionadas pelo algoritmo OPS marcadas como linhas pontilhadas vermelhas _____	58

SUMÁRIO

1.	Introdução	10
2.	Objetivo	14
3.	Revisão da Literatura.....	16
3.1.	Instrumentação analítica para espectroscopia.....	17
3.1.1.	Fontes de radiação	18
3.1.2.	Espelhos côncavos	19
3.1.3.	Grades de difração	20
3.1.4.	Transdutores	21
3.1.5.	Filtros de corte	23
3.2.	Confecção de estruturas tridimensionais	24
3.2.1.	Impressão 3D	25
3.2.2.	<i>Software</i> para modelagem tridimensional	26
3.3.	Eletrônica e interfaceamento	26
3.4.	Espectroscopia no infravermelho próximo (NIR, <i>Near Infrared</i>).....	27
3.5.	Calibração multivariada.....	29
3.5.1.	Quadrados Mínimos Parciais (PLS, <i>Partial Least Squares</i>)	30
3.5.2.	Seleção dos preditores ordenados (OPS, <i>Ordered Predictors Selection</i>).32	
4.	Materiais e Métodos	34
4.1.	Componentes Instrumentais	35
4.2.	Projeto Instrumental Bidimensional (2D)	35
4.3.	Projeto Instrumental Tridimensional (3D) e Impressão 3D	39
4.4.	<i>Hardware</i> e <i>Software</i> Instrumental.....	39
4.5.	Validação do Instrumento (Alinhamento)	40
4.6.	Aplicação do Instrumento.....	40
5.	Resultados e Discussão.....	42
5.1.	Projeto e Otimização do Instrumento	43

5.2.	Impressão 3D e Montagem.....	44
5.3.	Resultados esperados de acordo com simulações	47
5.4.	<i>Hardware e Software Instrumental</i>	48
5.5.	<i>Background instrumental</i>	51
5.6.	Validação do Instrumento (Alinhamento)	52
5.7.	Aplicação do Instrumento.....	56
6.	Conclusão	60
7.	Referências	62
8.	Apêndice 1	65
9.	Apêndice 2.....	70

1. INTRODUÇÃO

INTRODUCTION

1. INTRODUÇÃO

As análises espectroscópicas são amplamente utilizadas em várias áreas da ciência, incluindo química, física, bioquímica, ciência dos materiais, nanociência e no estudo de polímeros. Comercialmente, existem sistemas de espectroscopia baseados em diferentes tecnologias, como em alguns instrumentos que utilizam, por exemplo, interferômetros, elementos dispersivos, filtros sintonizáveis e sistemas microeletromecânicos, como microinterferômetros e matrizes de microespelhos (“Brimrose”, 2020; “Thorlabs”, 2020). Antes da aquisição de qualquer instrumento, várias considerações devem ser feitas em relação à faixa espectral desejada, resolução espectral, relação sinal-ruído, estado físico da amostra, portabilidade do instrumento e orçamento disponível (SCHEELINE, 2017).

Independentemente de sua natureza, a maioria dos instrumentos não permite alterações em seus componentes ópticos ou *software* após a compra, apesar de seus custos de vários milhares de dólares. No entanto, várias empresas oferecem componentes que podem ser usados na montagem de espectrômetros para uma diversidade de faixas de comprimento de onda. Além disso, muitos pacotes de *software* facilitam a coleta de informações instrumentais por meio de algoritmos para aquisição e processamento de dados. Essas conveniências permitem a construção de espectrômetros dentro de laboratórios, viabilizando sua customização e adaptação a diferentes aplicações.

Os espectrômetros ópticos podem ser direcionados a várias faixas de comprimento de onda e diferentes estados físicos de amostras, tornando-os altamente versáteis em termos de aplicação prática. No entanto, existem muitos obstáculos práticos relacionados ao desenvolvimento de instrumentação especializada personalizada, como montagem, alinhamento óptico, calibração de comprimento de onda, portabilidade, interface com o *software* de controle e reprodução do instrumento final. Uma das etapas fundamentais na construção do instrumento é o posicionamento e alinhamento dos componentes ópticos. Nesta etapa, afim de alcançar um correto funcionamento do sistema óptico, os componentes são manualmente/mecanicamente alinhados em relação a um sinal de referência (INGLE JR; CROUCH, 1988; SCHEELINE, 2017; WORKMAN et al., 2014). Embora a etapa de posicionamento e alinhamento funcione muito bem, seu caráter empírico, baseado em respostas visuais ou eletrônicas do sistema em desenvolvimento, contribui para aumentar o custo final do instrumento e a complexidade de seu processo de construção. No entanto, com a disponibilidade atual de *softwares* de *design* tridimensionais (3D) e o advento das impressoras 3D, essas desvantagens podem ser minimizadas.

O uso de impressoras 3D para fabricar peças customizadas em pequena escala se tornou popular nos últimos anos e tem mostrado resultados promissores em aplicações no ramo da óptica (JERMAK et al., 2018; SALAZAR-SERRANO; TORRES; VALENCIA, 2017). Apesar de diversos trabalhos na literatura explorarem o uso da impressão 3D em espectroscopia/óptica, a construção de instrumentos dispersivos completos, os quais são altamente dependentes do correto alinhamento do sistema, ainda não foi totalmente explorada. Além disso, a confiabilidade da impressão no suporte de sistemas ópticos em relação ao projeto de design e limitações da impressora 3D é dificilmente abordada, não havendo explicitação quanto a necessidade ou ausência de etapas empíricas para alinhamento e calibração do sistema (BAUMGARTNER; FREITAG; LENDL, 2020; DREES et al., 2021; GRISI et al., 2019; JERMAK et al., 2018; SALAZAR-SERRANO; TORRES; VALENCIA, 2017; SZALÓKI; GERÉNYI; RADÓCZ, 2017; TOULOUSE et al., 2021; ZHANG et al., 2013). Além disso, em alguns casos a impressão 3D é usada apenas na construção de acessórios à serem acoplados à instrumentos comerciais e, ainda assim, ajustes empíricos são feitos à peça impressa em 3D (BAUMGARTNER; FREITAG; LENDL, 2020). Espectrômetros ópticos são majoritariamente dependentes do correto posicionamento/alinhamento dos componentes usados em sua construção, porém, mesmo impressoras 3D de filamento de polímero atuais podem fornecer um detalhamento espacial adequado para a construção de tais instrumentos. Dessa forma, ainda que através do simples encaixe de componentes ópticos sobre uma peça impressa em 3D é possível conseguir um alinhamento óptico adequado para uma vasta gama de aplicações práticas, de forma que etapas empíricas de alinhamento e calibração de comprimentos de onda possam ser evitadas em determinadas situações.

A construção de um instrumento óptico de espectroscopia usando *software* de *design* 3D e impressão, que forneça resultados qualitativos e quantitativos adequados mesmo sem a execução de quaisquer etapas empíricas de alinhamento e calibração é nova e inovadora. Tais vantagens só são possíveis devido ao rígido controle do espaço tridimensional permitido pelo uso de *softwares* de *design* 3D e impressoras 3D modernas, com a tendência de melhores resultados conforme o avanço dessas tecnologias. Essa abordagem pode ser usada na construção de um banco de dados de instrumentos 3D imprimíveis voltados para diferentes aplicações e faixas de comprimento de onda. Portanto, uma vez projetado e validado, qualquer arranjo instrumental pode ser reproduzido por sua impressão 3D e acoplamento de componentes ópticos. Dessa forma, além do menor custo de aquisição, a confecção de um espectrômetro pode se tornar tão simples e rápida quanto a compra de um instrumento comercial, com a impressão 3D feita em poucas horas.

2.OBJETIVO

Objective

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi construir um espectrômetro óptico utilizando *software* de *design* 3D, impressão do projeto em uma impressora 3D de filamento de polímero e encaixe de componentes ópticos na peça impressa. De forma a simplificar a construção do instrumento e avaliar a capacidade das peças impressas de suportar os componentes ópticos de acordo com o projeto tridimensional, nenhuma forma de alinhamento/calibração com base em respostas instrumentais visuais ou eletrônicas foi aplicada. Para apresentar a viabilidade do processo proposto, um espectrômetro dispersivo de grade móvel e canal único para o infravermelho próximo (NIR), na faixa de 800 a 1600 nm, foi projetado, construído, validado e aplicado na previsão de teores de etanol em amostras alcoólicas.

3.REVISÃO DA LITERATURA

Literature Review

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA ESPECTROSCOPIA

Existem disponíveis no mercado instrumentos de espectroscopia baseados em interferômetros, elementos dispersivos, filtros sintonizáveis ou matrizes de micro espelhos. Algumas dessas configurações instrumentais são apresentadas na **Figura 1**. Para a escolha do instrumento, muitas vezes leva-se em consideração a aplicação e o orçamento disponível. A maioria desses instrumentos não permite troca de seus componentes ópticos ou ajustes no *software* depois de sua aquisição, apesar de seus custos de vários milhares de dólares.

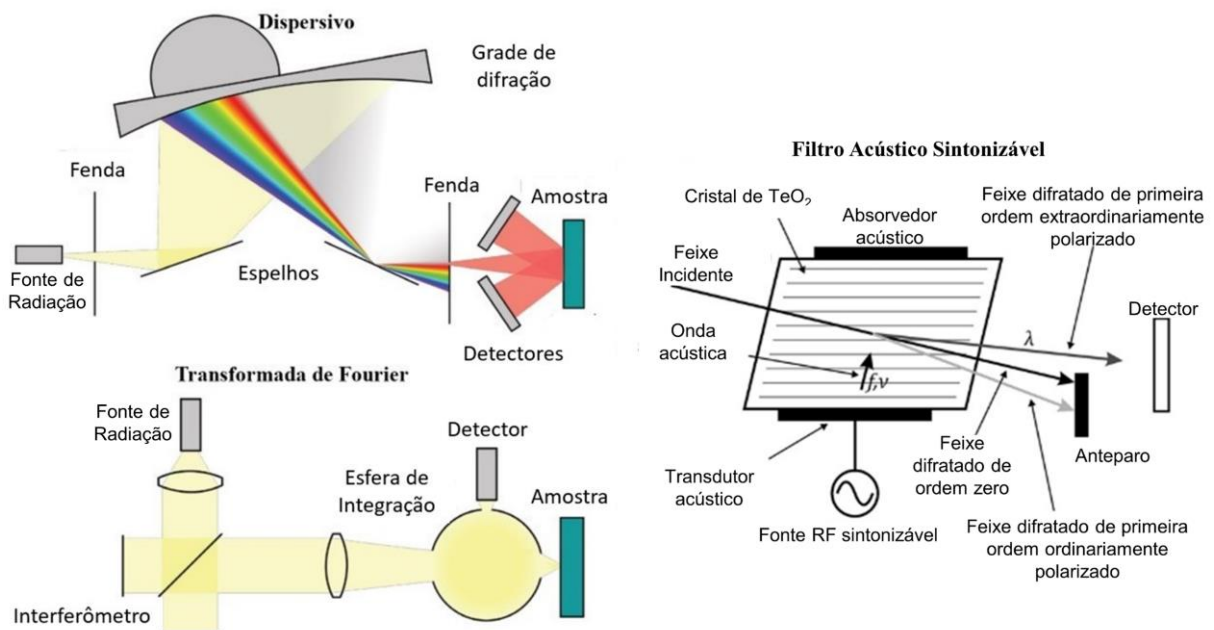


Figura 1. Alguns arranjos instrumentais disponíveis no mercado para instrumentos de espectroscopia baseados em diferentes tecnologias. Fonte: (KATRAŠNIK et al., 2010; SCHILLING, 2017)

Felizmente, fornecedores de componentes ópticos, tais como Ocean Optics, Horiba, Texas Instruments, e Thorlabs ofertam diversas tecnologias que são utilizadas na construção de espectrômetros em diversas faixas espectrais. Além disso, muitos *softwares* facilitam o interfaceamento entre instrumento e computador através de algoritmos para aquisição e tratamento de dados. Essas conveniências possibilitam a construção de espectrômetros mesmo dentro de laboratórios, permitindo personalização, correção, padronização, modificação e manutenção.

Considerando-se a diversidade de tecnologias disponíveis, nessa revisão foi dado foco aos instrumentos dispersivos por apresentarem menor custo e possuírem componentes voltados às mais diversas faixas espectrais, *e.g.*, do ultravioleta até o infravermelho médio (“Thorlabs”, 2020). Nos tópicos seguintes são comentadas algumas das características de componentes comuns em instrumentos dispersivos.

3.1.1. FONTES DE RADIAÇÃO

Diferentes fontes de radiação estão disponíveis no mercado, porém, para uma escolha correta, deve-se considerar a aplicação e a faixa de comprimentos de onda de interesse (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018). Lâmpadas de deutério, xenônio e tungstênio, globars, lasers, lâmpadas de catodo oco, lâmpadas de descarga sem eletrodo e luz sincrotron são alguns exemplos de fontes de radiação para análise em diferentes faixas espectrais (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018).

Lâmpadas de filamento de tungstênio são as mais adequadas para a faixa do NIR pois possuem elevada intensidade e baixo custo. Tais lâmpadas funcionam a partir do princípio de emissão de corpo negro, de forma que seu espectro de emissão depende apenas da temperatura do filamento e não do material em si. Duas leis que são úteis para explicar tal comportamento são as leis de Stefan e Wien. A lei de Stefan discorre a respeito da radiância R_T , que é a integral da radiância espectral sobre todas as frequências e representa a energia total emitida por um corpo negro a uma determinada temperatura, conforme **Eq 1**.

$$R_T = \sigma \cdot T^4$$

Eq. 1

em que σ é a constante de Stefan-Boltzmann e T é a temperatura do corpo negro em Kelvin (EISBERG; RESNICK, 1979).

A lei de Wien discorre a respeito do deslocamento da frequência de máxima emissão ν_{max} . Tal relação é dada por

$$\nu_{max} \propto T \equiv \frac{1}{\lambda_{max}} \propto T$$

Eq. 2

em que ν_{max} é a frequência de máxima emissão, λ_{max} é o comprimento de onda de máxima emissão e T é a temperatura do corpo negro em Kelvin (EISBERG; RESNICK, 1979). Dessa forma, quanto maior a temperatura maior será a frequência de máxima emissão e a radiância, como pode ser observado analisando a **Figura 2**.

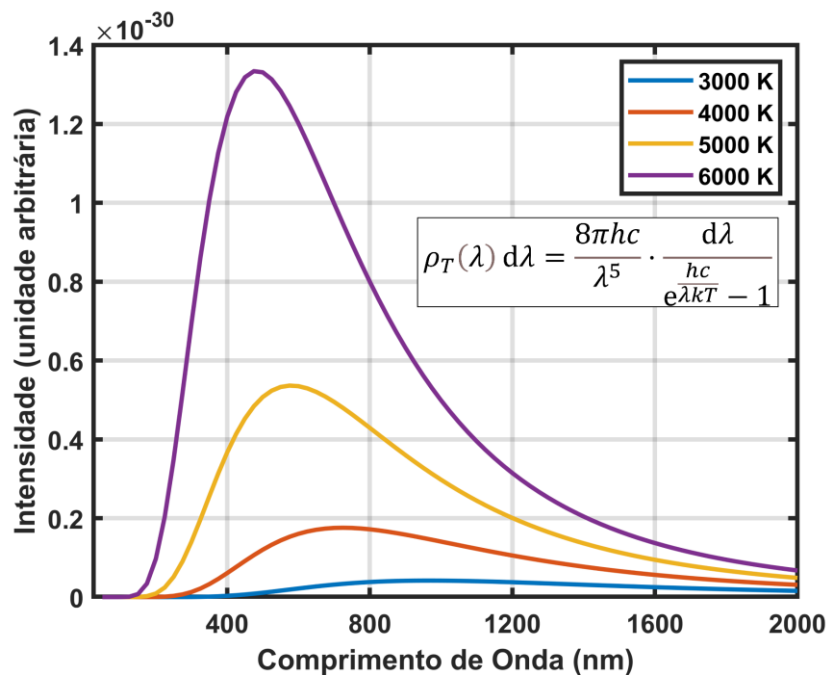


Figura 2. Perfil de emissão característico de corpos negros para diferentes temperaturas em Kelvin.

em que ρ_T é a densidade de energia do espectro do corpo negro para um determinado λ , h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e k é a constante de Boltzmann (EISBERG; RESNICK, 1979).

3.1.2. ESPELHOS CÔNCAVOS

Espelhos côncavos têm a capacidade de focalizar ou colimar feixes luminosos. Um espelho côncavo é constituído de uma superfície refletora disposta sobre uma concavidade esférica, geralmente feita de vidro. Variando o material depositado sobre a casca esférica é possível modificar as características refletoras do espelho frente a diferentes comprimentos de onda. A **Figura 3A** apresenta o efeito de incidência de diferentes feixes luminosos em um espelho côncavo. Na **Figura 3A**, os feixes incidentes e refletidos de diferentes comprimentos de onda fazem um mesmo ângulo em relação ao raio de curvatura do espelho, de forma independente do comprimento de onda em questão. A **Figura 3B** apresenta os perfis de refletividade de espelhos fabricados com diferentes revestimentos.

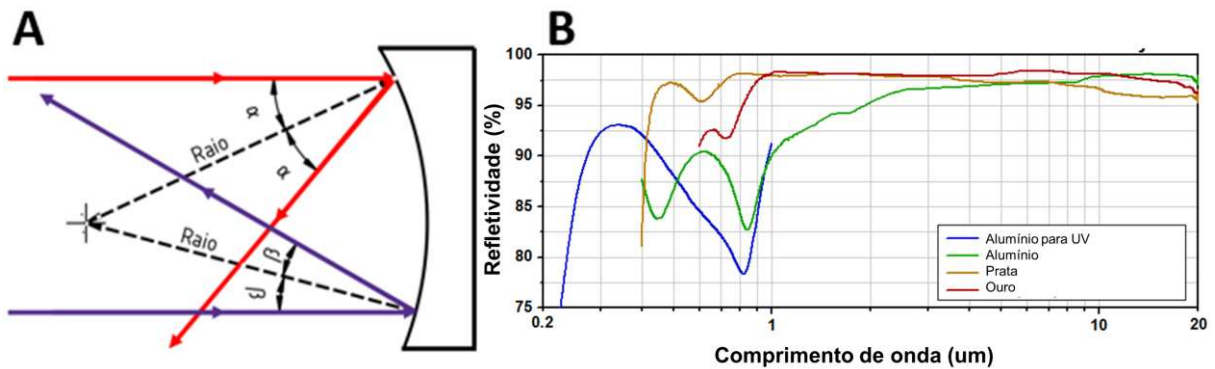


Figura 3. A) Efeito de incidência de feixes luminosos em um espelho côncavo. B) Perfis de refletividade de espelhos côncavos com diferentes tipos de revestimento. Fonte: (“Thorlabs”, 2020)

3.1.3. GRADES DE DIFRAÇÃO

Grades de difração são extensamente abordadas em cursos de física óptica devido à relevância do conceito envolvido em seu princípio de funcionamento e abrangência de aplicações. Observa-se que, comumente, o termo grade de difração é usado indistintamente para referenciar componentes ópticos capazes de reproduzir um perfil de difração. Neste trabalho serão diferenciados os tipos de grades de acordo com seu tipo de fabricação e modo de aplicação do fenômeno de difração.

Componentes ópticos causadores do fenômeno de difração no mesmo sentido do feixe incidente e constituídos por fendas uniformemente espaçadas são referenciados pelo termo grade de difração.

Componentes ópticos causadores do fenômeno de difração no sentido oposto do feixe incidente e constituídos por ranhuras uniformemente espaçadas em uma superfície refletora são referenciados pelo termo grade de reflexão.

Componentes ópticos causadores do fenômeno de difração no mesmo sentido do feixe incidente e constituídos por ranhuras uniformemente espaçadas em uma superfície transmissiva são referenciados pelo termo grade de transmissão. A **Figura 4** ilustra as descrições apresentadas e suas versões comerciais.

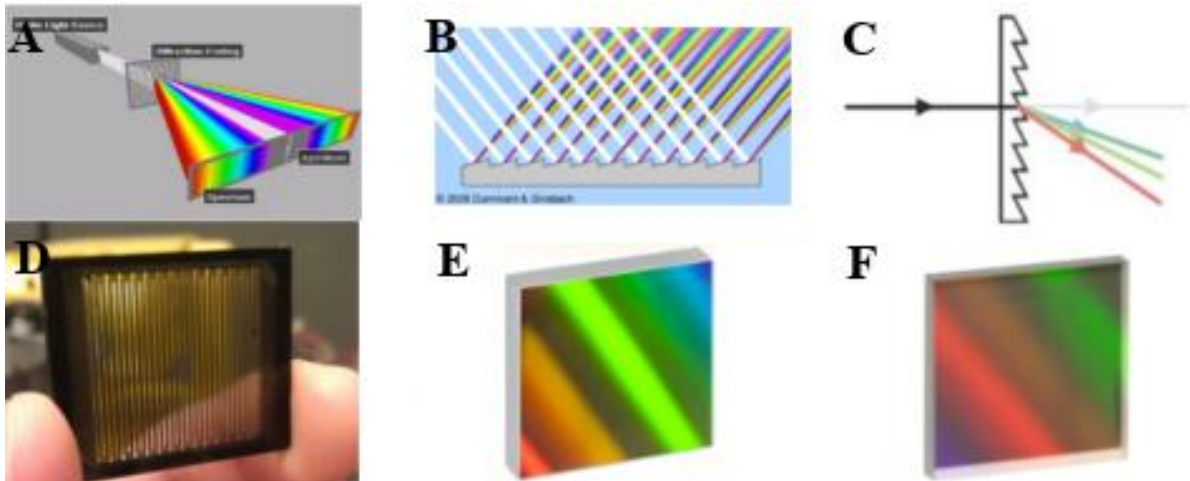


Figura 4. A) Representação do efeito de difração em uma grade de difração. B) Representação do efeito de difração em uma grade de reflexão. C) Representação do efeito de difração em uma grade de transmissão. D) Grade de difração. E) Grade de reflexão. F) Grade de transmissão. Fonte: (“Thorlabs”, 2020)

A equação que explica os máximos de difração no caso da incidência de um feixe luminoso perpendicular a uma grade de difração (**Figura 4A**) pode ser escrita como

$$\alpha \cdot \text{sen}(\theta) = m \cdot \lambda$$

Eq. 3

em que α é a distância entre ranhuras/fendas, θ é o ângulo de máxima interferência construtiva em relação à normal, m é a ordem de difração ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) e λ é o comprimento de onda em questão (YOUNG; FREEDMAN, 2016).

No caso específico das grades de reflexão (**Figura 4B**), essa equação pode ser escrita como:

$$\frac{\alpha[\text{sen}(\theta_i) + \text{sen}(\theta_m)]}{m} = \lambda$$

Eq. 4

em que θ_i é o ângulo de incidência em relação à normal e θ_m é o ângulo de máxima interferência construtiva em relação à normal. Define-se θ_i positivo e θ_m negativo quando os feixes incidente e difratado estão em lados opostos da normal da grade (“Thorlabs”, 2020).

3.1.4. TRANSDUTORES

Geralmente, os termos detector, transdutor e sensor são usados de forma indistinta, porém, são essencialmente diferentes. O termo “detector” é o mais geral e refere-se a qualquer dispositivo capaz de indicar a alteração de uma determinada propriedade (SKOOG; HOLLER;

CROUCH, 2018). O termo “transdutor” refere-se aos dispositivos responsáveis por transformar informações do domínio não-elétrico para o domínio elétrico e vice versa (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018). O termo “sensor” refere-se aos dispositivos capazes de monitorar espécies químicas de forma específica, contínua e reversível (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018).

Neste trabalho são usados transdutores. Entre os transdutores usados em espectroscopia, podem ser citados os transdutores térmicos e transdutores de fótons. Transdutores térmicos são capazes de indicar diferenças de temperatura e tem sua resposta espectral uniforme e dependente do seu material de revestimento. A intensidade do sinal depende da energia total dos fótons incididos (INGLE JR; CROUCH, 1988). Transdutores de fótons são capazes de indicar a incidência de fótons e tem sua resposta espectral dependente do comprimento de onda. Esses respondem às taxas de incidência de fótons (INGLE JR; CROUCH, 1988; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018). Uma grande vantagem dos transdutores de fótons se dá em seus menores tempos de resposta em relação aos detectores térmicos, chegando a ser milhares de vezes mais rápidos (INGLE JR; CROUCH, 1988). Uma vez que transdutores de fótons tem sua resposta espectral dependente do comprimento de onda, esses devem ser escolhidos de forma que sejam responsivos aos comprimentos de onda da região de interesse. Alguns exemplos de transdutores de fótons são as células fotovoltaicas, fototubos, fotodiodos, fotomultiplicadores de elétrons e fotocondutores, cada qual com uma construção distinta.

Dentre as várias opções disponíveis para transdutores de fótons, neste trabalho foi utilizado um fotodiodo. Este foi escolhido de forma que respondesse aos comprimentos de onda dentro da faixa de interesse, de 800 até 1600 nm. Um fotodiodo consiste de uma junção p-n reversamente polarizada formada sobre um chip de determinado material. Quando radiação dentro da faixa de comprimentos de onda de resposta do fotodiodo é incidida sobre o chip é produzida uma corrente elétrica proporcional à potência radiante (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018).

Em geral, encontram-se transdutores comerciais para diversas faixas de comprimentos de onda que possuem circuitos de amplificação fixa ou variável a um preço acessível e já prontos para a conexão com conversores analógico-digitais, como o usado neste trabalho (“Thorlabs”, 2020).

Embora existam diversos parâmetros para avaliar as características de transdutores comerciais tais como tempo de resposta, fotosensitividade, eficiência quântica e nível de ruído esperado, o custo foi um fator determinante para a escolha de um transdutor dentro da faixa de comprimentos de onda desejada, uma vez que este foi o componente mais caro para a montagem do instrumento.

3.1.5. FILTROS DE CORTE

Filtros de corte são componentes transmissivos que bloqueiam seletivamente a passagem de determinadas faixas de comprimentos de onda. Esses são utilizados de forma a eliminar o efeito da sobreposição de comprimentos de onda em diferentes ordens de difração. Analisando a **Figura 5**, percebe-se que para uma determinada faixa de comprimentos de onda $\lambda_2 \sim \lambda_1$, ($\lambda_2 > \lambda_1$), ocorre sobreposição de sinais de diferentes ordens de difração.

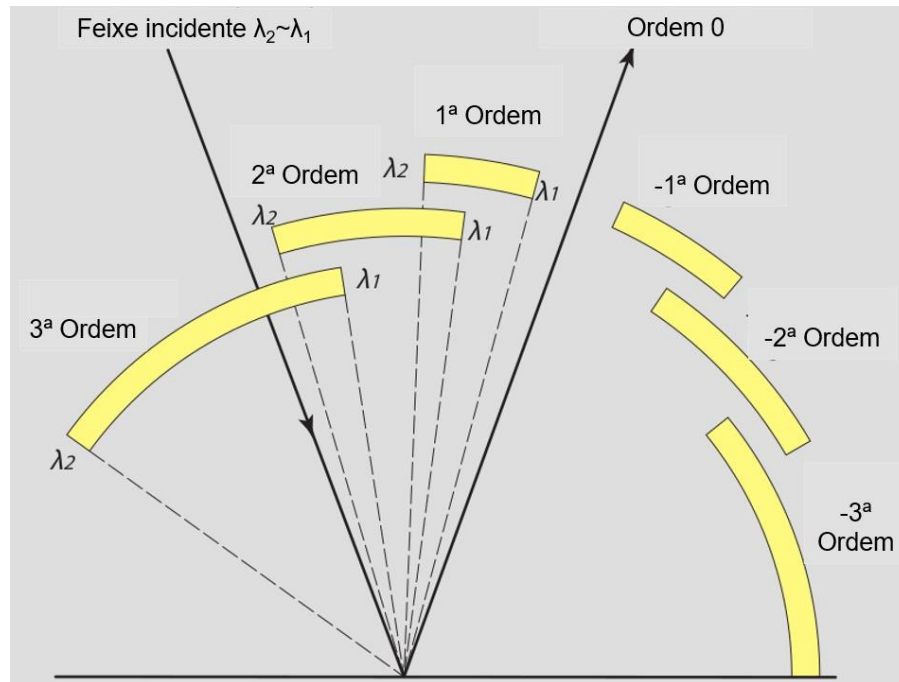


Figura 5. Sobreposição de comprimentos de onda de diferentes ordens de difração em uma grade de reflexão. Fonte: (SHIMADZU, 2017)

Para garantir que não haja sobreposição de comprimentos de onda e, portanto, que o espectro seja corretamente coletado, utiliza-se como guia a seguinte equação:

$$\lambda_2 - \lambda_1 = \frac{\lambda_1}{m}$$

Eq. 5

Se tal equação for satisfeita para uma faixa de comprimentos de onda $\lambda_2 \sim \lambda_1$ ($\lambda_2 > \lambda_1$), não ocorrerá sobreposição na ordem de difração de interesse m . Caso contrário, o uso de filtros de corte é necessário a fim de permitir a separação da faixa $\lambda_2 \sim \lambda_1$ (SHIMADZU, 2017). Por exemplo, caso deseja-se analisar a faixa de 750~2500 nm na primeira ordem de difração, observa-se que a partir de 1500 nm ocorrerá sobreposição de comprimentos de onda diferentes em um mesmo ângulo de saída em relação à normal da grade. Dessa forma, o uso de um filtro que elimine comprimentos de onda abaixo de 1500 nm pode ser usado de forma que as faixas

750~1500 nm e 1500~2500 nm sejam avaliadas separadamente (SHIMADZU, 2017). A **Figura 6** apresenta o perfil de transmissividade para tal filtro passa-longo (em termos de comprimentos de onda) com corte em 1500 nm.

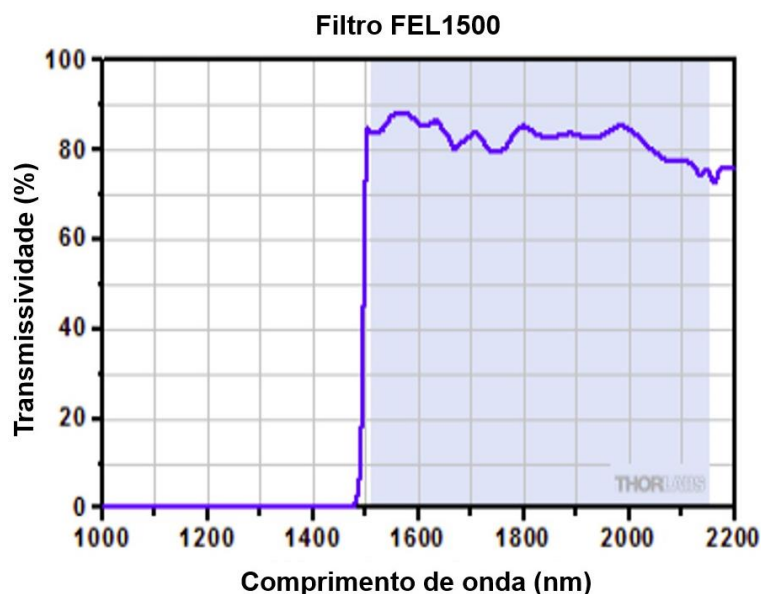


Figura 6. Perfil de transmissividade para um filtro passa-longo com corte em 1500 nm. Fonte: (“Thorlabs”, 2020).

3.2. CONFECÇÃO DE ESTRUTURAS TRIDIMENSIONAIS

Existem diversas formas de implementar e reproduzir estruturas tridimensionais. Alguns exemplos são os processos de moldagem, sopro, manufatura subtrativa e manufatura aditiva. Cada forma apresenta vantagens, desvantagens e peculiaridades entre si. Em processos de moldagem, um determinado material maleável ou fluido é inserido em uma fôrma existente de maneira que preencha os espaços vazios e assume a forma do molde, quando solidificado. Em processos de sopro, um jato de ar quente é aplicado em um material termoplástico de forma que esse se expanda até atingir as paredes do molde utilizado, tomando a forma do recipiente em que se encontra. Processos de sopro são utilizados na fabricação de embalagens plásticas para refrigerantes, por exemplo. Nos processos de manufatura subtrativa, é realizada remoção de material de um bloco sólido, podendo ser realizadas de diferentes formas, *e.g.* corte, mandrilhamento, perfuração, retificação. De forma antagônica, processos de manufatura aditiva partem da adição de camadas de material, consecutivamente, até a formação da estrutura desejada.

Apesar de serem muito usados em linhas de produção, os processos de moldagem e sopro não são adequados em escala piloto ou pequena escala, uma vez que necessitam de moldes pré-existentes. Apesar de processos de manufatura subtrativa serem adequados em escala piloto e

pequena escala, são impostas diversas limitações em relação ao *design* da peça confeccionada, inerentes ao processo de confecção. Processos de manufatura aditiva têm se popularizado com o surgimento de impressoras 3D a preços acessíveis. Além do relativo baixo custo de produção, processos de manufatura aditiva trazem diversas vantagens em termos de *design*, possibilitando a criação de estruturas complexas de forma automatizada em escala piloto ou pequena escala.

3.2.1. IMPRESSÃO 3D

Impressoras 3D exploram o uso da manufatura aditiva ao adicionarem camadas transversais de diversos materiais a fim de materializar um determinado modelo tridimensional. Disponíveis em diversas escalas de tamanho e voltadas à diferentes aplicações, impressoras 3D tem se reinventado nos últimos anos e atualmente são muito utilizadas em pesquisas científicas. Apesar de terem se popularizado pela possibilidade de criação de pequenos projetos tridimensionais customizados, sua aplicação na ciência tem crescido a cada ano e tem possibilitado inovações e pesquisas em diversas áreas como na construção civil, farmácia, baterias a até mesmo no diagnóstico de COVID-19 (HERRADA-MANCHÓN et al., 2020; JERMAK et al., 2018; KRUGER; DU PLESSIS; VAN ZIJL, 2020; LYU et al., 2020; OLAND; GARNER; DE ST MAURICE, 2021).

O surgimento de impressoras 3D com resolução de camada cada vez melhores e a custos mais acessíveis são outras características que contribuíram para sua popularização. Atualmente, para a construção de projetos com até 30×30×30 cm de dimensão, é possível encontrar no mercado impressoras capazes de alcançar resoluções de 100 µm por camada ou melhor. Esse fato possibilita a construção de projetos cada vez mais detalhistas e reprodutíveis, de forma que o controle do espaço tridimensional possa ser explorado com maior rigor e aprofundamento. Além da resolução da impressora 3D, outro fator relevante é o material utilizado na manufatura aditiva. Ao serem utilizados polímeros, é necessário se atentar que o material escolhido deve ter suas características físico-químicas como estabilidade química, temperatura de fusão, coloração, opacidade, entre outros, compatíveis com as necessidades e expectativas para aplicação do projeto final.

No presente trabalho, o controle rigoroso do espaço tridimensional, possibilitado pelo uso de impressoras 3D modernas, foi fundamental para que vantagens práticas pudessem ser obtidas pelo processo de construção de instrumentos de espectroscopia óptica.

3.2.2. SOFTWARE PARA MODELAGEM TRIDIMENSIONAL

De forma a explorar todo o potencial do uso de impressoras 3D, *softwares* de modelagens tridimensionais adequados devem ser utilizados. Os chamados *softwares* CAD (*Computer Aided Design*) consistem em programas para construção de formas bidimensionais e tridimensionais de forma prática. Há alguns anos a oferta desse tipo de *software* era limitada e se resumia, em maior parte, a alternativas comerciais e pagas. Felizmente, atualmente existem diversas alternativas gratuitas disponíveis e que estão em constante desenvolvimento. Alguns exemplos de excelentes opções gratuitas são os *softwares* Blender, FreeCAD e OpenSCAD. Dentre esses, destaca-se o FreeCAD por possuir uma interface de usuário intuitiva, com diversas funcionalidades práticas para uso em engenharia/óptica e por ser multiplataforma, estando disponível em Windows, Mac e Linux.

3.3. ELETRÔNICA E INTERFACEAMENTO

A eletrônica é parte fundamental no desenvolvimento de diferentes tecnologias, porém, muitas vezes é vista como obstáculo para o leigo. Informações no domínio elétrico podem ser classificadas em analógicas, digitais ou temporais (HOROWITZ; HILL, 2015; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018). Sinais analógicos são grandezas contínuas que podem estar na forma de uma diferença de potencial, corrente elétrica, carga, entre outros. Uma vez que o ruído elétrico tem muita influência nesse tipo de sistema, trabalhar com sinais digitais pode apresentar algumas vantagens. Sinais digitais são apresentados de forma quantizada, sendo menos susceptíveis a ruídos e muito utilizados em computadores, por exemplo. Uma vez que a resposta de alguns transdutores é dada de forma analógica, conversores analógicos digitais (ADCs) devem ser usados de forma a adequar e possibilitar o uso dessas informações por um sistema de processamento de dados. Microcontroladores PIC são uma excelente alternativa para o processamento de dados na implementação de instrumentos, sendo funcionais e compactos. Porém, a necessidade de um gravador externo para alterações no *firmware* pode ser um obstáculo quando se visa facilidade de modificação. Sistemas Arduino conseguem contornar esses problemas, mas ainda são dependentes de um computador externo para alterações no *firmware* instrumental. Alternativamente, sistemas Raspberry Pi, como apresentado na **Figura 7**, são computadores funcionais que já possuem diversas portas para saída de vídeo, áudio e dados, além de possuírem pinos gerais de entrada e saída com diversas funcionalidades. Visando maior simplicidade e facilidade de implementação e modificação, os computadores

Raspberry Pi são considerados uma boa escolha devido à sua versatilidade e baixo custo, estando disponíveis a partir de US\$ 15.



Figura 7. Raspberry Pi 400. Fonte: www.raspberrypi.org. (acessado em 12 de março de 2021)

3.4. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR, *NEAR INFRARED*)

O espectro eletromagnético pode ser dividido em diversas regiões conforme as diferentes formas de interação da radiação com a matéria. Tal divisão é apresentada na **Figura 8**, sendo uma dessas regiões o infravermelho próximo (NIR). A região do NIR compreende os comprimentos de onda de 780 a 2500 nm. A energia dos fótons nessa região coincide com a diferença energética entre níveis vibracionais de determinadas moléculas. Dessa forma, a radiação NIR absorvida por moléculas leva a um aumento das suas energias vibracionais. Portanto, a espectroscopia NIR é um tipo de espectroscopia vibracional (PASQUINI, 2003).

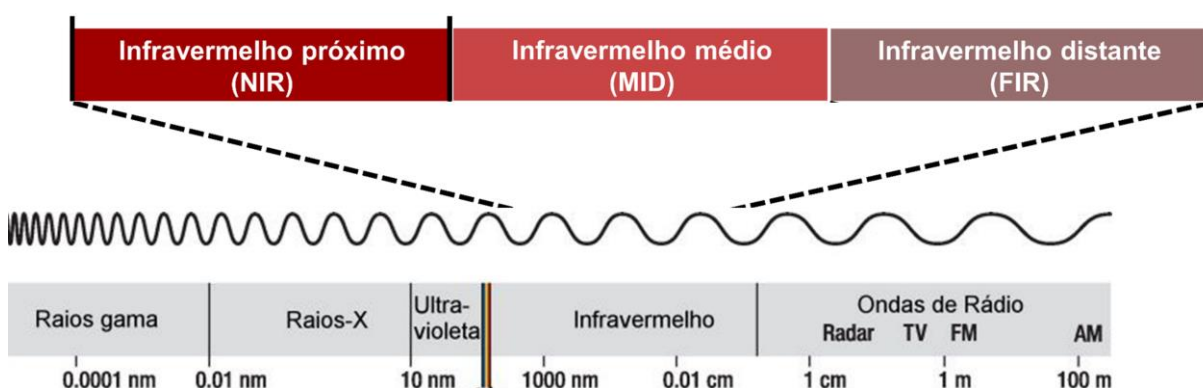


Figura 8. Diferentes faixas de energia para a radiação eletromagnética.

Para um melhor entendimento a respeito da interação da radiação NIR com a matéria utiliza-se o modelo do oscilador anarmônico quântico para explicar o surgimento e a energia das bandas de absorção nos espectros NIR. No modelo vibracional do oscilador anarmônico quântico é levado em consideração a quantização de energia e os efeitos da anarmonicidade,

i.e., repulsão atômica e dissociação de ligações, os quais não são considerados no modelo harmônico quântico (PASQUINI, 2003).

Segundo o modelo anarmônico quântico, os diferentes modos vibracionais podem interagir entre si e a energia total da vibração contém informações de diferentes modos vibracionais, como apresentado na **Eq. 6**.

$$E_v = \sum h\nu_r(v_r + 0,5) + \sum \sum hx_{rs}(v_r + 0,5)(v_s + 0,5) + \dots$$

Eq. 6

onde h é a constante de Plank, ν_r é a frequência fundamental do modo vibracional r , v_r é o número quântico do modo vibracional r e x_{rs} é a constante de anarmonicidade da interação entre os modos vibracionais r e s , para $r \leq s$.

Além da combinação energética entre a radiação e diferentes níveis de modos vibracionais, outra condição que surge para absorção da radiação é que pelo menos um dos modos vibracionais envolvidos resulte em uma variação no momento de dipolo, para que os campos elétricos da radiação e molécula consigam interagir.

Apesar de possuir algumas restrições, o modelo anarmônico quântico explica transições entre níveis vibracionais não adjacentes (sobretons) e a presença de bandas de combinação, os dois tipos de bandas mais comuns nos espectros NIR (PASQUINI, 2003).

Uma vez compreendida a base teórica para absorção da radiação NIR por espécies químicas de forma qualitativa, outra propriedade fundamental em espectroscopia deve ser comentada, a lei de Beer-Lambert. A lei de Beer-Lambert é fundamental na quantificação de espécies químicas em diversas faixas de comprimento de onda, inclusive no NIR, uma vez que demonstra a possibilidade de correlacionar o sinal espectral com a concentração de tais espécies. Essa lei pode ser descrita como:

$$A = -\log T = -\text{Log} \left(\frac{P}{P_0} \right) = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

Eq. 7

onde A é a absorvância, T é a transmitância, P é a intensidade da radiação após interagir com a amostra, P_0 é a intensidade da radiação antes de interagir com a amostra, ε é o coeficiente de absorvância molar da espécie, que é dependente do comprimento de onda da radiação, b é o caminho óptico em centímetros, em que a radiação fica em contato direto com a amostra, e c é a concentração da espécie em solução (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018).

Além das propriedades já citadas, existem alguns fatores práticos que fazem a espectroscopia NIR útil para análises de rotina tais como a análise não destrutiva e não invasiva,

mínimo ou nenhum preparo da amostra e a alta frequência analítica (CALIARI, 2017; PASQUINI, 2003).

Em vista da complexidade e grande quantidade das informações contidas nos espectros NIR, faz-se necessário o uso de métodos de análise de dados multivariados para pré-processar, transformar e construir modelos com as informações úteis presentes nos espectros. Uma vez que os espectros NIR trazem informações químicas qualitativas e quantitativas, os métodos de análise desses dados fazem parte da subárea da química analítica denominada de quimiometria (CALIARI, 2017; WORKMAN, JR.; WEYER, 2007).

Historicamente, a espectroscopia NIR ganhou destaque como técnica de análise com o advento dos métodos quimiométricos. Essa sinergia ocorreu principalmente com a construção de modelos de calibração multivariada usando espectros NIR. Tais modelos correlacionam informações espectrais a alguma propriedade de interesse presente na amostra. Para a obtenção de um modelo de calibração, são necessários espectros de amostras cujas propriedades tenham sido determinadas pelo método de referência. A qualidade das informações obtidas pelo método de referência e variabilidade das amostras são fundamentais para a construção de modelos de calibração com boa capacidade preditiva. Via de regra, desejando-se aplicar um modelo para previsão de propriedades em amostras sujeitas a diferentes condições em uma determinada faixa, tal faixa deve estar compreendida pelas amostras do conjunto de calibração durante a construção do modelo. Uma vez obtido, o modelo pode ser usado para prever propriedades de interesse em amostras desconhecidas apenas utilizando os espectros NIR, sem a necessidade de executar o método de referência (CALIARI, 2017; PASQUINI, 2003; WORKMAN, JR.; WEYER, 2007).

3.5. CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

O termo calibração diz respeito ao uso de operações matemáticas de forma a correlacionar uma propriedade de interesse a informações instrumentais (FERREIRA, 2015; VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009). Diferente da forma univariada, onde a informação instrumental é composta de apenas uma variável (calibração de ordem zero), na calibração multivariada essa informação instrumental pode estar na forma de vetores, matrizes ou tensores (calibração de primeira, segunda e terceira ordem, respectivamente). Porém, juntamente ao aumento da complexidade dos dados instrumentais, em cada caso é possível obter diferentes vantagens no uso da calibração multivariada (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009).

Os modelos de calibração com dados de primeira ordem são os mais utilizados atualmente. Nesse caso, é necessário um conjunto de amostras com pelo menos uma

propriedade de interesse determinada por um método de referência e seus respectivos vetores contendo respostas instrumentais (*e.g.*, um espectro de absorbância para uma determinada faixa de comprimentos de onda) (CALIARI, 2017; FERREIRA, 2015).

Dentre os métodos mais utilizados de se obter um modelo de calibração para dados de primeira ordem, ou seja, uma equação que correlacione uma determinada propriedade de interesse de uma amostra ao seu respectivo vetor de informação instrumental, está a regressão por quadrados mínimos parciais (PLS, *Partial Least Squares*) (FERREIRA, 2015).

3.5.1. QUADRADOS MÍNIMOS PARCIAIS (PLS, *PARTIAL LEAST SQUARES*)

No contexto da química, o método de regressão PLS realiza a decomposição da matriz de espectros, \mathbf{X} , na forma do produto de outras duas matrizes, as chamadas matrizes de escores (*scores*) e pesos (*loadings*). Visando a obtenção de melhores resultados nos modelos de previsão e como diferencial de outros métodos, na obtenção das matrizes de escores e pesos é maximizada a covariância entre os dados espectrais (matriz \mathbf{X}) e da propriedade de interesse (vetor \mathbf{y} ou matriz \mathbf{Y}). Outra característica desse método é a projeção dos dados originais em um subespaço de dimensão reduzida, buscando a remoção de informações irrelevantes durante a reconstrução da matriz \mathbf{X} . A truncagem dos dados é feita com base na escolha adequada das chamadas variáveis latentes.

Diversos algoritmos são utilizados para a realização de regressões PLS, diferindo majoritariamente em questões de eficiência computacional, mantendo o vetor de regressão (\mathbf{b}), matrizes de pesos (\mathbf{L}) e escores (\mathbf{T}) essencialmente os mesmos. O algoritmo NIPALS, para regressão PLS, escrito em linguagem MATLAB (FERREIRA, 2015) é apresentado na **Figura 9**.

```

for i = 1:A % variáveis latentes, A
    W(:,i) = X' * y * inv(norm(X' * y));
    T(:,i) = X * W(:,i); % escores, T
    q(i) = T(:,i)' * y / (T(:,i)' * T(:,i));
    L(:,i) = X' * T(:,i) / (T(:,i)' * T(:,i)); % pesos, L
    E = X - T(:,i) * L(:,i);
    f0 = y - q(i) * T(:,i);
    X = E;
    y = f0;
end
b = W(:,1:A) * inv(L(:,1:A)' * W(:,1:A)) * q(1:A)';

```

Figura 9. Algoritmo NIPALS, para regressão PLS, em linguagem MATLAB. Fonte: (FERREIRA, 2015).

Como forma de avaliar a qualidade dos modelos de calibração obtidos, são utilizadas as chamadas figuras de mérito. Algumas figuras de mérito muito usadas na avaliação da qualidade de modelos PLS são a raiz quadrada do erro quadrático médio (*RMSE*) e o coeficiente de correlação (*R*), os quais são calculados através das equações abaixo.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I (y_i - \hat{y}_i)^2}{I}}$$

Eq. 8

$$R = \frac{\sum_{i=1}^I (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^I (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2 \cdot \sum_{i=1}^I (y_i - \bar{y})^2}}$$

Eq. 9

onde \hat{y} e $\bar{\hat{y}}$ são valor estimado e médio estimado e y e \bar{y} são os valores obtidos e valores médios obtidos, respectivamente. Quando a validação cruzada interna (*CV*) é usada, *I* representa o número de amostras no conjunto de calibração, e o erro e coeficiente de correlação são chamados de raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada (*RMSECV*) e coeficiente de correlação de validação cruzada (*RCV*), respectivamente. Quando a validação externa é usada, *I* representa o número de amostras de previsão (*P*) e, neste caso, os coeficientes de correlação e o erro são nomeados coeficiente de correlação de previsão (*RP*) e raiz quadrada do erro quadrático médio de previsão (*RMSEP*), respectivamente (CALIARI, 2017; VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009).

3.5.2. SELEÇÃO DOS PREDITORES ORDENADOS (OPS, *ORDERED PREDICTORS SELECTION*)

Apesar de a regressão PLS trabalhar bem com informações redundantes e altamente correlacionadas, muitas vezes deseja-se simplificar, eliminar informações irrelevantes, selecionar ou até mesmo extrair informações a respeito das variáveis mais importantes e responsáveis por fornecerem modelos de calibração interpretáveis e de melhor qualidade. Diversos métodos de seleção de variáveis são utilizados para esses fins, como alguns exemplos o *interval PLS (iPLS)*, Algoritmo Genético (GA) (NIAZI; LEARDI, 2012), Seleção dos Preditores Ordenados (OPS) (ROQUE et al., 2019; TEÓFILO; MARTINS; FERREIRA, 2009), dentre outros. Muitas vezes os métodos de seleção de variáveis utilizam abordagens completamente distintas entre si. O método OPS tem se mostrado de grande valia para uso em dados de espectroscopia NIR ao longo dos anos, promovendo com uma abordagem intuitiva e poderosa modelos interpretativos e com melhora na capacidade preditiva.

O método OPS para seleção de variáveis pode ser resumido nas seguintes etapas (CALIARI, 2017):

- 1) Escolhe-se um vetor ou combinação de vetores para ser usado como vetor informativo;
- 2) As variáveis originais são destacadas segundo os valores absolutos dos elementos do vetor informativo;
- 3) As variáveis destacadas são ordenadas de forma decrescente de importância;
- 4) Uma janela inicial e incrementos são definidos de forma que diversos modelos são construídos e cross-validados. Esse processo continua até que todas as variáveis ou uma porcentagem definida destas tenha sido incluída para a construção dos modelos.
- 5) O conjunto de variáveis que fornece os melhores parâmetros estatísticos durante a validação cruzada representa o conjunto com melhor capacidade preditiva e é escolhido.

As etapas implementadas no algoritmo OPS são ilustradas de forma didática na **Figura 10**.

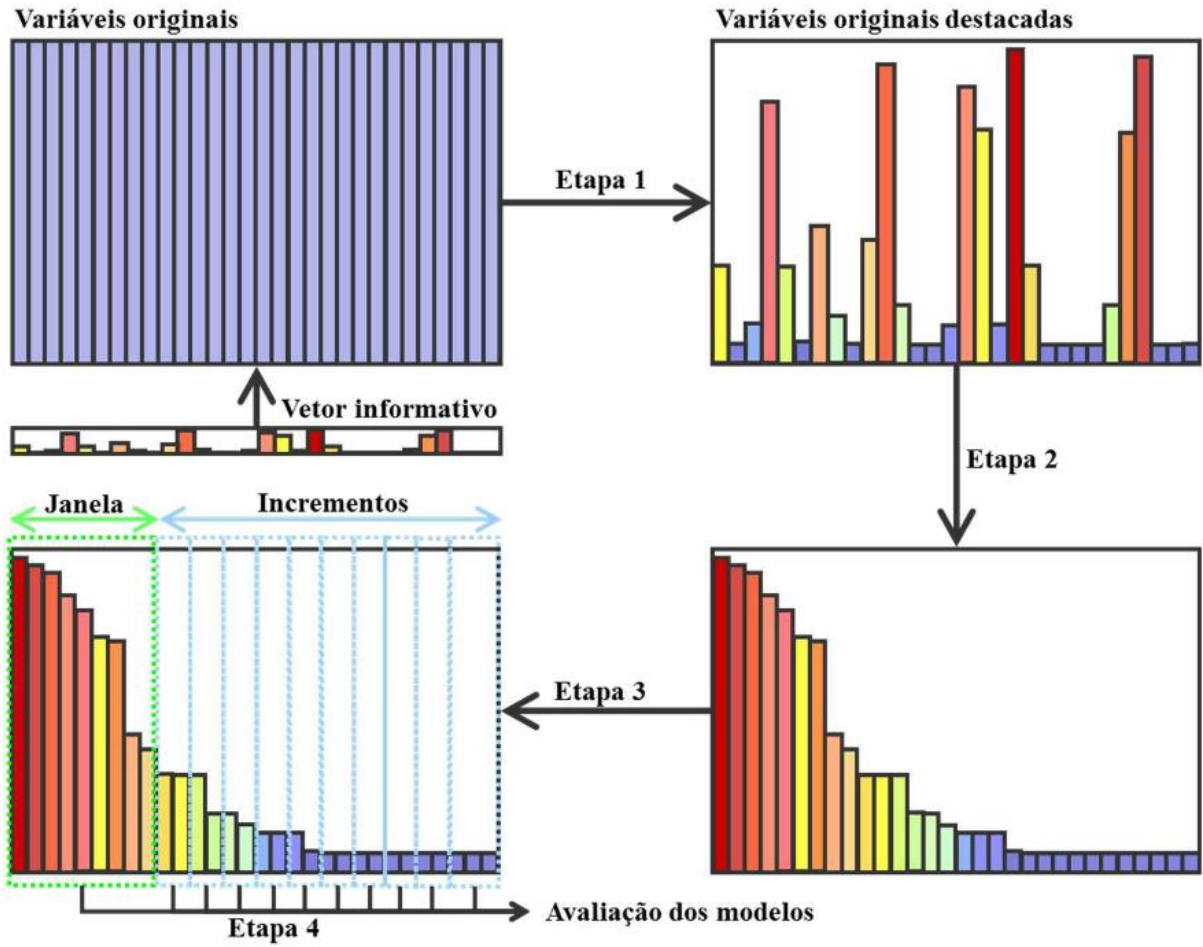


Figura 10. Esquematização visual para o algoritmo OPS. Fonte: (CALIARI, 2017).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Materials and Methods

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. COMPONENTES INSTRUMENTAIS

O presente arranjo instrumental do espectrômetro consiste em um sistema óptico central e um acessório de amostra utilizados em conjunto. Estes podem ser impressos em uma peça ou encaixados. Ambas as partes consistem em componentes instrumentais instalados em suportes feitos por impressão 3D.

Enquanto o acessório de amostra é responsável pela interação da radiação com a amostra, o sistema óptico central é responsável pela dispersão dos comprimentos de onda e detecção da radiação. Um bom exemplo de design para o sistema óptico central é a configuração Czerny–Turner (CZERNY; TURNER, 1930).

A faixa de comprimento de onda de interesse do instrumento foi no NIR de 800 a 1600 nm, visando obter uma melhor relação sinal-ruído na região central de 1200 nm.

O acessório de amostra foi construído para análises de absorbância em amostras líquidas. A fonte de luz escolhida para o intervalo selecionado foi uma lâmpada halógena de tungstênio modelo DH-2000-BAL adquirida da Ocean Optics. Para suportar as amostras líquidas, foi escolhida uma cubeta de quartzo de comprimento óptico de 5 mm. Um arranjo de fendas impressas em 3D de 1 mm foi usado para controle de largura do feixe de luz, o qual é direcionado para o sistema óptico central.

No sistema óptico central, um motor de 12 bits/revolução modelo XL430-W250 adquirido da Dynamixel, alimentado com 11,1 V, foi usado para a movimentação da grade. Uma grade de reflexão echelette revestida em alumínio com 1200 ranhuras/mm modelo GR25-0610 adquirida da Thorlabs foi usada como elemento dispersivo. Um espelho côncavo revestido em ouro e com raio de curvatura de 400 mm modelo CM508-200-M01 adquirido da Thorlabs foi usado como elemento de focalização. Uma fenda impressa em 3D de 1 mm foi usada como fenda de saída. Um fotodiodo de germânio modelo PDA50B2 adquirido da Thorlabs foi usado como o transdutor.

4.2. PROJETO INSTRUMENTAL BIDIMENSIONAL (2D)

No projeto de *design*, um feixe de luz colimado, após passar pela cubeta e fendas, é direcionado ao sistema óptico central do instrumento.

Uma vez no sistema óptico central, a luz colimada atinge uma grade reflexiva móvel (**Figura 11, A**) e, posteriormente, um espelho côncavo (**Figura 11, B**), que focaliza o feixe difratado de interesse em uma fenda (**Figura 11, C**) posicionada sobre o plano de linhas focais

de diferentes comprimentos de onda e logo antes do transdutor de canal único (**Figura 11, D**). Por mais simples que pareça, esse arranjo pode ser perfeitamente usado na maioria das aplicações comuns. Este modelo de alinhamento genérico para o sistema óptico central em um arranjo de grade móvel de canal único é apresentado na **Figura 11**.

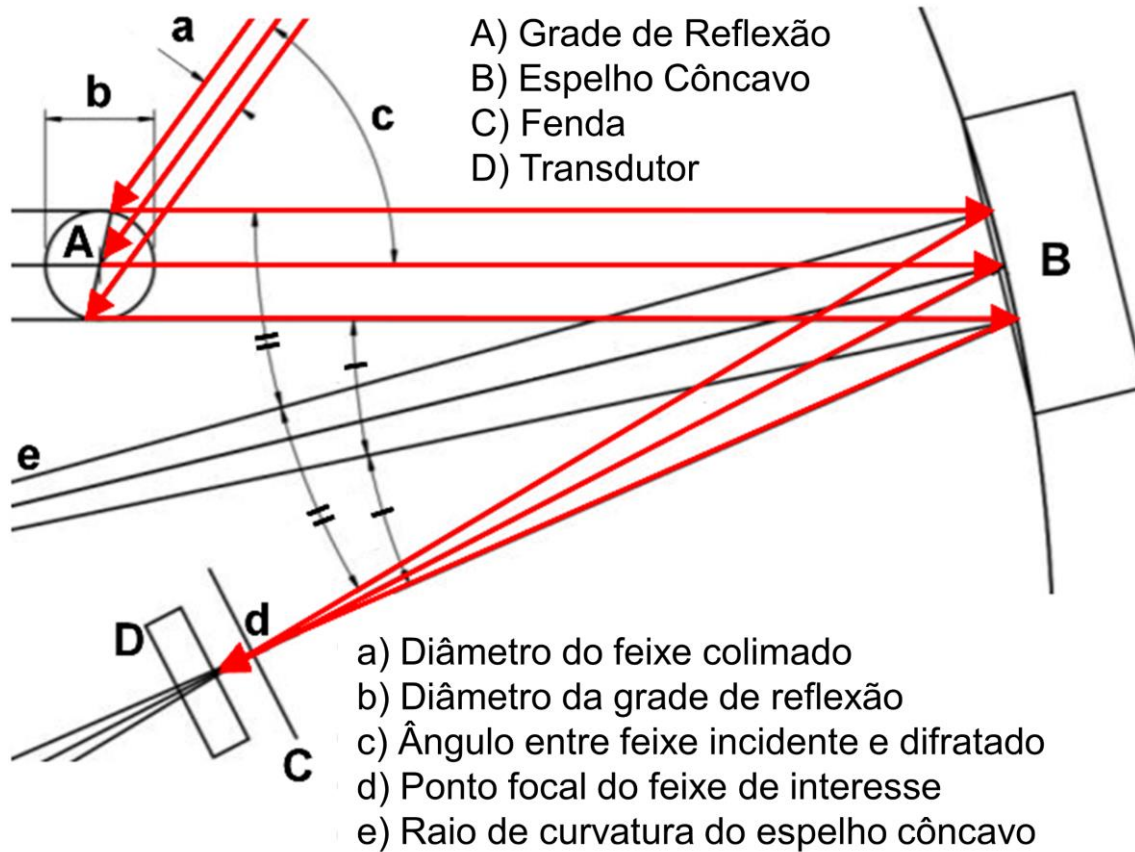


Figura 11. Modelo de alinhamento bidimensional para o sistema óptico central em um arranjo de grade móvel de canal único. As setas vermelhas indicam a rota teórica para o feixe de luz de interesse.

Em um arranjo de grade móvel de canal único, é desejável coletar o maior número de pontos dentro da região de comprimentos de onda de interesse durante a varredura espectral. Portanto, o ângulo entre o feixe colimado policromático incidente e o feixe monocromático difratado de interesse, aqui definido como o ângulo c (**Figura 11, c**), foi otimizado. A otimização foi alcançada com base no diâmetro do feixe de radiação policromática incidente, nos parâmetros do elemento dispersivo e na faixa de comprimentos de onda de interesse. Para isso, a equação da grade de reflexão (**Eq. 4**) foi usada:

Para fazer a **Eq. 4** uma função de θ_i apenas, um ângulo constante de valor c é dado por $c = \theta_i - \theta_m$. Por convenção, θ_m assume valores negativos se estiver do lado oposto do ângulo θ_i e valores positivos se estiver do mesmo lado do ângulo θ_i , em relação à normal da grade.

Um método simples para determinar o ângulo θ_i durante a varredura espectral é posicionar a grade inicialmente a 90° ou 0° do feixe incidente. Definindo c e determinando θ_i , é possível obter θ_m . Ao mover a grade, θ_i e θ_m podem ser calculados em relação à posição inicial da grade de acordo com a posição de comando do motor.

Substituindo $\theta_m = \theta_i - c$ na **Eq. 4**, a equação da grade de reflexão modificada é obtida, conforme apresentado na **Eq. 10**:

$$\frac{\alpha[\text{sine}(\theta_i) + \text{sine}(\theta_i - c)]}{m} = \lambda$$

Eq. 10

que pode ser usada para otimizar os valores de α e c dentro de uma região de comprimentos de onda de interesse para um determinado m durante a aquisição espectral. Os ângulos possíveis para c podem variar de -90° a 180° . Os valores ideais de α e c resultarão no número máximo de pontos coletáveis para λ dentro da faixa de comprimento de onda investigada durante a aquisição espectral, além de um consequente erro mínimo na absorbância de cada comprimento de onda devido à incerteza do motor na posição final.

Idealmente, deseja-se que o feixe policromático colimado incidente na grade tenha o menor diâmetro possível. Na prática, porém, lidamos com feixes de diâmetro considerável, mesmo que na ordem de alguns milímetros. Geralmente, fendas e/ou lentes podem ser usadas para controlar e redimensionar o diâmetro de um feixe de luz colimado. Este diâmetro deve ser considerado para evitar situações de instabilidade, como é o caso quando os valores de θ_i estão próximos a 90° em relação à normal da grade. Nessa situação, o feixe incidente passa paralelo à grade, gerando instabilidade no instrumento. Tal instabilidade está relacionada a uma redução considerável na relação sinal-ruído devido ao feixe de luz não atingir adequadamente a grade. A correção é realizada através da introdução dos parâmetros diâmetro do feixe incidente (**Figura 11, a**) e diâmetro da grade (**Figura 11, b**), a fim de permitir apenas ângulos θ_i dentro da faixa de $90^\circ - \arcseno(a/b)$ até 0° . Assim, toda radiação incidente chegará à face ativa da grade durante a coleta espectral, evitando instabilidade nas leituras do instrumento.

O algoritmo apresentado na **Figura 12** compreende todas as considerações feitas até agora. Este algoritmo é usado para obter os valores ótimos para β (ranhuras/mm), quando desejado, e c para ser usado em um instrumento destinado a uma região limitada de comprimentos de onda de interesse para um determinado m durante a aquisição espectral. O comprimento de onda de interesse mais curto é definido como λ_{min} e o mais longo como λ_{max} . O detalhamento para o estudo é limitado pela resolução, R , do movimento da grade, em graus ($^\circ$).

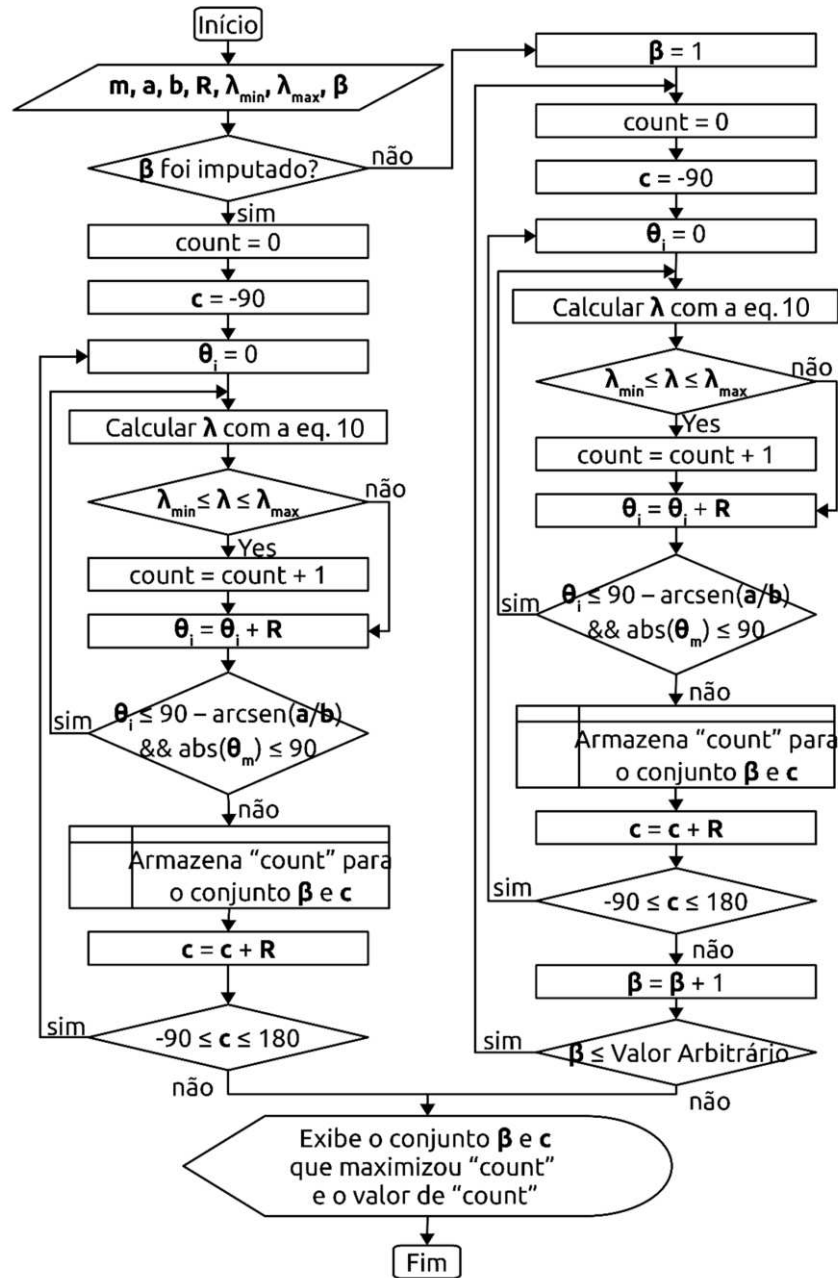


Figura 12. Algoritmo usado para escolher os parâmetros β (opcional) e c para o espectrômetro de grade móvel de canal único. m) Ordem de difração; a) Diâmetro do feixe colimado; b) Diâmetro da grade de reflexão; R) Resolução do movimento da grade; λ_{min}) Comprimento de onda de interesse mais curto; λ_{max}) Comprimento de onda de interesse mais longo; β) Ranhuras por milímetro da grade de reflexão.

O código em linguagem MATLAB desenvolvido para a o algoritmo em questão é apresentado no **Apêndice 1**.

4.3. PROJETO INSTRUMENTAL TRIDIMENSIONAL (3D) E IMPRESSÃO 3D

Com base nas considerações adotadas no tópico 4.2 e nas dimensões dos componentes listados em 4.1, um *software* de modelagem tridimensional (FreeCAD) foi utilizado para preparar o projeto 3D. Neste *software*, os encaixes para os componentes instrumentais foram projetadas de acordo com suas dimensões e características ópticas específicas, ambas informadas pelos fabricantes.

Após a finalização do modelo 3D, o projeto foi impresso em uma impressora 3D com resolução adequada. A impressão foi realizada em uma impressora 3D FlashForge Guider II com camadas de 0,05 a 0,4 mm e resolução de $\pm 0,10$ a 0,20 mm usando um filamento preto de acrilonitrila butadieno estireno (ABS). Após a aquisição das peças, os componentes instrumentais foram devidamente encaixados na parte impressa em 3D.

4.4. HARDWARE E SOFTWARE INSTRUMENTAL

O *hardware* do instrumento é composto por um Raspberry Pi 3 B+ acoplado a uma placa externa. A placa externa consiste em um conversor analógico digital (ADC) de 18 bits modelo MCP3421, um sistema de conversão de nível lógico com um transistor BSS138 e outros componentes secundários, como diodos, resistores e capacitores. No presente trabalho, um computador *desktop/laptop* rodando um *software* escrito em linguagem MATLAB foi usado para controlar o Raspberry Pi. Essa escolha foi realizada de forma a seguir a linha de pesquisa do laboratório em que o instrumento foi desenvolvido, uma vez que a arquitetura do processador do Raspberry Pi não permite a instalação do *software* MATLAB. Porém, existe a possibilidade de portabilidade do *software* instrumental de forma que esse seja operado diretamente do Raspberry Pi.

O *software* instrumental foi escrito em MATLAB 2018b usando a ferramenta App Designer com o pacote complementar “Pacote MATLAB de suporte para *hardware* Raspberry Pi”. O *software* instrumental é composto por três guias principais: “Aquisição”, “Calibração” e “Previsão”.

O *software* usa as considerações feitas no tópico “4.2” para atribuição de comprimento de onda durante a aquisição espectral, assumindo que $\theta_i = 0$ é a posição inicial da grade. Os comprimentos de onda são atribuídos à abscissa dos espectros de acordo com as equações da grade de reflexão, alinhamento do projeto 3D e demais considerações adotadas até o momento, sem a necessidade de ajustes ópticos ou utilizando qualquer método empírico de calibração de comprimento de onda.

Toda a documentação, modelos 3D, esquemas eletrônicos, arquivos ISO e código podem ser encontrados em www.deq.ufv.br/chemometrics.

4.5. VALIDAÇÃO DO INSTRUMENTO (ALINHAMENTO)

Com base nos parâmetros de confiança da impressora/componentes 3D, os erros absolutos sistemáticos esperados na atribuição do comprimento de onda e larguras de banda teóricas foram calculados com simulações no *software* FreeCAD, considerando que cada componente poderia estar deslocado em torno da posição de projeto em 0,6 mm, no pior cenário. Uma incerteza aproximada de $\pm 0,0879^\circ/2$ na posição final do motor foi utilizada para estimar erros aleatórios do motor nos resultados finais. Como forma de avaliar o desempenho qualitativo do instrumento construído, utilizou-se o espectro de clorofórmio em comparação com dois instrumentos comerciais de diferentes faixas de preço e princípios de funcionamento. Os resultados teóricos foram comparados aos observados. Um total de 90 espectros de absorvância de clorofórmio foram coletados por cada instrumento. Os resultados instrumentais foram comparados em termos de similaridade espectral, posicionamento de comprimentos de onda e largura de banda efetiva (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018). Os instrumentos utilizados neste estudo foram um *benchtop* NIR com transformada de Fourier, MPA II da Bruker, configurado em 64 scans/espectro em uma resolução de 4 cm^{-1} e um NIR dispersivo portátil com arranjo de micro espelhos, DLP® NIRscan™ Nano da Texas Instruments, configurado em 50 scans/espectro em uma resolução de 1,32 nm.

Os espectros de clorofórmio para os três instrumentos foram obtidos no modo de absorvância, com o *background* tomado em relação ao ar. Os caminhos ópticos utilizados foram de 5 mm para o instrumento impresso em 3D e MPAAII e 2 mm para o NIRscan. Diferentes caminhos ópticos foram utilizados devido às limitações de disponibilidade dos arranjos instrumentais.

4.6. APLICAÇÃO DO INSTRUMENTO

Como forma de avaliar o desempenho geral do instrumento e sua aplicabilidade, modelos de calibração para cada instrumento foram construídos utilizando-se a regressão PLS e o método de seleção de variáveis OPS (ROQUE et al., 2019; TEÓFILO; MARTINS; FERREIRA, 2009) e os resultados foram comparados. Os modelos foram construídos para quantificação de etanol em amostras de cachaça, rum, cerveja, conhaque, vodca, enxaguante bucal, álcool gel e soluções comerciais de etanol utilizando a faixa comum de comprimento de onda entre instrumentos, *i.e.*, de 900 a 1600 nm. A análise de referência foi realizada em um

refratômetro de etanol para a faixa de 0–75% m/m e resolução de 1% adquirido da empresa Contec. A concentração de etanol nas amostras variou de 5 a 70% m/m. A configuração de cada instrumento foi a mesma utilizada nas análises de clorofórmio em **4.5**. O número total de amostras utilizadas neste estudo para cada instrumento foi de 180, com 75% no conjunto de calibração e 25% no conjunto de validação externa. As amostras nos conjuntos de calibração e previsão foram mantidas as mesmas para cada instrumento. O conjunto de dados foi pré-processado e as variáveis foram selecionadas utilizando-se a abordagem OPS (ROQUE et al., 2019; TEÓFILO; MARTINS; FERREIRA, 2009). O algoritmo OPS foi obtido a partir de www.deq.ufv.br/chemometrics.

Os modelos foram avaliados em termos de raiz quadrada do erro quadrático médio (*RMSE*) e coeficiente de correlação (*R*), que foram calculados por meio da **Eq. 8** e **Eq. 9**, respectivamente.

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

RESULTS AND DISCUSSION

5.1. PROJETO E OTIMIZAÇÃO DO INSTRUMENTO

Uma vez que a faixa de comprimento de onda desejada para o instrumento é definida, é possível otimizar o ângulo feito pelo feixe incidente colimado e o feixe difratado de interesse (**Figura 11, c**). Ao aplicar o algoritmo apresentado na **Figura 12** com os parâmetros de entrada $m = 1$, $a = 2$ mm (como uma margem de segurança para o diâmetro do feixe de 1 mm), $b = 25$ mm, $R = 0,0879^\circ$ (12 bits/revolução), $\lambda_{min} = 800$ nm e $\lambda_{max} = 1600$ nm, foi possível obter a **Figura 13A**.

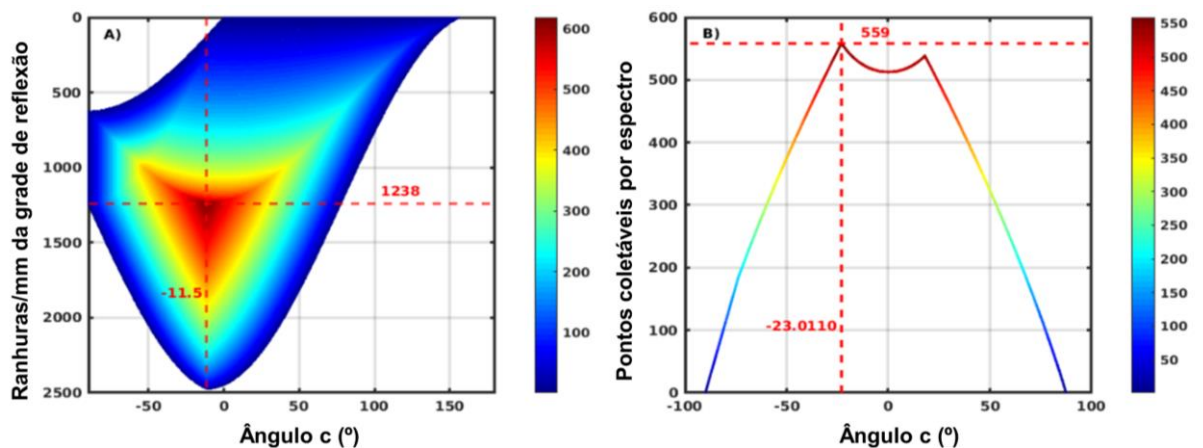


Figura 13. A) Mapa de cor com os dados dos pontos máximos coletáveis por espectro em função das ranhuras/mm da grade de reflexão (β) e do ângulo de projeto instrumental (c). B) Variação do número máximo de pontos coletáveis por espectro em função do ângulo de projeto instrumental para uma grade de reflexão com 1200 ranhuras/mm.

Observa-se, a partir da **Figura 13A**, que o projeto ótimo do instrumento seria obtido se β e c fossem escolhidos dentro de uma região triangular com valores medianos de 1238 ranhuras/mm e $-11,5^\circ$, respectivamente, atingindo um máximo de 618 pontos coletáveis por espectro. Como não foi encontrada nenhuma grade comercial com essa característica específica, foi adquirida a mais próxima comercialmente, com 1200 ranhuras/mm. Aplicando o algoritmo apresentado na **Figura 12** com os parâmetros de entrada $m = 1$, $a = 2$ mm (como uma margem de segurança para o diâmetro do feixe de 1 mm), $b = 25$ mm, $R = 0,0879^\circ$ (12 bits/revolução), $\lambda_{min} = 800$ nm, $\lambda_{max} = 1600$ nm e $\beta = 1200$ ranhuras/mm, foi possível obter a **Figura 13B**. Conforme mostrado na **Figura 13B**, com esta grade, um número máximo de 559 pontos coletáveis é alcançado usando um valor de c de $-23,011^\circ$.

5.2. IMPRESSÃO 3D E MONTAGEM

A partir das dimensões dos componentes listados no tópico "4.1" e resultados da otimização apresentada em "5.1", o encaixe 3D do sistema óptico central foi projetado de acordo com o alinhamento mostrado na **Figura 11**. A **Figura 14** apresenta diferentes visões da peça projetada para o sistema óptico central com e sem os componentes acoplados. As dimensões finais do sistema óptico central foram $28 \times 8 \times 8$ cm com um peso total de 1,5 kg com toda a parte óptica e eletrônica montada. A impressão e o uso do instrumento foram feitos em ambientes controlados em humidade e a uma temperatura de 23°C . Portanto, os efeitos de variações nos fatores ambientais e expansão térmica do polímero ABS/componentes não foram considerados neste estudo.

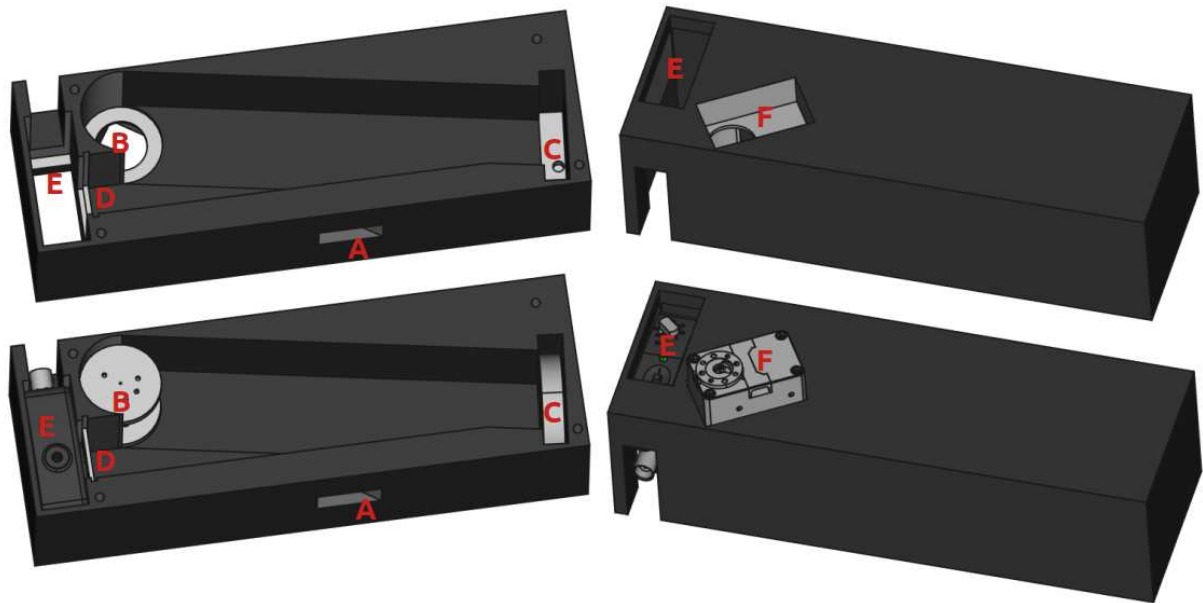


Figura 14. Vistas da peça do sistema óptico central. A) Orifício de entrada da radiação; B) Suporte da grade de reflexão; C) Espelho côncavo; D) Fenda; E) Transdutor; F) Motor.

A grade de reflexão é suportada pelo encaixe mostrado na **Figura 15**, que é parafusado ao motor. O *design* do suporte garante que, quando corretamente posicionado, o centro ativo da grade de reflexão esteja alinhado com o centro do suporte.

máximas da impressora 3D. O acessório em questão possui a fonte de luz e a fenda mais distante a uma distância de 140 mm. O arranjo de fendas de 1 mm foi projetado na forma de minimizar o efeito de erros aleatórios de impressão na direção do feixe de luz para o sistema óptico central e, conseqüentemente, melhorar a acurácia do ângulo c e θ_i inicial, que são as bases fundamentais para os cálculos dos comprimentos de onda. Outra função do arranjo de fendas é evitar que a radiação dispersa nas paredes internas do acessório de amostra entre no sistema óptico central. Embora o acessório de absorvência não colime perfeitamente o feixe de luz que entra no sistema óptico central, o efeito significativo nos resultados finais do espectro é a perda de resolução e não no posicionamento dos comprimentos de onda, que é mais afetado pelo alinhamento do sistema óptico e foi a principal preocupação deste trabalho.

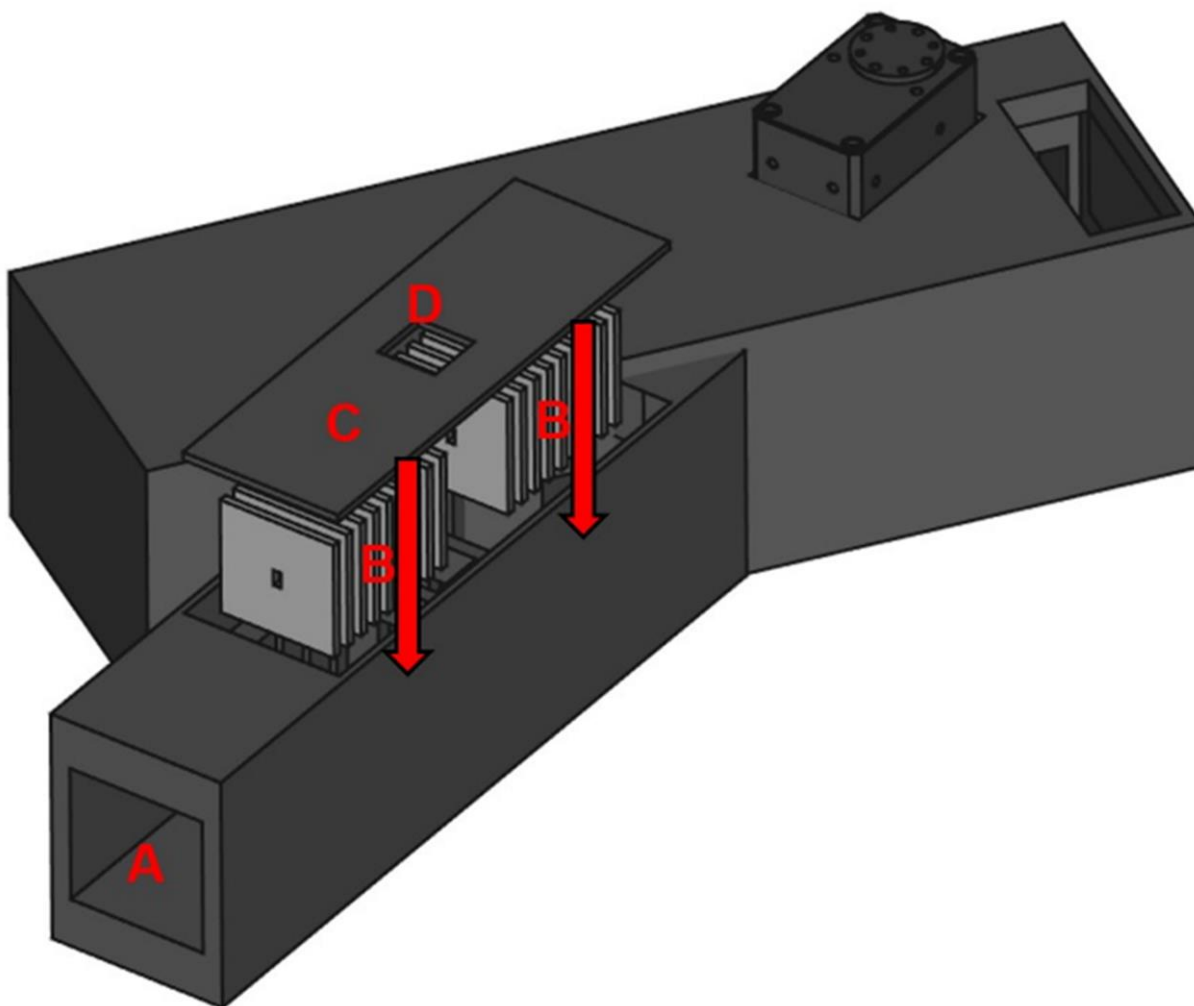


Figura 17. Arranjo instrumental para análises de absorvência. A) Encaixe da lâmpada; B) Arranjo de fendas; C) Tampa; D) Encaixe da cubeta.

As fotos das impressões 3D com componentes encaixados e instrumento montado para análises de absorvência são apresentadas nas **Figura 18** e **Figura 19**, respectivamente.

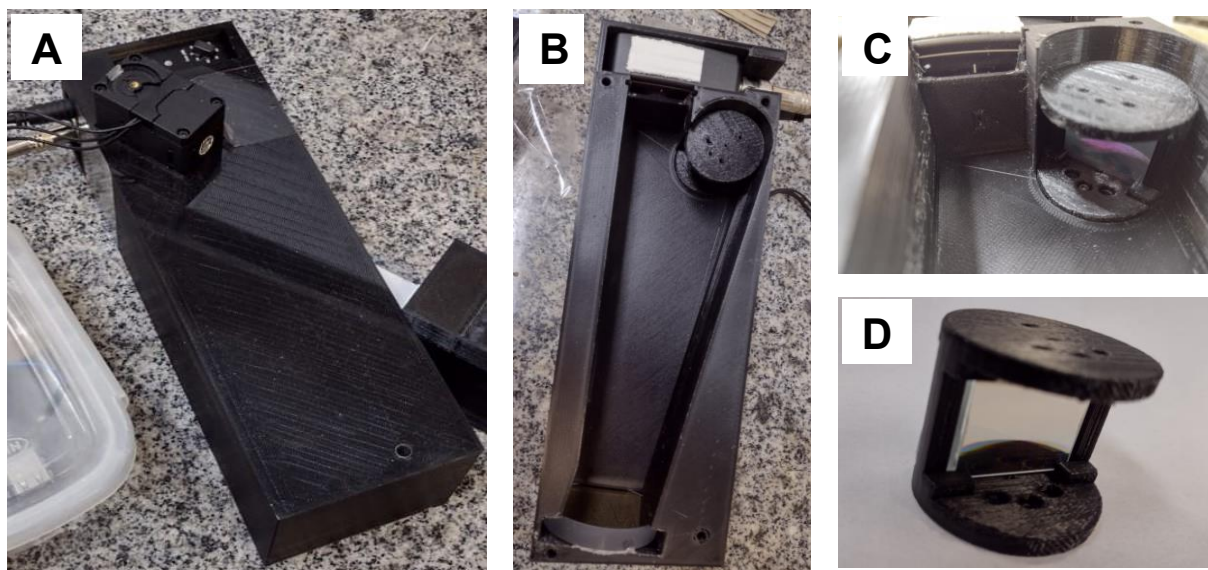


Figura 18. A) Foto da vista superior do sistema óptico central; B) Foto da vista inferior do sistema óptico central; C) Foto do suporte da grade montada ao sistema óptico central; D) Foto da grade montada ao suporte.



Figura 19. Foto do instrumento montado para análises de absorvância.

5.3. RESULTADOS ESPERADOS DE ACORDO COM SIMULAÇÕES

Os erros absolutos esperados na atribuição dos comprimentos de onda e largura de banda teórica são exibidos na **Figura 20**. Através da análise da **Figura 20A**, é possível visualizar o maior efeito da impressão no erro absoluto do posicionamento dos comprimentos de onda

quando comparado àquele atribuído à exatidão do motor. O menor erro atribuído ao motor é alcançado, em parte, pela otimização do ângulo c , que visou reduzir o efeito da incerteza do motor nos resultados espectrais finais. Além disso, os resultados teóricos apresentados na **Figura 20A** indicam um erro máximo total esperado inferior a 6 nm na faixa de comprimento de onda estudada, o que foi considerado satisfatório pelos objetivos deste estudo. O efeito da luz não colimada que sai do acessório amostral não é indicado na **Figura 20A** uma vez que ocorre simetricamente em torno do comprimento de onda de referência, contribuindo principalmente para a largura de banda do instrumento e não no posicionamento dos comprimentos de onda.

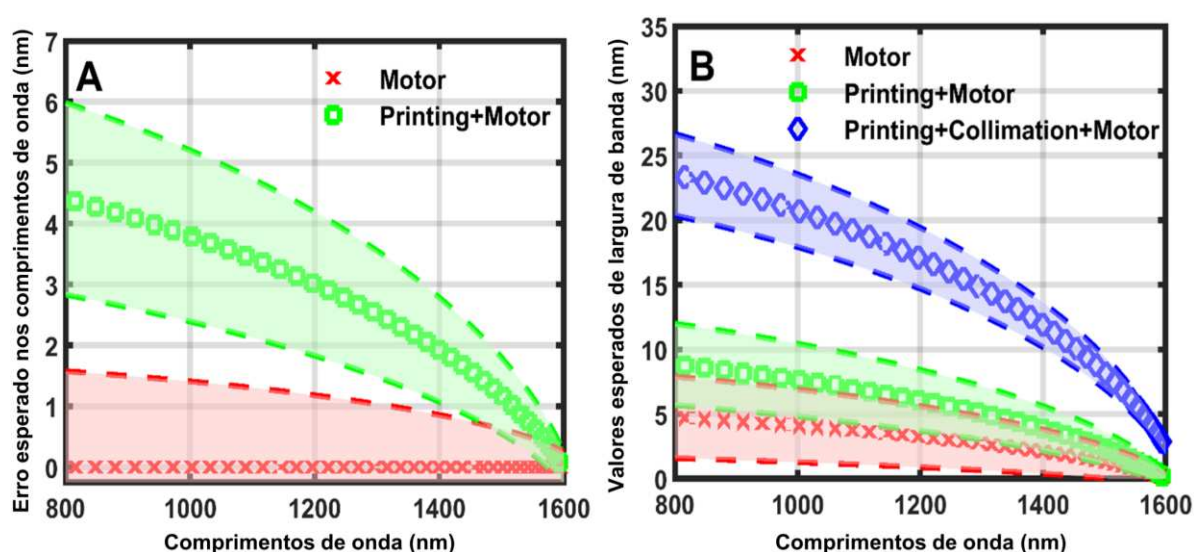


Figura 20. A) Erros absolutos máximos esperados no posicionamento do comprimento de onda do instrumento construído considerando diferentes fontes de erro; B) Largura de banda esperada do instrumento construído considerando diferentes fontes de erro.

As larguras de banda esperadas são apresentadas na **Figura 20B**. Espera-se que a luz não colimada pelo acessório amostral seja a principal causa do aumento do valor da largura de banda, sendo responsável por praticamente duas vezes o valor obtido se a luz perfeitamente colimada for alcançada. Em ambos os casos, considerando a simplicidade do acessório amostral e o uso de uma fenda de saída consideravelmente larga de 1 mm, as larguras de banda esperadas foram consideradas excelentes, com valores sempre inferiores a 27 nm.

5.4. *HARDWARE E SOFTWARE INSTRUMENTAL*

O esquema eletrônico usado no funcionamento do instrumento é apresentado na **Figura 21**. Com exceção de uma fonte de alimentação externa para o motor e a lâmpada, todos os componentes foram alimentados pela placa Raspberry Pi, ligada por uma fonte de tensão de 5

V. O sinal de saída do transdutor foi conduzido para o ADC por um cabo coaxial 50 Ω (i.e., RG-58U). A interface foi obtida ligando um computador *desktop/notebook* e o Raspberry Pi com um cabo RJ-45.

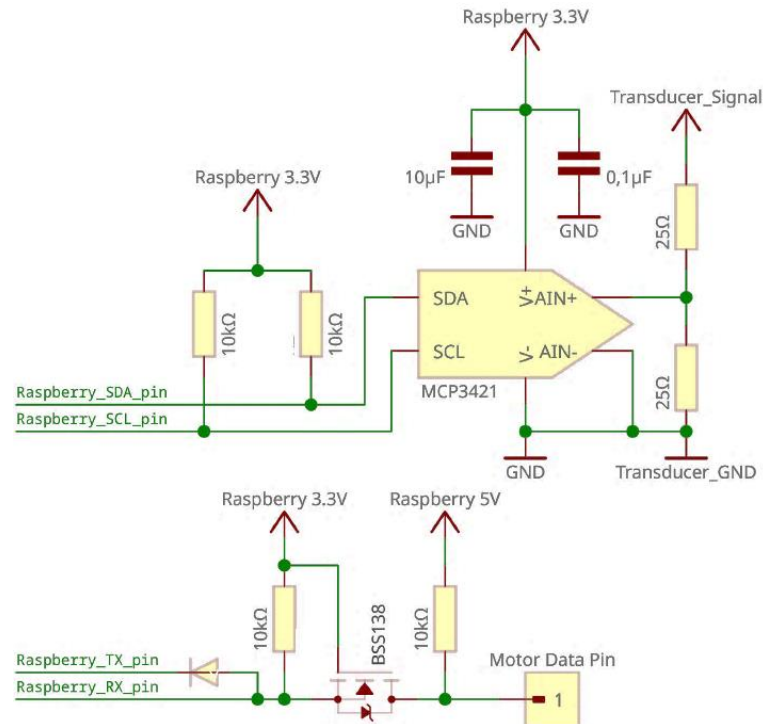


Figura 21. Circuito eletrônico usado na montagem instrumental.

A foto do circuito eletrônico confeccionado é apresentada na **Figura 22**

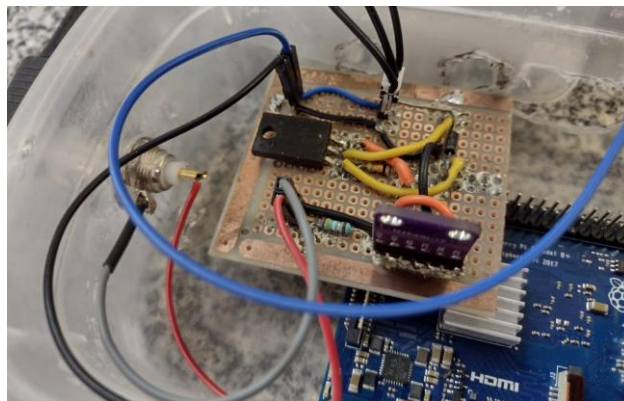


Figura 22. Foto do sistema eletrônico acoplado ao Raspberry Pi.

A interface gráfica do usuário do *software* instrumental é apresentada na **Figura 23**. A guia “*Acquisition*” é responsável pela aquisição de espectros do instrumento nos modos de Refletância e Absorbância. Os parâmetros “*Wavelength Range*”, “*Design Angle*” e “*Grooves/mm*” são usados nos cálculos de comprimento de onda e foram feitos editáveis de

forma que o *software* pudesse ser usado com diferentes arranjos instrumentais sem necessidade de modificação de código. A guia "Calibration" é responsável pela separação das amostras em conjuntos de calibração e previsão usando o algoritmo Kennard-Stone (KENNARD; STONE, 1969) e aplicação de métodos quimiométricos. A guia "Prediction" é responsável por aplicar os modelos PLS em amostras externas.

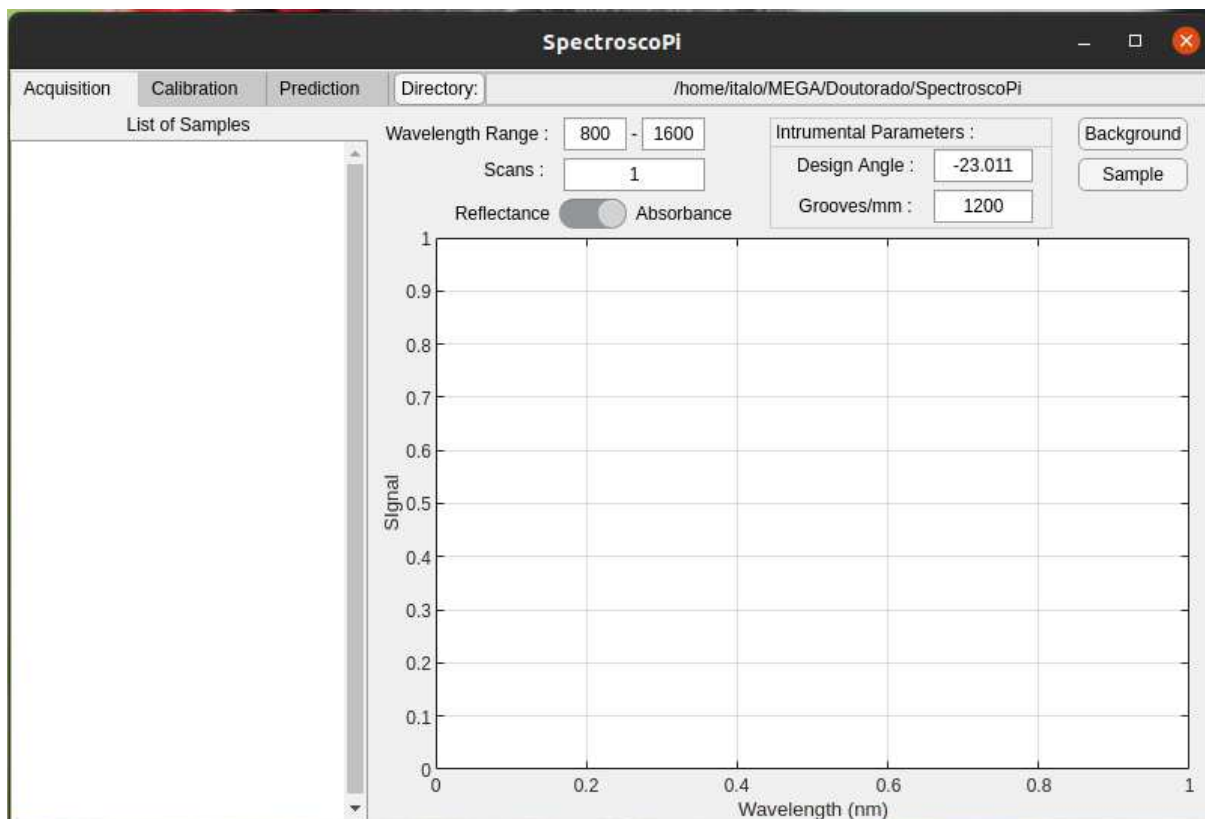


Figura 23. Interface gráfica do usuário do software instrumental.

Dentre as possibilidades de configuração do motor usado para movimentação da grade de reflexão, aquela que forneceu melhor resolução para o movimento utilizava o sistema Proporcional Integral Derivativo (PID, *Proportional Integral Derivative*). Dessa forma, para a definição dos valores usados no *software* instrumental foi feita uma sintonia/otimização dos parâmetros PID pelo método de tentativa e erro. A configuração $P=10000$, $I=1$ e $D=1$ foi aquela que forneceu a menor soma quadrática dos erros absolutos entre posição de comando e posição final do motor para cada revolução e, portanto, foi adotada.

O código em linguagem MATLAB desenvolvido para a guia "Acquisition" é apresentado no **Apêndice 2**.

Uma esquematização didática resumida da montagem e uso do *hardware* e *software* instrumentais é dada pela **Figura 24**.

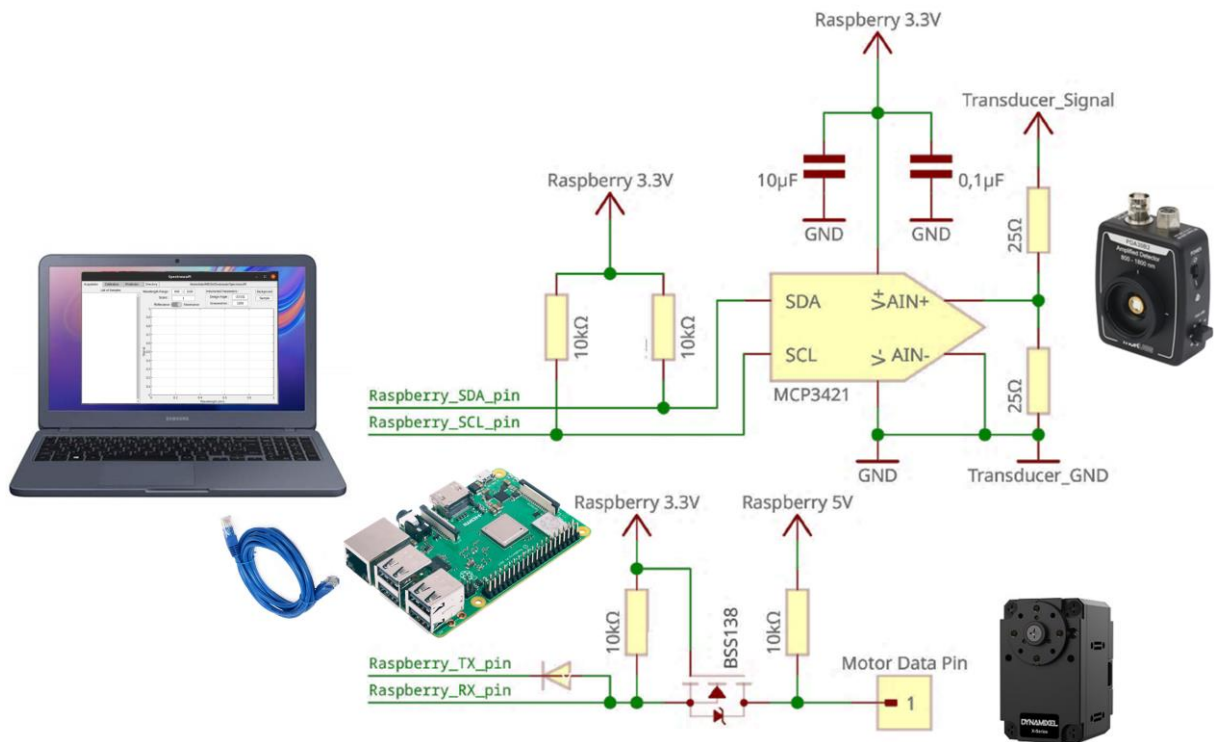


Figura 24. Esquematização do uso do *hardware* e *software* instrumental.

5.5. BACKGROUND INSTRUMENTAL

Com a fonte de radiação ligada há pelo menos 30 minutos, como recomendado pelo fabricante da lâmpada, o *background* instrumental, *i.e.* sinal obtido pelo instrumento sem presença de amostras, foi coletado e é apresentado na **Figura 25**. Pela análise da **Figura 25**, é possível observar a maior intensidade do sinal na região central da faixa estudada, como desejado. Este resultado reforça a adequada escolha de componentes e projeto instrumental.

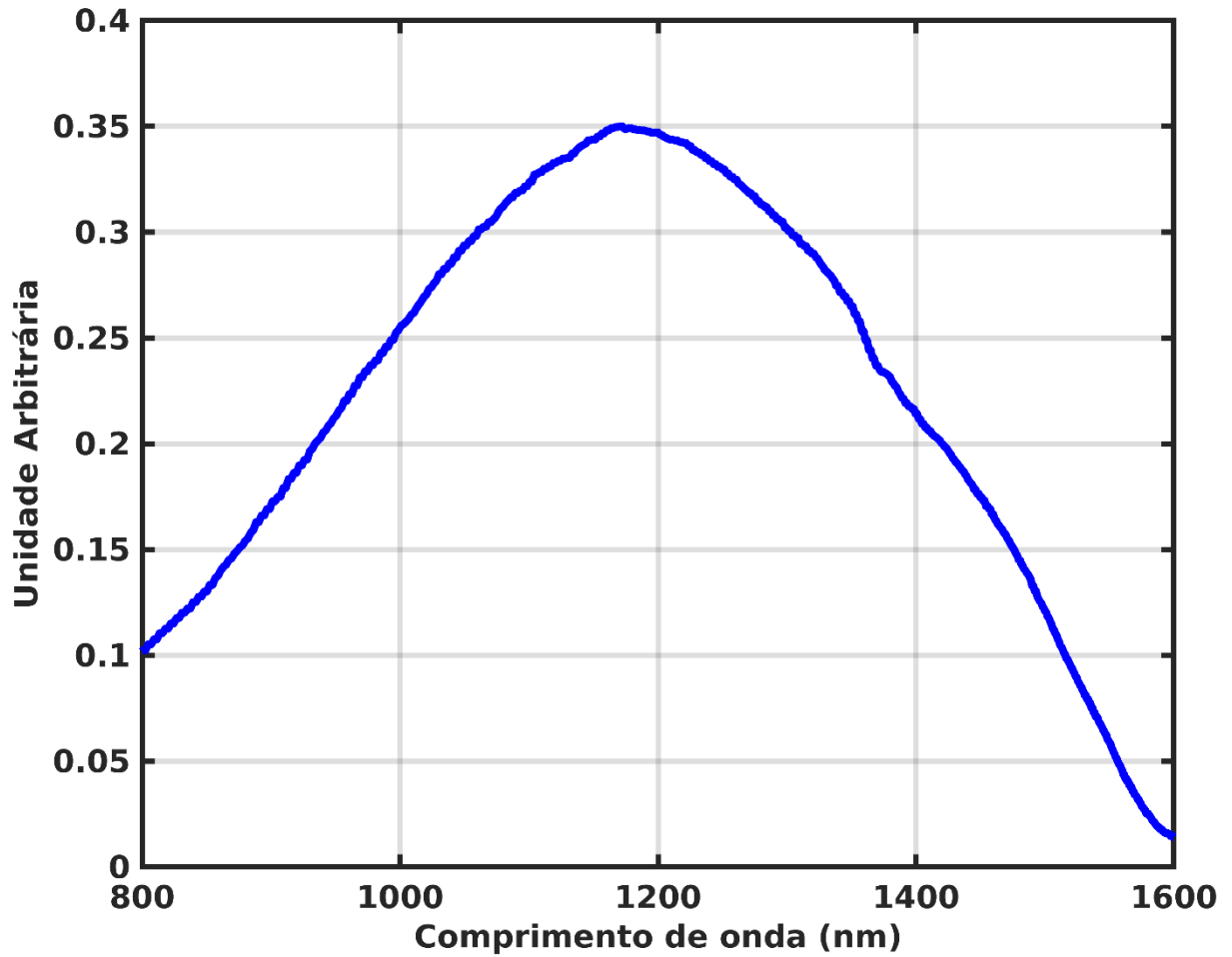


Figura 25. Background instrumental.

5.6. VALIDAÇÃO DO INSTRUMENTO (ALINHAMENTO)

Usando o *software* configurado conforme apresentado na **Figura 23**, os espectros de clorofórmio foram obtidos pelo instrumento impresso em 3D. O espectro de clorofórmio médio normalizado adquirido por cada instrumento é apresentado na **Figura 26**.

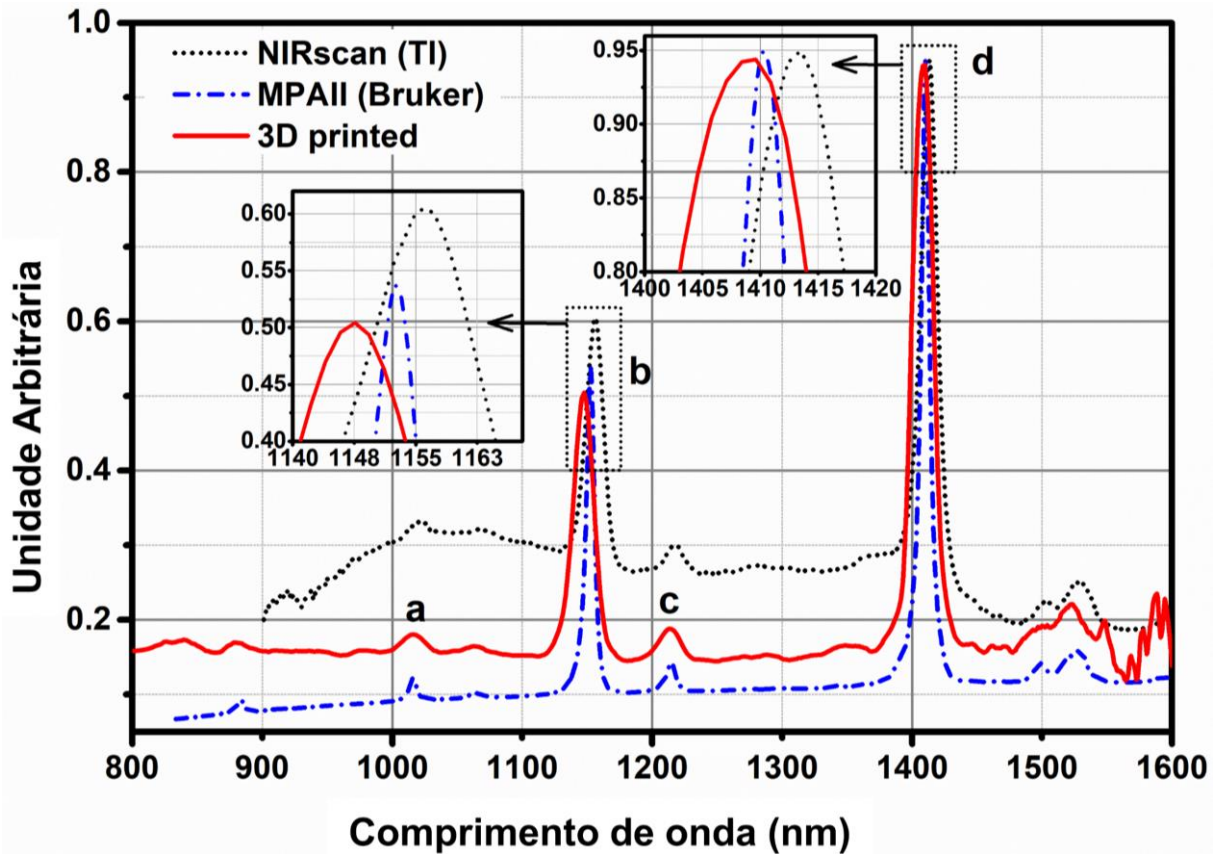


Figura 26. Espectros de clorofórmio médios normalizados das 90 repetições para os três espectrômetros NIR.

O posicionamento central médio das bandas de absorção e o intervalo de confiança calculado com 95% de confiança para o instrumento impresso em 3D, MPAII e NIRscan foram, respectivamente, $1017,6 \pm 0,7$, $1016,2 \pm 0,0$, e $1020,4 \pm 0,3$ nm para a banda **a**, $1148,5 \pm 0,3$, $1152,6 \pm 0,0$ e $1156,0 \pm 0,2$ nm para a banda **b**, $1213,9 \pm 0,4$, $1214,8 \pm 0,0$ e $1217,4 \pm 0,3$ nm para a banda **c**, e $1409,6 \pm 0,3$, $1410,3 \pm 0,0$ e $1.4134 \pm 0,1$ nm para a banda **d**. Esses valores estão de acordo com os dados da literatura, de onde era esperado em 1016,7 nm (banda **a**) uma banda relativa à combinação do segundo sobretom de estiramento de CH e deformação de CH ($3\nu + \delta$), 1152,6 nm (banda **b**) uma banda relativa ao segundo sobretom de estiramento CH (3ν), 1215,2 nm (banda **c**) uma banda relativa à combinação do primeiro sobretom de estiramento de CH e primeiro sobretom de deformação de CH ($2\nu + 2\delta$) e em 1410 nm (banda **d**), uma banda relativa à combinação do primeiro sobretom de estiramento de CH e deformação de CH ($2\nu + \delta$) (WORKMAN, JR.; WEYER, 2007). O MPAII apresentou a maior exatidão dos comprimentos de onda se comparados aos dados da literatura, como esperado, uma vez que o instrumento é calibrado com um laser de estado sólido. Os resultados do instrumento impresso em 3D estão em conformidade com o que foi apresentado na **Figura 20A** para o erro esperado no

posicionamento dos comprimentos de onda e efeitos de erro do motor, com um erro máximo calculado do eixo de comprimento de onda de 4,1 nm em relação aos dados relatados na literatura e uma incerteza máxima (intervalo de confiança) de 0,7 nm no valor final dos comprimentos de onda. Além disso, mesmo utilizando um arranjo de grade móvel, o instrumento construído atingiu resultados de precisão do posicionamento central das bandas de absorção próximos ao NIRscan, o qual esperava-se ser muito menos sujeito a variações devido ao uso de um arranjo de grade fixa.

Os histogramas com o posicionamento central das bandas **b** e **d** da **Figura 26** para as 90 repetições feitas com o NIRscan, MPAII e impresso em 3D são exibidos na **Figura 27**. Os resultados mostraram que o MPAII não apresentou variação na posição central das bandas investigadas, apresentando altíssima precisão. Para o NIRscan e o instrumento impresso em 3D, houve variação, no entanto, os valores centrais foram os mais frequentes. A partir da **Figura 27**, para o NIRscan as posições centrais de bandas mais frequentes foram em 1156 e 1415 nm, o MPA II apresentou resultados sólidos em 1152 e 1410 nm, e para o instrumento montado em impressão 3D a posições mais frequentes foram em 1148-1149 e 1410 nm, respectivamente.

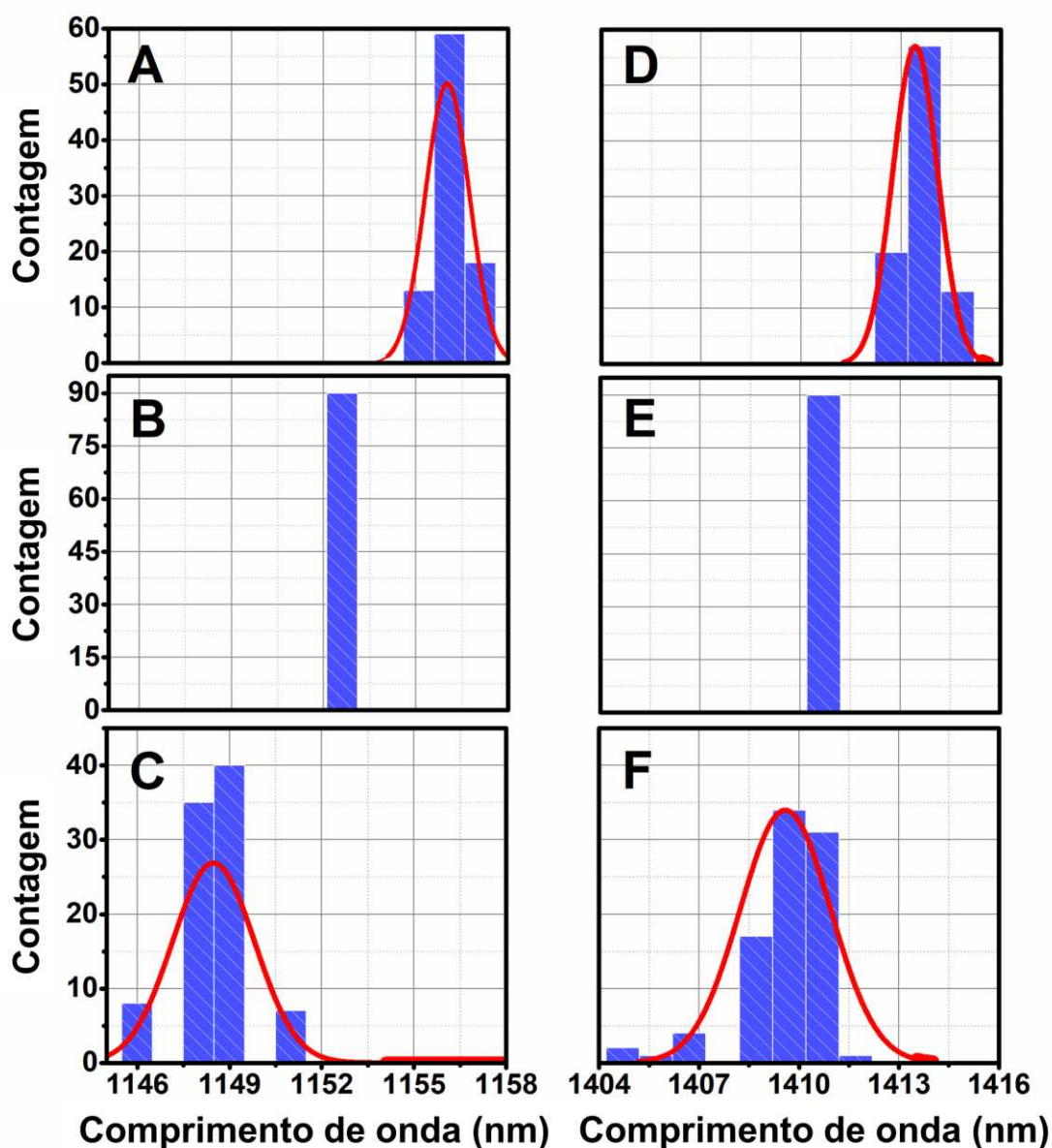


Figura 27. Posicionamento central das bandas de clorofórmio **b** e **d** da Figura 23 para as 90 repetições feitas com os NIRscan (A e D), MPAII (B e E) e instrumento impresso em 3D (C e F), respectivamente.

A largura de banda efetiva (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2018) da banda principal em 1404-1416 nm (banda **d**) foi utilizada para uma comparação quantitativa da resolução espectral entre os diferentes instrumentos. Embora esses valores não sejam constantes ao longo do espectro, eles podem ser usados como valores aproximados. Observou-se que todos os instrumentos apresentaram valores de largura de banda efetiva em bom acordo, sendo 10 nm para o MPAII, 19 nm para o NIRscanTM e 18 nm para o instrumento impresso 3D.

A listagem dos componentes utilizados na montagem do espectrômetro apresentado no presente trabalho com seus respectivos custos de aquisição é apresentada na **Tabela 1**.

Tabela 1. Lista de custos dos componentes instrumentais utilizados no instrumento impresso.

Componente	Fornecedor	Custo (US\$)
Lâmpada (DH-2000-BAL)	Ocean Optics	\$160,00
Grade de reflexão (GR25-0610)	Thorlabs	\$116,86
Espelho (CM508-200-M01)	Thorlabs	\$90,63
Transdutor (PDA50B2)	Thorlabs	\$568,12
Motor (XL430-W250)	Dynamixel	\$90,00
Raspberry Pi 3 B+	Raspberry	\$35,00
Componentes minoritários	-----	\$15,00
Custo Total: US\$ 1075,61		

5.7. APLICAÇÃO DO INSTRUMENTO

Para a previsão dos teores de etanol utilizando os espectrômetros, os melhores modelos foram obtidos aplicando a primeira derivada aos dados do espectrômetro impresso em 3D e a segunda derivada para dados do MPAII e NIRscan. A centragem na média dos dados espectrais foi aplicada para todos os instrumentos. O algoritmo OPS foi aplicado em cada caso usando a janela 10 e incremento 5. Os vetores residuais da matriz reconstruída (SQR), regressão univariada entre a absorbância de cada comprimento de onda e o teor de etanol (URXY) e coeficientes de regressão do modelo PLS (Reg) foram utilizados como vetores informativos. A comparação dos modelos obtidos pelos diferentes instrumentos é apresentada na **Tabela 2**.

Analisando os dados na **Tabela 2**, é possível observar resultados semelhantes entre os instrumentos. Todos os modelos atingiram os valores $RMSECV$, $RMSEP$, R_{CV} e R_P em excelente concordância entre si. Os valores R_{CV} e R_P dos modelos foram acima de 0,97, o que indica uma estrita correlação entre os teores medidos e preditos. Considerando os excelentes valores na **Tabela 2** e a ampla gama de teores de etanol e variedades amostrais que os modelos compreendem, os resultados foram considerados excelentes.

Tabela 2. Modelos OPS-PLS para quantificação de teores de etanol entre 5 e 70% m/m.

	Impresso em 3D	MPAII	NISscan
Conjunto completo de variáveis	559	851	518
Variáveis selecionadas	225	565	130
<i>hMod</i>	6	6	6
Vetor informativo OPS	SQR	URXY	Reg
<i>hOPS</i>	17	-	17
<i>RMSECV</i>	2.68	2.53	2.36
<i>R_{CV}</i>	0.98	0.98	0.98
<i>RMSEP</i>	2.31	2.87	2.52
<i>R_P</i>	0.98	0.98	0.97

hMod: Número de variáveis latentes para a construção do modelo PLS; SQR: Vetor informativo construído com as informações residuais da matriz reconstruída; URXY: Vetor informativo construído com a regressão univariada entre cada absorção de comprimento de onda e etanol m/m%; Reg: Vetor informativo construído com os coeficientes de regressão do modelo PLS; *hOPS*: Número de variáveis latentes para a construção do vetor informativo; *RMSECV*: Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada; *R_{CV}*: Coeficiente de correlação da validação cruzada; *RMSEP*: Raiz quadrada do erro quadrático médio da previsão; *R_P*: Coeficiente de correlação da previsão.

Nas **Figura 28A, 28D e 28G**, é possível observar a correlação dos valores medidos versus preditos de teores de etanol. Além disso, observa-se alta semelhança na capacidade preditiva dos modelos com os três instrumentos para conjuntos de calibração e validação. Os histogramas apresentados nas **Figura 28B, 28E e 28H**, que mostram a distribuição de erros relativos para as 180 amostras em ambos os conjuntos calibração e previsão, confirmam a semelhança. Além disso, mais de 50% das amostras em cada modelo apresentou erros relativos inferiores a 10%, e as previsões atingiram, em sua maioria, valores residuais comparáveis à incerteza do método de referência. Esses resultados confirmam a semelhança e qualidade dos modelos.

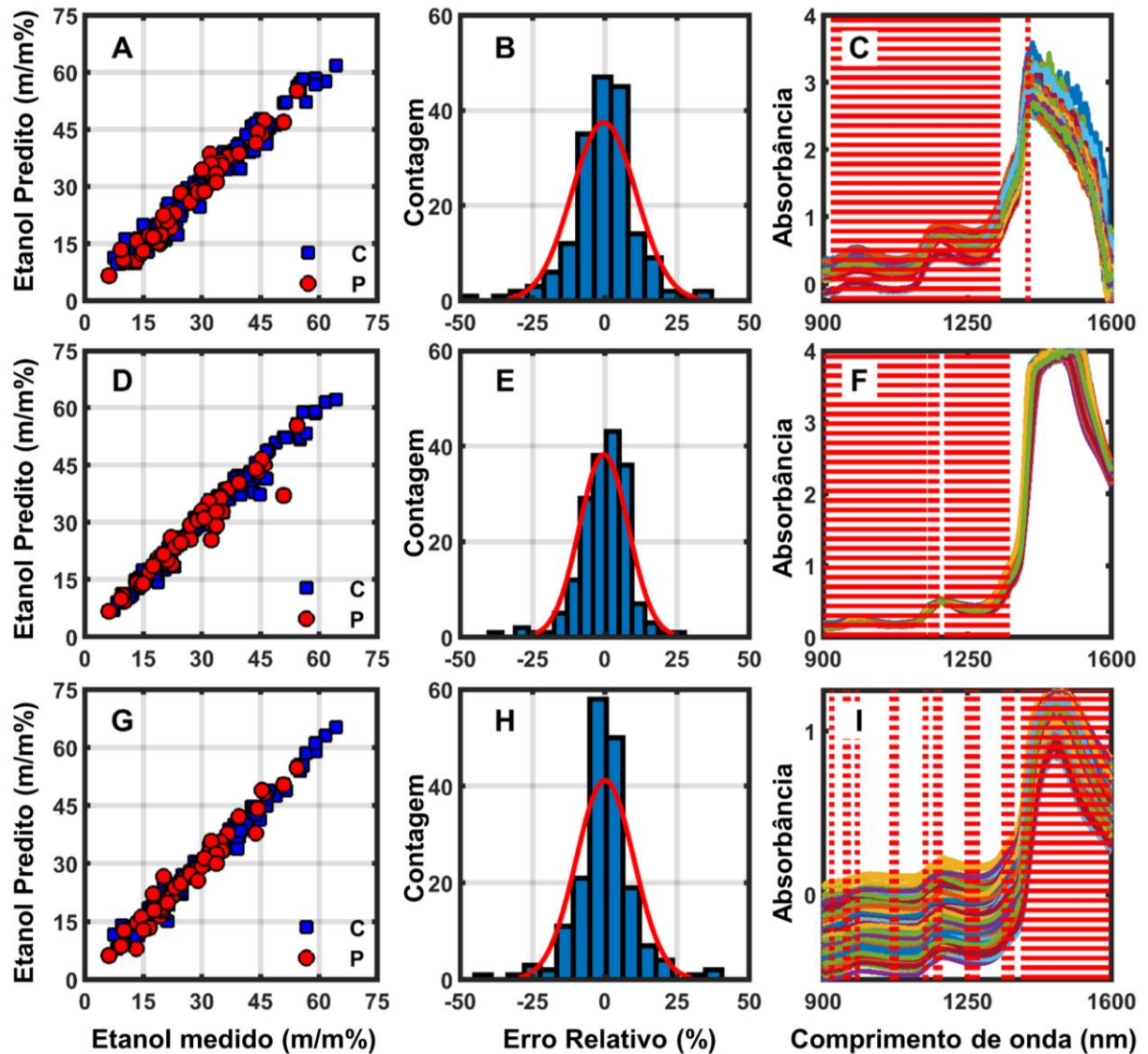


Figura 28. Valores medidos versus preditos de etanol m/m% alcançados pelo modelo construído com os conjuntos de dados do instrumento impresso em 3D (A), MPAII (D) e NIRscan (G) com os conjuntos de amostras de calibração "C" e previsão "P". Histograma de erros relativos obtidos pelo modelo construído com os conjuntos de dados de instrumento impresso em 3D (B), MPAII (E) e NIRscan (H). Conjuntos de dados espectrais do instrumento impresso em 3D (C), MPAII (F) e NIRscan (I) com as variáveis selecionadas pelo algoritmo OPS marcadas como linhas pontilhadas vermelhas

Os conjuntos de dados espectrais para os três instrumentos são apresentados nas **Figura 28C, 28F e 28I**, respectivamente. Em todos os conjuntos de dados, três bandas proeminentes podem ser observadas entre 900 a 1600 nm. Estas estão de acordo com a literatura para quantificação de etanol utilizando NIR (BURNS; CIURCZAK, 2001; OZAKI; MCCLURE; CHRISTY, 2007; PASQUINI et al., 2020; WORKMAN, JR.; WEYER, 2007). Essas bandas

principais podem ser atribuídas a álcoois em ligações de hidrogênio (WORKMAN, JR.; WEYER, 2007). A região em ~1000 nm pode ser atribuída ao segundo sobretom de estiramento de OH (1047 nm) (WORKMAN, JR.; WEYER, 2007); a combinação do primeiro sobretom de estiramento de OH e duas vezes a deformação de CH de metila (1065 nm) (WORKMAN, JR.; WEYER, 2007); a combinação do primeiro sobretom de estiramento de OH com três vezes o estiramento de CO (1029 nm) (BURNS; CIURCZAK, 2001). A banda a ~1200 nm pode ser atribuída à primeira região de sobretom de OH ligado (1280 nm) (WORKMAN, JR.; WEYER, 2007) e ao segundo sobretom de estiramento de CH da molécula de etanol (1200-1260 nm) (PASQUINI et al., 2020). A região de 1400 a 1600 nm pode ser atribuída à sobreposição do primeiro sobretom de estiramento de OH de álcoois e água (PASQUINI et al., 2020; WORKMAN, JR.; WEYER, 2007).

A partir das informações apresentadas, esperava-se que o algoritmo OPS selecionasse variáveis ao longo de todo o espectro, contribuindo principalmente para a remoção de informações ruidosas e irrelevantes. Esse comportamento não foi observado nos conjuntos de dados do instrumento impresso em 3D e MPAlI apresentados nas **Figura 28C** e **28F**, respectivamente. Uma possível explicação para a exclusão da região superior de 1350 nm pelo algoritmo OPS nos conjuntos de dados em questão é a alta absorção nesta região causada pelo uso de cubetas de comprimento óptico de 5 mm em ambas as configurações instrumentais. Os valores de absorbância maiores do que um apresentam um comportamento Lambert-Beer não ideal, resultando na não linearidade do sinal em relação à concentração de etanol. Ao analisar os espectros do NIRscan apresentados na **Figura 28I**, observa-se que o algoritmo OPS selecionou comprimentos de onda em todas as regiões, as quais apresentaram valores de absorbância não muito superiores a um, devido ao uso de um caminho óptico mais curto do acessório.

Tendo em vista as diversas vantagens práticas que o processo de construção de espectrômetros em questão pode trazer no tópico de instrumentação analítica, foi realizado o pedido de patente. O pedido de patente **BR 10 2021 000552 1** compreende o processo descrito para a construção de espectrômetros pré-alinhados de forma a contornar etapas empíricas iniciais de alinhamento e calibração comprimentos de onda.

6. CONCLUSÃO

CONCLUSION

Os resultados deste trabalho mostram que não há mais a necessidade de utilizar suportes adaptativos de componentes para alinhamento e nem métodos empíricos de calibração de comprimento de onda na construção de espectrômetros ópticos, dependendo da aplicação final do instrumento. Os cálculos teóricos usados no *software* foram eficazes em atribuir corretamente o eixo do comprimento de onda aos espectros usando os dados do modelo 3D, tornando desnecessária qualquer necessidade prévia de alinhamento manual/mecânico e calibração de comprimentos de onda. O instrumento impresso em 3D alcançou resultados qualitativos e quantitativos satisfatórios comparáveis aos instrumentos comerciais de bancada e portáteis, mostrando-se adequado para a construção de modelos de calibração. O processo apresentado permite customização, reduz custos de produção, é de implementação simples e pode ser usado para várias aplicações e faixas espectrais, por exemplo, do ultravioleta ao infravermelho médio. A faixa/*design* personalizável, *software* de código aberto e eletrônica simples, composta principalmente de uma placa Raspberry Pi com um ADC externo, torna o instrumento construído uma excelente escolha de instrumento de espectrometria de baixo custo e de fácil uso. Embora o trabalho seja apresentado para espectrômetros ópticos, outros sistemas também podem se beneficiar da impressão 3D. Além de simplificar o processo de construção de instrumentação de espectroscopia, este trabalho abre caminho para a construção de um banco de dados de instrumentos de espectroscopia imprimíveis em 3D voltados para diferentes aplicações e faixas de comprimento de onda. Com o simples encaixe de componentes instrumentais em soquetes feitos por impressão 3D, instrumentos de espectroscopia podem ser construídos e imediatamente aplicados.

7.REFERÊNCIAS

REFERENCES

- BAUMGARTNER, Bettina; FREITAG, Stephan; LENDL, Bernhard. 3D Printing for Low-Cost and Versatile Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 7, p. 4736–4741, 2020.
- Brimrose**. Disponível em: <www.brimrose.com>. Acesso em: 1 jan. 2020.
- BURNS, Donald A.; CIURCZAK, Ernil W. **Handbook of Near-Infrared Analysis**. Second Edi ed. New York: MARCEL DEKKER, INC., 2001. Disponível em: <www.dekker.com>.
- CALIARI, Ítalo Pelicão. **Previsão das propriedades cristalinidade e teores de carboidratos estruturais em biomassa de cana-de-açúcar usando NIR, PLS e métodos de seleção de variáveis**. 2017. 79 f. Universidade Federal de Viçosa, 2017.
- CZERNY, M.; TURNER, A. F. Über den Astigmatismus bei Spiegelspektrometern. **Zeitschrift für Physik**, v. 61, n. 11–12, p. 792–797, nov. 1930. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF01340206>.
- DREES, Carolin et al. 3D-printing of a complete modular ion mobility spectrometer. **Materials Today**, v. 44, n. April, p. 58–68, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.10.033>.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. [S.l.]: Elsevier Ltd., 1979.
- FERREIRA, Márcia Miguel Castro. **Quimiometria: Conceitos, métodos e aplicações**. [S.l.]: Editora da UNICAMP, 2015.
- GRISI, Marco et al. CMOS and 3D printing for NMR spectroscopy at the single embryo scale. **Chimia**, v. 73, n. 7–8, p. 635, 2019.
- HERRADA-MANCHÓN, Helena et al. 3D printed gummies: Personalized drug dosage in a safe and appealing way. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 587, p. 119687, set. 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378517320306712>.
- HOROWITZ, Paul; HILL, Winfield. **The Art of Electronics**. [S.l.: s.n.], 2015.
- INGLE JR, James D.; CROUCH, Sanley R. **Spectrochemical Analysis**. [S.l.]: Prentice-Hall International, 1988.
- JERMAK, Helen E. et al. 3D-printed optical instrumentation: practical starter designs and initial experiences. 10 jul. 2018, [S.l.]: SPIE, 10 jul. 2018. p. 27. Disponível em: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/10706/2312063/3D-printed-optical-instrumentation--practical-starter-designs-and-initial/10.1117/12.2312063.full>.
- KATRAŠNIK, Jaka et al. Spectral characterization and calibration of AOTF spectrometers and hyper-spectral imaging systems. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 101, n. 1, p. 23–29, 2010.
- KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer Aided Design of Experiments. **Technometrics**, v. 11, n. 1, p. 137–148, fev. 1969. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00401706.1969.10490666>.
- KRUGER, Jacques; DU PLESSIS, Anton; VAN ZIJL, Gideon. An investigation into the porosity of extrusion-based 3D printed concrete. **Additive Manufacturing**, p. 101740, dez. 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S221486042031112X>.
- LYU, Zhiyang et al. Design and Manufacture of 3D-Printed Batteries. **Joule**, dez. 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2542435120305183>.
- NIAZI, Ali; LEARDI, Riccardo. Genetic algorithms in chemometrics. **Journal of Chemometrics**, v. 26, n. 6, p. 345–351, jun. 2012. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/cem.2426>.
- OLAND, Gabriel; GARNER, Omai; DE ST MAURICE, Annabelle. Prospective clinical

- validation of 3D printed nasopharyngeal swabs for diagnosis of COVID-19. **Diagnostic Microbiology and Infectious Disease**, v. 99, n. 3, p. 115257, mar. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0732889320306349>>.
- OZAKI, Yukihiro; MCCLURE, W. Fred; CHRISTY, Alfred A. **Near-Infrared Spectroscopy in Food Science and Technology**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- PASQUINI, Celio et al. Monitoring the quality of ethanol-based hand sanitizers by low-cost near-infrared spectroscopy. **Microchemical Journal**, v. 159, n. January, p. 105421, dez. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X20323225>>.
- _____. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 198–219, 2003.
- ROQUE, Jussara V. et al. Comprehensive new approaches for variable selection using ordered predictors selection. **Analytica Chimica Acta**, v. 1075, p. 57–70, out. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000326701930635X>>.
- SALAZAR-SERRANO, Luis José; TORRES, Juan P.; VALENCIA, Alejandra. A 3D printed toolbox for opto-mechanical components. **PLoS ONE**, v. 12, n. 1, p. 1–13, 2017.
- SCHEELINE, Alexander. How to Design a Spectrometer. **Applied Spectroscopy**, v. 71, n. 10, p. 2237–2252, 17 out. 2017. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0003702817720468>>.
- SCHILLING, Mathias. **Near-infrared spectroscopy: Comparison of techniques. Metrohm White paper**. [S.l.: s.n.], 2017.
- SHIMADZU. **Shimadzu Diffraction Gratings. Shimadzu White paper**. [S.l.: s.n.], 2017. Disponível em: <www.shimadzu.com/>.
- SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. **Principles of Instrumental Analysis**. Seventh ed. [S.l.]: Cengage Learning, 2018.
- SZALÓKI, I.; GERÉNYI, A.; RADÓCZ, G. Confocal macro X-ray fluorescence spectrometer on commercial 3D printer. **X-Ray Spectrometry**, v. 46, n. 6, p. 497–506, 2017.
- TEÓFILO, Reinaldo F.; MARTINS, João Paulo A.; FERREIRA, Márcia M. C. Sorting variables by using informative vectors as a strategy for feature selection in multivariate regression. **Journal of Chemometrics**, v. 23, n. 1, p. 32–48, jan. 2009. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/cem.1192>>.
- Thorlabs**. Disponível em: <www.thorlabs.com>. Acesso em: 1 jan. 2020.
- TOULOUSE, Andrea et al. 3D-printed miniature spectrometer for the visible range with a 100 × 100 μm² footprint. **Light: Advanced Manufacturing**, v. 2, n. 1, p. 1–11, 2021. Disponível em: <<http://www.light-am.com/en/article/doi/10.37188/lam.2021.002>>.
- VALDERRAMA, Patrícia; BRAGA, Jez W.B.; POPPI, Ronei J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1278–1287, 2009.
- WORKMAN, JR., Jerry; WEYER, Lois. **Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy**. [S.l.]: CRC Press, 2007. Disponível em: <<https://www.taylorfrancis.com/books/9781420018318>>.
- WORKMAN, Jerome et al. **Near-Infrared Spectrometers: A Guide to Evaluating Instrument Calibration and Performance. Unity Scientific White Paper**. [S.l.: s.n.], 2014.
- YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Física 4 - Ótica e Física Moderna**. [S.l.]: Pearson Education do Brasil Ltda, 2016.
- ZHANG, Chenlong et al. Open-Source 3D-Printable Optics Equipment. **PLoS ONE**, v. 8, n. 3, 2013.

8. APÊNDICE 1

APPENDIX 1

Código em linguagem MATLAB para otimização do *design* instrumental:

```

1 function [groovesmm, c, count, blazeangle, tab, opt] =
  optinst(difforder, beamdiam, gradiam, R, waveminnm, wavemaxnm,
  groovesmm)
2 % [groovesmm, c, count, blazeangle, tab, opt] = optinst(difforder,
  beamdiam, gradiam, R, waveminnm, wavemaxnm, groovesmm)
3 %
4 % Output
5 % groovesmm: Optimum number of grooves/mm for the grating
6 % c: Optimum c angle
7 % count: Maximum number of collectable points between the wavelength
  range
8 % blazeangle:
9 % tab:
10 % opt:
11 %
12 % Input
13 % difforder: Diffraction order (... , -1, 0, 2, 3...)
14 % beamdiam: Beam diameter (milimeters)
15 % gradiam: Grating diameter (milimeters)
16 % R: Movement resolution of the grating (degrees)
17 % waveminnm: Minimum wavelength (nanometers)
18 % wavemaxnm: Maximum wavelength (nanometers)
19 % groovesmm: Grating Grooves/milimeters
20 %
21
22 if nargin == 7
23     i = 0;
24     tab = zeros(length(-90:R:180),3);
25     for c = -90:R:180
26         count = 0;
27         inc = 0:R:(90 - rad2deg(asin(beamdiam/gradiam)));
28         dif = inc - c;
29         rem = [find(dif>=90) find(dif<=-90)];
30         inc(rem)=[];
31         dif(rem)=[];
32         wavenm = (sin(deg2rad(inc))+sin(deg2rad(dif)))*(1/
  groovesmm)*1000000/difforder;
33         count = length(find(wavenm >= waveminnm & wavenm <=
  wavemaxnm));
34         i = i+1;
35         tab(i,:) = [groovesmm c count];
36     end
37     tab(find(tab(:,3) == 0),:) = [];
38     opt = tab(find(tab(:,3)==max(tab(:,3))),:);
39     count = median(sort(opt(:,3)));
40     c = median(sort(opt(:,2)));
41     groovesmm = median(sort(opt(:,1)));
42
43     inc = 0:R:(90 - rad2deg(asin(beamdiam/gradiam)));
44     dif = inc - c;
45     rem = [find(dif>=90) find(dif<=-90)];
46     inc(rem)=[];
47     dif(rem)=[];
48     wavenm_3 = (sin(deg2rad(inc))+sin(deg2rad(dif)))*(1/
  groovesmm)*1000000/-3;
49     wavenm_2 = (sin(deg2rad(inc))+sin(deg2rad(dif)))*(1/
  groovesmm)*1000000/-2;
50     wavenm_1 = (sin(deg2rad(inc))+sin(deg2rad(dif)))*(1/
  groovesmm)*1000000/-1;
51     wavenm_1 = (sin(deg2rad(inc))+sin(deg2rad(dif)))*(1/

```

```

groovesmm)*1000000/1;
52     wavenm_2 = (sin(deg2rad(inc))+sin(deg2rad(dif)))*(1/
groovesmm)*1000000/2;
53     wavenm_3 = (sin(deg2rad(inc))+sin(deg2rad(dif)))*(1/
groovesmm)*1000000/3;
54     wavemeanm = (waveminm + wavemaxm)/2;
55     pos = find(abs(wavenm_1 - wavemeanm)==min(abs(wavenm_1 -
wavemeanm)));
56     blazeangle = abs((inc(pos)-dif(pos))/2);
57     waveanom_minus1 = sign(-1)*(2*(-1)-difforder+2*sqrt((-1)*((-1)-
difforder)*(1-cos(cos(c/2)))))/(2*groovesmm*((-1)^2-difforder*(-1)+
(difforder^2)/(4*cos(cos(c/2)))));
58     waveanom_plus2 = sign(2)*(2*(2)-difforder+2*sqrt((2)*((2)-
difforder)*(1-cos(cos(c/2)))))/(2*groovesmm*((2)^2-difforder*(2)+
(difforder^2)/(4*cos(cos(c/2)))));
59     save optinst_data
60     %Plots
61     close all;
62     subplot(1,2,1);
63     xline(c/2,'LineWidth',1,'DisplayName','0 Order');
64     hold on
65     plot(inc,wavenm_3,'LineWidth',1,'DisplayName','-3 Order');
66     plot(inc,wavenm_2,'LineWidth',1,'DisplayName','-2 Order');
67     plot(inc,wavenm_1,'LineWidth',1,'DisplayName','-1 Order');
68     plot(inc,wavenm_1,'LineWidth',1,'DisplayName','1 Order');
69     plot(inc,wavenm_2,'LineWidth',1,'DisplayName','2 Order');
70     plot(inc,wavenm_3,'LineWidth',1,'DisplayName','3 Order');
71
Legend('show','Location','northwest','FontWeight','bold','FontSize',-
12,'FontName','arial');
72     xlim([0 90]);
73     ylim([waveminm wavemaxm]);
74     xlabel({'Incidence Angle (°)'),'LineWidth',-
1,'FontWeight','bold','FontSize',12,'FontName','arial');
75     ylabel({'Wavelength (nm)'),'LineWidth',-
1,'FontWeight','bold','FontSize',12,'FontName','arial');
76     grid('on');
77     subplot(1,2,2);
78     scatter3(tab(:,1),tab(:,2),tab(:,3),2,tab(:,3));
79     xlabel({'Grating grooves/mm'),'LineWidth',-
1,'FontWeight','bold','FontSize',12,'FontName','arial');
80     ylabel({'c Angle (°)'),'LineWidth',-
1,'FontWeight','bold','FontSize',12,'FontName','arial');
81     zlabel({'Collectable Points'),'LineWidth',-
1,'FontWeight','bold','FontSize',12,'FontName','arial');
82     grid('on');
83     zline(c, c, '--r');
84     colormap(jet);
85     colorbar;
86     view(90,0);
87 end
88 if nargin == 6
89     tab = zeros(length(-90:R:180)*5000,3);
90     i = 0;
91     for groovesmm = 1:5000
92         for c = -90:R:180
93             count = 0;
94             inc = 0:R:(90 - rad2deg(asin(beamdiam/gradiam)));
95             dif = inc - c;
96             rem = [find(dif>=90) find(dif<=-90)];

```

```

97         inc(rem)=[];
98         dif(rem)=[];
99         wavenm = (sin(deg2rad(inc))+sin(deg2rad(dif)))*(1/
groovesmm)*1000000/difforder;
100        count = length(find(wavenm >= waveminnm & wavenm <=
wavemaxnm));
101        i = i+1;
102        tab(i,:) = [groovesmm c count];
103    end
104 end
105 tab(find(tab(:,3) == 0),:) = [];
106 opt = tab(find(tab(:,3)==max(tab(:,3))),:);
107 count = median(sort(opt(:,3)));
108 c = median(sort(opt(:,2)));
109 groovesmm = median(sort(opt(:,1)));
110
111 inc = 0:R:(90 - rad2deg(asin(beamdiam/gradium)));
112 dif = inc - c;
113 rem = [find(dif>=90) find(dif<=-90)];
114 inc(rem)=[];
115 dif(rem)=[];
116 wavenm_3 = (sin(deg2rad(inc))+sin(deg2rad(dif)))*(1/
groovesmm)*1000000/-3;
117 wavenm_2 = (sin(deg2rad(inc))+sin(deg2rad(dif)))*(1/
groovesmm)*1000000/-2;
118 wavenm_1 = (sin(deg2rad(inc))+sin(deg2rad(dif)))*(1/
groovesmm)*1000000/-1;
119 wavenm_1 = (sin(deg2rad(inc))+sin(deg2rad(dif)))*(1/
groovesmm)*1000000/1;
120 wavenm_2 = (sin(deg2rad(inc))+sin(deg2rad(dif)))*(1/
groovesmm)*1000000/2;
121 wavenm_3 = (sin(deg2rad(inc))+sin(deg2rad(dif)))*(1/
groovesmm)*1000000/3;
122 wavemeanm = (waveminnm + wavemaxnm)/2;
123 pos = find(abs(wavenm_1 - wavemeanm)==min(abs(wavenm_1 -
wavemeanm)));
124 blazeangle = abs((inc(pos)-dif(pos))/2);
125 waveanom_minus1 = sign(-1)*(2*(-1)-difforder+2*sqrt((-1)*((-1)-
difforder)*(1-cos(cos(c/2)))))/(2*groovesmm*((-1)^2-difforder*(-1)+
(difforder^2)/(4*cos(cos(c/2)))));
126 waveanom_plus2 = sign(2)*(2*(2)-difforder+2*sqrt((2)*((2)-
difforder)*(1-cos(cos(c/2)))))/(2*groovesmm*((2)^2-difforder*(2)+
(difforder^2)/(4*cos(cos(c/2)))));
127 save optinst_data
128 %Plots
129 close all;
130 subplot(1,2,1);
131 xline(c/2,'LineWidth',1,'DisplayName','0 Order');
132 hold on
133 plot(inc,wavenm_3,'LineWidth',1,'DisplayName','-3 Order');
134 plot(inc,wavenm_2,'LineWidth',1,'DisplayName','-2 Order');
135 plot(inc,wavenm_1,'LineWidth',1,'DisplayName','-1 Order');
136 plot(inc,wavenm_1,'LineWidth',1,'DisplayName','1 Order');
137 plot(inc,wavenm_2,'LineWidth',1,'DisplayName','2 Order');
138 plot(inc,wavenm_3,'LineWidth',1,'DisplayName','3 Order');
139
legend('show','Location','northwest','FontWeight','bold','FontSize',-
12,'FontName','arial');
140 xlim([0 90]);
141 ylim([waveminnm wavemaxnm]);

```

```
142     xlabel({'Incidence Angle (°)'}, 'LineWidth', -
143     1, 'FontWeight', 'bold', 'FontSize', 12, 'FontName', 'arial');
143     ylabel({'Wavelength (nm)'}, 'LineWidth', -
144     1, 'FontWeight', 'bold', 'FontSize', 12, 'FontName', 'arial');
144     grid('on');
145     subplot(1,2,2);
146     scatter3(tab(:,1), tab(:,2), tab(:,3), 2, tab(:,3));
147     xlabel({'Grating grooves/mm'}, 'LineWidth', -
148     1, 'FontWeight', 'bold', 'FontSize', 12, 'FontName', 'arial');
148     ylabel({'c Angle (°)'}, 'LineWidth', -
149     1, 'FontWeight', 'bold', 'FontSize', 12, 'FontName', 'arial');
149     zlabel({'Collectable Points'}, 'LineWidth', -
150     1, 'FontWeight', 'bold', 'FontSize', 12, 'FontName', 'arial');
150     ylim([-90 180]);
151     grid('on');
152     xline(groovesmm, '--r', 'LineWidth', 1);
153     yline(c, '--r', 'LineWidth', 1);
154     colormap(jet);
155     colorbar;
156     view(90, 90);
157 end
158 end
```

9. APÊNDICE 2

APPENDIX 2

Código em linguagem MATLAB para a aba “Acquisition” do *software* instrumental:

```

1  classdef Spectroscopi < matlab.apps.AppBase
2
3      % Properties that correspond to app components
4      properties (Access = public)
5          Application          matlab.ui.Figure
6          Tabs                 matlab.ui.container.TabGroup
7          Acquisition_Tab     matlab.ui.container.Tab
8          ListofSamplesListBoxLabel  matlab.ui.control.Label
9          List_of_Samples     matlab.ui.control.ListBox
10         Plots                matlab.ui.control.UIAxes
11         Collect_Background_Button  matlab.ui.control.Button
12         Collect_Sample_Button  matlab.ui.control.Button
13         ScansLabel          matlab.ui.control.Label
14         Scans               matlab.ui.control.NumericEditField
15         WavelengthRangeLabel  matlab.ui.control.Label
16         Start_Wavelength    matlab.ui.control.NumericEditField
17         Label               matlab.ui.control.Label
18         Final_Wavelength    matlab.ui.control.NumericEditField
19         Switch_Mode         matlab.ui.control.Switch
20         InstrumentalParametersPanel  matlab.ui.container.Panel
21         DesignAngleLabel    matlab.ui.control.Label
22         Angle               matlab.ui.control.NumericEditField
23         GroovesmmLabel      matlab.ui.control.Label
24         Grooves_mm          matlab.ui.control.NumericEditField
25         Calibration_Tab     matlab.ui.container.Tab
26         UITable             matlab.ui.control.Table
27         UIAxes              matlab.ui.control.UIAxes
28         UIAxes_2            matlab.ui.control.UIAxes
29         UIAxes_3            matlab.ui.control.UIAxes
30         BuildModelButton    matlab.ui.control.StateButton
31         Prediction_Tab     matlab.ui.container.Tab
32         MainDirectory       matlab.ui.control.EditField
33         DirectoryButton     matlab.ui.control.Button
34     end
35
36     properties (Access = private)
37         SP;
38         Dynamixel;
39         MCP3421;
40         Actuator_Resolution = 12;
41         Packet;
42         Packet_CRC;
43         Wavelength_nm;
44         Start_Position;
45         Final_Position;
46         Present_Position;
47         background;
48         t = 0.1;
49     end
50     methods (Access = public)
51         function Update_Archives(app)
52             try
53                 cd (app.MainDirectory.Value);
54                 directory = dir('*.csv');
55                 Afields = fieldnames(directory);
56                 Acell = struct2cell(directory);
57                 sz = size(Acell);
58                 Acell(3,:) =
249 cellstr(datestr(datevec({directory.date}), 'yyyy-mm-dd-HH-MM-SS'));
59                 Acell = reshape(Acell, sz(1), []);

```

```

60         Acell = Acell';
61         Acell = sortrows(Acell, 3, 'descend');
62         Acell = reshape(Acell', sz);
63         directory = cell2struct(Acell, Afields, 1);
64         directory_archives = {directory.name};
65         app.List_of_Samples.Items = directory_archives;
66     catch
67         uialert(app.Application, 'Failed to Reach Main
Directory', 'Error');
68     end
69 end
70 function Send_Packet_CRC(app)
71     CRC16 = crc.generator('Polynomial', '0x8005',
'InitialState', '0x0000');
72     l = length(app.Packet);
73     bin = de2bi(app.Packet, 'left-msb');
74     bin_resaped = reshape(bin, 8*l, 1);
75     encoded_bin = generate(CRC16, bin_resaped);
76     encoded_bin_resaped = reshape(encoded_bin, 8, l+2);
77     CRC = bi2de(encoded_bin_resaped(:, (l+1):(l+2))), 'left-
msb');
78     app.Packet_CRC = [];
79     app.Packet_CRC = [app.Packet flip(CRC)];
80     write(app.Dynamixel, app.Packet_CRC);
81     read(app.Dynamixel, length(app.Packet_CRC));
82 end
83 function Dynamixel_Return_Delay(app)
84     app.Packet = [];
85     app.Packet = [255 255 253 0 1 6 0 3 9 0 0];
86     Send_Packet_CRC(app);
87 end
88 function Dynamixel_Operating_Mode(app, Input)
89     %Input = 1 : Velocity control
90     %Input = 3 : Position Control
91     %Input = 4 : Extended Position Control
92     app.Packet = [];
93     app.Packet = [255 255 253 0 1 6 0 3 11 0 Input];
94     Send_Packet_CRC(app);
95 end
96 function Dynamixel_Moving_Threshold(app, Input)
97     %Input = 0~1023 : Moving Threshold
98     bin_Input = [zeros(1, 32-length(de2bi(Input, 'left-
msb')) de2bi(Input, 'left-msb')];
99     Input = [];
100     Input = [bi2de(bin_Input(25:32), 'left-msb')
bi2de(bin_Input(17:24), 'left-msb') bi2de(bin_Input(9:16), 'left-
msb') bi2de(bin_Input(1:8), 'left-msb')];
101     app.Packet = [];
102     app.Packet = [255 255 253 0 1 9 0 3 24 0 Input];
103     Send_Packet_CRC(app);
104 end
105 function Dynamixel_Torque(app, Input)
106     %Input = 1 : Torque ON
107     %Input = 0 : Torque OFF
108     app.Packet = [];
109     app.Packet = [255 255 253 0 1 6 0 3 64 0 Input];
110     Send_Packet_CRC(app);
111 end
112 function Dynamixel_LED(app, Input)
113     %Input = 1 : LED ON

```

```

114         %Input = 0 : LED OFF
115         app.Packet = [];
116         app.Packet = [255 255 253 0 1 6 0 3 65 0 Input];
117         Send_Packet_CRC(app);
118     end
119     function Dynamixel_Drive_Mode(app, Input)
120         %Input = 1 : CW
121         %Input = 0 : CCW
122         app.Packet = [];
123         app.Packet = [255 255 253 0 1 6 0 3 10 0 Input];
124         Send_Packet_CRC(app);
125     end
126     function Dynamixel_Status_Return(app, Input)
127         app.Packet = [];
128         app.Packet = [255 255 253 0 1 6 0 3 68 0 Input];
129         Send_Packet_CRC(app);
130     end
131     function Dynamixel_Position_P_Gain(app, Input)
132         %Input = 0~16383 : PID Position P Gain
133         bin_Input = [zeros(1,16-length(de2bi(Input, 'left-
msb')) de2bi(Input, 'left-msb'))];
134         Input = [];
135         Input = [bi2de(bin_Input(9:16), 'left-msb')
bi2de(bin_Input(1:8), 'left-msb')];
136         app.Packet = [];
137         app.Packet = [255 255 253 0 1 7 0 3 84 0 Input];
138         Send_Packet_CRC(app);
139     end
140     function Dynamixel_Position_I_Gain(app, Input)
141         %Input = 0~16383 : PID Position I Gain
142         bin_Input = [zeros(1,16-length(de2bi(Input, 'left-
msb')) de2bi(Input, 'left-msb'))];
143         Input = [];
144         Input = [bi2de(bin_Input(9:16), 'left-msb')
bi2de(bin_Input(1:8), 'left-msb')];
145         app.Packet = [];
146         app.Packet = [255 255 253 0 1 7 0 3 82 0 Input];
147         Send_Packet_CRC(app);
148     end
149     function Dynamixel_Position_D_Gain(app, Input)
150         %Input = 0~16383 : PID Position D Gain
151         bin_Input = [zeros(1,16-length(de2bi(Input, 'left-
msb')) de2bi(Input, 'left-msb'))];
152         Input = [];
153         Input = [bi2de(bin_Input(9:16), 'left-msb')
bi2de(bin_Input(1:8), 'left-msb')];
154         app.Packet = [];
155         app.Packet = [255 255 253 0 1 7 0 3 80 0 Input];
156         Send_Packet_CRC(app);
157     end
158     function Dynamixel_Set_Goal_Position(app, Input)
159         %Input = ? : Goal Position
160         bin_Input = [zeros(1,32-length(de2bi(Input, 'left-
msb')) de2bi(Input, 'left-msb'))];
161         Input = [];
162         Input = [bi2de(bin_Input(25:32), 'left-msb')
bi2de(bin_Input(17:24), 'left-msb') bi2de(bin_Input(9:16), 'left-
msb') bi2de(bin_Input(1:8), 'left-msb')];
163         app.Packet = [];
164         app.Packet = [255 255 253 0 1 9 0 3 116 0 Input];

```

```

165         Send_Packet_CRC(app);
166     end
167     function [Present_Position] =
Dynamixel_Read_Present_Position(app)
168         app.Packet = [];
169         app.Packet = [255 255 253 0 1 7 0 2 132 0 4 0];
170         Send_Packet_CRC(app);
171         Temp = int32(read(app.Dynamixel, 15));
172         Present_Position = Temp(:, 10) + bitshift(Temp(:, 11), 8)
+ bitshift(Temp(:, 12), 16) + bitshift(Temp(:, 13), 24);
173     end
174     function Dynamixel_Factory_Reset(app)
175         app.Packet = [];
176         app.Packet = [255 255 253 0 1 4 0 6 255];
177         Send_Packet_CRC(app);
178     end
179     function Dynamixel_Reboot(app)
180         app.Packet = [];
181         app.Packet = [255 255 253 0 1 3 0 8];
182         Send_Packet_CRC(app);
183     end
184 end
185
186 methods (Access = private)
187
188     % Code that executes after component creation
189     function Startup_Function(app)
190         warning('off');
191         app.MainDirectory.Value = cd;
192         Update_Archives(app);
193         try
194             h = uiprogressdlg(app.Application, 'Title', 'Please
Wait', 'Message', 'Connecting Instrument...', 'Indeterminate', 'on');
195             app.SP = [];
196             app.SP = raspi('169.254.251.39', 'pi', 'raspberrypi');
197             app.Dynamixel = serialdev(app.SP, '/dev/serial0',
57600);
198             Dynamixel_Status_Return(app, 1);
199             Dynamixel_Torque(app, 0);
200             Dynamixel_Drive_Mode(app, 1);
201             Dynamixel_Return_Delay(app);
202             Dynamixel_Operating_Mode(app, 4);
203             Dynamixel_Moving_Threshold(app, 1);
204             Dynamixel_Position_P_Gain(app, 10000);
205             Dynamixel_Position_I_Gain(app, 1);
206             Dynamixel_Position_D_Gain(app, 1);
207             enableI2C(app.SP, 400000);
208             app.MCP3421 = i2cdev(app.SP, 'i2c-1', 104);
209             write(app.MCP3421, 156);
210             for i = 1:5
211                 Dynamixel_LED(app, 1);
212                 pause(0.1);
213                 Dynamixel_LED(app, 0);
214                 pause(0.1);
215             end
216             close(h);
217             uialert(app.Application, 'Instrument Connected',
'Connection Successful', 'Icon', 'success');
218         catch
219             uialert(app.Application, 'Connection Error', 'Error');

```

```

220         end
221     end
222
223     % Button pushed function: Collect_Background_Button
224     function Collect_Background_Button_Pushed(app, event)
225         try
226             cd (app.MainDirectory.Value);
227             h = uiprogresdlg(app.Application, 'Title',
'Collecting Background...', 'Message', 'Collecting Background...',
'Indeterminate', 'on');
228             app.Wavelength_nm = [];
229             app.Wavelength_nm = (0:360/
(2^app.Actuator_Resolution-1):90);
230             app.Wavelength_nm = (sin(deg2rad(app.Wavelength_nm))
+sin(deg2rad(app.Wavelength_nm-app.Angle.Value)))*(1/
app.Grooves_mm.Value)*1000000;
231             app.Start_Position = [];
232             app.Start_Position = find(abs(app.Wavelength_nm-
app.Start_Wavelength.Value) == min(abs(app.Wavelength_nm-
app.Start_Wavelength.Value)));
233             app.Final_Position = [];
234             app.Final_Position = find(abs(app.Wavelength_nm-
app.Final_Wavelength.Value) == min(abs(app.Wavelength_nm-
app.Final_Wavelength.Value)));
235             background_raw = zeros(app.Final_Position-
app.Start_Position+1,app.Scans.Value);
236             for k = 1:app.Scans.Value
237                 h = uiprogresdlg(app.Application, 'Title',
'Collecting Background...',...
238                     'Message', ['Collecting ' num2str(k) ' of '
num2str(app.Scans.Value) ' scans'],...
239                     'ShowPercentage', 'on');
240                 h.Value = (k-1)/app.Scans.Value;
241                 Dynamixel_Torque(app, 0);
242                 Dynamixel_LED(app, 0);
243                 app.Present_Position = []
244                 app.Present_Position =
Dynamixel_Read_Present_Position(app);
245                 Dynamixel_Torque(app, 1);
246                 Dynamixel_LED(app, 1);
247                 if app.Present_Position > app.Start_Position
248                     for i =
app.Present_Position:-1:app.Start_Position
249                         Dynamixel_Set_Goal_Position(app, i);
250                         pause(app.t/10);
251                     end
252                 end
253                 if app.Present_Position < app.Start_Position
254                     for i = app.Present_Position:
1:app.Start_Position
255                         Dynamixel_Set_Goal_Position(app, i);
256                         pause(app.t/10);
257                     end
258                 end
259                 Dynamixel_Torque(app, 0);
260                 Dynamixel_LED(app, 0);
261                 app.Present_Position =
Dynamixel_Read_Present_Position(app);
262                 miss = 0;
263                 while(app.Start_Position ~= app.Present_Position

```

```

264 && miss <= app.Scans.Value^2)
265         miss = miss + 1;
266         Dynamixel_Torque(app, 1);
267         Dynamixel_LED(app, 1);
268         Dynamixel_Set_Goal_Position(app,
269         app.Start_Position);
270         pause(app.t);
271         Dynamixel_Torque(app, 0);
272         Dynamixel_LED(app, 0);
273         app.Present_Position =
274         Dynamixel_Read_Present_Position(app);
275         end
276         Dynamixel_Torque(app, 1);
277         Dynamixel_LED(app, 1);
278         for i = app.Start_Position:app.Final_Position
279         Dynamixel_Set_Goal_Position(app, i);
280         pause(app.t);
281         %for j = 1:1 %app.Scans.Value
282         Dynamixel_Set_Goal_Position(app, i);
283         data = read(app.MCP3421,4);
284         bin = de2bi(data, 8, 'left-msb');
285         bi2de([bin(1, :) bin(2, :) bin(3, :)],
286         'left-msb');
287         background_raw(i-app.Start_Position+1, k)
288         = bi2de([bin(1,:) bin(2,:) bin(3,:)], 'left-msb'); %j+-
289         (k-1)*app.Scans.Value
290         %end
291         h.Value = ((i-app.Start_Position+1)+
292         (app.Final_Position-app.Start_Position+1)*(k-1))/((app.Final_Position-
293         app.Start_Position+1)*app.Scans.Value);
294         end
295         end
296         h = uiprogressdlg(app.Application, 'Title',
297         'Background Collected',...
298         'Message', 'Background Collected');
299         h.Value = 1;
300         Dynamixel_Torque(app, 0);
301         Dynamixel_LED(app, 0);
302         app.Present_Position =
303         Dynamixel_Read_Present_Position(app);
304         Dynamixel_Torque(app, 1);
305         Dynamixel_LED(app, 1);
306         for i = app.Present_Position:-1:app.Start_Position
307         Dynamixel_Set_Goal_Position(app, i);
308         pause(app.t/10);
309         end
310         Dynamixel_Torque(app, 0);
311         Dynamixel_LED(app, 0);
312         app.background(:, 1) =
313         app.Wavelength_nm(app.Start_Position:app.Final_Position);
314         app.background(:, 2) = mean(background_raw, 2);
315         time = datestr(now, 'yyyy-mm-dd-HH-MM-SS');
316         switch app.Switch_Mode.Value
317         case 'Reflectance'
318         csvwrite(strcat('Background-',time, '_raw(reflectance).csv'), -
319         [app.background(:,1) background_raw]);
320
321         csvwrite(strcat('Background-',time, '(reflectance).csv'), app.background); -
322         case 'Absorbance'

```

```

310 csvwrite(strcat('Background-',time,'_raw(absorbance).csv'),-
[app.background(:,1) background_raw]);
311 csvwrite(strcat('Background-',time,'(absorbance).csv'),app.background);-
312     end
313     Update_Archives(app);
314     close(h);
315     catch
316         close(h);
317         uialert(app.Application,'Scan Error','Error');
318     end
319 end
320
321 % Button pushed function: Collect Sample Button
322 function Collect_Sample_Button_Pushed(app, event)
323     try
324         cd (app.MainDirectory.Value);
325         h = uiprogessdlg(app.Application,'Title','Scanning
Sample...', 'Message','Scanning Sample...', 'Indeterminate', 'on');
326         scan_raw = zeros(app.Final_Position-
app.Start_Position+1,app.Scans.Value);
327         for k = 1:app.Scans.Value
328             h =
uiprogessdlg(app.Application,'Title','Scanning Sample...',...
329             'Message',['Collecting ' num2str(k) ' of '
num2str(app.Scans.Value) ' scans'],...
330             'ShowPercentage', 'on');
331             h.Value = (k-1)/app.Scans.Value;
332             Dynamixel_Torque(app, 0);
333             Dynamixel_LED(app, 0);
334             app.Present_Position = [];
335             app.Present_Position =
Dynamixel_Read_Present_Position(app);
336             Dynamixel_Torque(app, 1);
337             Dynamixel_LED(app, 1);
338             if app.Present_Position > app.Start_Position
339                 for i =
app.Present_Position-1:-1:app.Start_Position
340                     Dynamixel_Set_Goal_Position(app, i);
341                     pause(app.t);
342                 end
343             end
344             if app.Present_Position < app.Start_Position
345                 for i =
app.Present_Position+1:1:app.Start_Position
346                     Dynamixel_Set_Goal_Position(app, i);
347                     pause(app.t);
348                 end
349             end
350             Dynamixel_Torque(app, 0);
351             Dynamixel_LED(app, 0);
352             app.Present_Position =
Dynamixel_Read_Present_Position(app);
353             miss = 0;
354             while(app.Start_Position ~= app.Present_Position
&& miss <= app.Scans.Value^2)
355                 miss = miss + 1;
356                 Dynamixel_Torque(app, 1);
357                 Dynamixel_LED(app, 1);

```

```

358     Dynamixel_Set_Goal_Position(app,
app.Start_Position);
359     pause(app.t);
360     Dynamixel_Torque(app, 0);
361     Dynamixel_LED(app, 0);
362     app.Present_Position =
Dynamixel_Read_Present_Position(app);
363     end
364     Dynamixel_Torque(app, 1);
365     Dynamixel_LED(app, 1);
366     for i = app.Start_Position:app.Final_Position
367         Dynamixel_Set_Goal_Position(app, i);
368         pause(app.t);
369         %for j = 1:1 %app.Scans.Value
370             Dynamixel_Set_Goal_Position(app, i);
371             data = read(app.MCP3421,4);
372             bin = de2bi(data, 8, 'left-msb');
373             bi2de([bin(1,:) bin(2,:) bin(3,:)], 'left-
msb');
374             scan_raw(i-app.Start_Position+1, k) =
bi2de([bin(1,:) bin(2,:) bin(3,:)], 'left-msb'); %j+-
(k-1)*app.Scans.Value
375             %end
376             h.Value = ((i-app.Start_Position+1)+
(app.Final_Position-app.Start_Position+1)*(k-1))/((app.Final_Position-
app.Start_Position+1)*app.Scans.Value);
377         end
378     end
379     h = uiprogressdlg(app.Application, 'Title', 'Sample
Collected', ...
    'Message', 'Sample Collected', ...
    'ShowPercentage', 'on');
382     Dynamixel_Torque(app, 0);
383     Dynamixel_LED(app, 0);
384     app.Present_Position =
Dynamixel_Read_Present_Position(app);
385     Dynamixel_Torque(app, 1);
386     Dynamixel_LED(app, 1);
387     for i = app.Present_Position:-1:app.Start_Position
388         Dynamixel_Set_Goal_Position(app, i);
389         pause(app.t);
390     end
391     Dynamixel_Torque(app, 0);
392     Dynamixel_LED(app, 0);
393     scan(:,1) =
app.Wavelength_nm(app.Start_Position:app.Final_Position);
394     scan(:,2) = mean(scan_raw,2);
395     time = datestr(now, 'yyyy-mm-dd-HH-MM-SS');
396     switch app.Switch_Mode.Value
397     case 'Reflectance'
398         scan(:,2) = ((1-scan(:,2))./app.background(:,
2)).^2)./(2*scan(:,2))./app.background(:,2));
399         sample_id = 0;
400         sample_id = inputdlg('Sample Identification');
401         if sample_id{1} ~= 0
402
403     csvwrite(strcat(sample_id{1}, '_raw(reflectance).csv'), [scan(:,1)
scan_raw]);
404     csvwrite(strcat(sample_id{1}, '(reflectance).csv'), scan);

```

```

404         else
405             csvwrite(strcat('Sample-',time,'_raw(reflectance).csv'), [scan(:,1)
scan_raw]);
406             csvwrite(strcat('Sample-',time,'(reflectance).csv'),scan);
407             end
408             case 'Absorbance'
409                 scan(:,2) = -log(scan(:,2)./app.background(:,
2));
410                 sample_id = 0;
411                 sample_id = inputdlg('Sample Identification');
412                 if sample_id{1} ~= 0
413                     csvwrite(strcat(sample_id{1}, '_raw(absorbance).csv'), [scan(:,1)
scan_raw]);
414                     csvwrite(strcat(sample_id{1}, '(absorbance).csv'),scan);
415                 else
416                     csvwrite(strcat('Sample-',time,'_raw(absorbance).csv'), [scan(:,1)
scan_raw]);
417                     csvwrite(strcat('Sample-',time,'(absorbance).csv'),scan);
418                 end
419                 end
420                 Update_Archives(app);
421                 try
422                     spectra = csvread(app.List_of_Samples.Value{1});
423                     plot(app.Plots, spectra(:,1),spectra(:,2));
424                 end
425                 close(h);
426             catch
427                 close(h);
428                 uialert(app.Application, 'Scan Error', 'Error');
429             end
430         end
431
432         % Value changed function: List_of_Samples
433         function List_of_Samples_Value_Changed(app, event)
434             Update_Archives(app);
435             try
436                 for i=1:length(app.List_of_Samples.Value)
437                     spectra = csvread(app.List_of_Samples.Value{i});
438                     plot(app.Plots, spectra(:,1),spectra(:,2:end));
439                     hold(app.Plots, 'on');
440                 end
441                 legend(app.Plots, app.List_of_Samples.Value);
442                 hold(app.Plots, 'off');
443             end
444         end
445
446         % Button pushed function: DirectoryButton
447         function Change_Directory(app, event)
448             try
449                 app.MainDirectory.Value = uigetdir;
450                 Update_Archives(app);
451             catch
452                 Update_Archives(app);
453             end

```

```

454     end
455 end
456
457 % App initialization and construction
458 methods (Access = private)
459
460     % Create UIFigure and components
461     function createComponents(app)
462
463         % Create Application
464         app.Application = uifigure;
465         app.Application.Color = [1 1 1];
466         app.Application.Position = [300 100 800 500];
467         app.Application.Name = 'Spectroscopi';
468
469         % Create Tabs
470         app.Tabs = uitabgroup(app.Application);
471         app.Tabs.Position = [0 0 800 500];
472
473         % Create Acquisition_Tab
474         app.Acquisition_Tab = uitab(app.Tabs);
475         app.Acquisition_Tab.Title = 'Acquisition';
476
477         % Create ListofSamplesListBoxLabel
478         app.ListofSamplesListBoxLabel =
479         uilabel(app.Acquisition_Tab);
480         app.ListofSamplesListBoxLabel.HorizontalAlignment =
481         'center';
482         app.ListofSamplesListBoxLabel.Position = [36 453 167 23];
483         app.ListofSamplesListBoxLabel.Text = 'List of Samples';
484
485         % Create List_of_Samples
486         app.List_of_Samples = uilistbox(app.Acquisition_Tab);
487         app.List_of_Samples.Items = {};
488         app.List_of_Samples.Multiselect = 'on';
489         app.List_of_Samples.ValueChangedFcn =
490         createCallbackFcn(app, @List_of_Samples_Value_Changed, true);
491         app.List_of_Samples.Position = [1 1 238 453];
492         app.List_of_Samples.Value = {};
493
494         % Create Plots
495         app.Plots = uiaxes(app.Acquisition_Tab);
496         xlabel(app.Plots, 'Wavelength (nm)')
497         ylabel(app.Plots, 'Signal')
498         app.Plots.GridAlpha = 0.15;
499         app.Plots.MinorGridAlpha = 0.25;
500         app.Plots.Box = 'on';
501         app.Plots.XGrid = 'on';
502         app.Plots.YGrid = 'on';
503         app.Plots.Position = [245 1 548 395];
504
505         % Create Collect_Background_Button
506         app.Collect_Background_Button =
507         uibutton(app.Acquisition_Tab, 'push');
508         app.Collect_Background_Button.ButtonPushedFcn =
509         createCallbackFcn(app, @Collect_Background_Button_Pushed, true);
510         app.Collect_Background_Button.IconAlignment = 'center';
511         app.Collect_Background_Button.Tooltip = {'Collect
512         Background'};
513         app.Collect_Background_Button.Position = [711 447 73 22];

```

```

508         app.Collect_Background_Button.Text = 'Background';
509
510         % Create Collect_Sample_Button
511         app.Collect_Sample_Button = uibutton(app.Acquisition_Tab,
'push');
512         app.Collect_Sample_Button.ButtonPushedFcn =
createCallbackFcn(app, @Collect_Sample_Button_Pushed, true);
513         app.Collect_Sample_Button.Tooltip = {'Collect Sample'};
514         app.Collect_Sample_Button.Position = [711 420 73 22];
515         app.Collect_Sample_Button.Text = 'Sample';
516
517         % Create ScansLabel
518         app.ScansLabel = uilabel(app.Acquisition_Tab);
519         app.ScansLabel.HorizontalAlignment = 'center';
520         app.ScansLabel.VerticalAlignment = 'top';
521         app.ScansLabel.Position = [313 420 46 22];
522         app.ScansLabel.Text = 'Scans :';
523
524         % Create Scans
525         app.Scans = uieditfield(app.Acquisition_Tab, 'numeric');
526         app.Scans.Limits = [1 99];
527         app.Scans.ValueDisplayFormat = '%.0f';
528         app.Scans.HorizontalAlignment = 'center';
529         app.Scans.Position = [369 420 94 22];
530         app.Scans.Value = 1;
531
532         % Create WavelengthRangeLabel
533         app.WavelengthRangeLabel = uilabel(app.Acquisition_Tab);
534         app.WavelengthRangeLabel.HorizontalAlignment = 'right';
535         app.WavelengthRangeLabel.Position = [245 447 114 22];
536         app.WavelengthRangeLabel.Text = 'Wavelength Range :';
537
538         % Create Start Wavelength
539         app.Start_Wavelength = uieditfield(app.Acquisition_Tab,
'numeric');
540         app.Start_Wavelength.Limits = [1 Inf];
541         app.Start_Wavelength.HorizontalAlignment = 'center';
542         app.Start_Wavelength.Tooltip = {'Minimum wavelenght in
nanometers'};
543         app.Start_Wavelength.Position = [369 447 42 22];
544         app.Start_Wavelength.Value = 800;
545
546         % Create Label
547         app.Label = uilabel(app.Acquisition_Tab);
548         app.Label.HorizontalAlignment = 'center';
549         app.Label.Position = [411 447 10 22];
550         app.Label.Text = '-';
551
552         % Create Final Wavelength
553         app.Final_Wavelength = uieditfield(app.Acquisition_Tab,
'numeric');
554         app.Final_Wavelength.Limits = [1 Inf];
555         app.Final_Wavelength.HorizontalAlignment = 'center';
556         app.Final_Wavelength.Tooltip = {'Maximum wavelenght in
nanometers'};
557         app.Final_Wavelength.Position = [421 447 42 22];
558         app.Final_Wavelength.Value = 1600;
559
560         % Create Switch_Mode
561         app.Switch_Mode = uiswitch(app.Acquisition_Tab, 'slider');

```

```

562         app.Switch_Mode.Items = {'Reflectance', 'Absorbance'};
563         app.Switch_Mode.Interruptible = 'off';
564         app.Switch_Mode.Position = [366 395 45 20];
565         app.Switch_Mode.Value = 'Absorbance';
566
567         % Create InstrumentalParametersPanel
568         app.InstrumentalParametersPanel =
569         uipanel(app.Acquisition_Tab);
570         app.InstrumentalParametersPanel.Title = 'Instrumental
Parameters :';
571         app.InstrumentalParametersPanel.Position = [506 395 188
74];
572
573         % Create DesignAngleLabel
574         app.DesignAngleLabel =
575         uilabel(app.InstrumentalParametersPanel);
576         app.DesignAngleLabel.HorizontalAlignment = 'center';
577         app.DesignAngleLabel.Tooltip = {'Instrument Design Angle
in Degrees'};
578         app.DesignAngleLabel.Position = [15 31 84 22];
579         app.DesignAngleLabel.Text = 'Design Angle :';
580
581         % Create Angle
582         app.Angle = uieditfield(app.InstrumentalParametersPanel,
'numeric');
583         app.Angle.Limits = [-90 180];
584         app.Angle.ValueDisplayFormat = '%.3f';
585         app.Angle.HorizontalAlignment = 'center';
586         app.Angle.Position = [109 31 66 22];
587         app.Angle.Value = -23.011;
588
589         % Create GroovesmmLabel
590         app.GroovesmmLabel =
591         uilabel(app.InstrumentalParametersPanel);
592         app.GroovesmmLabel.HorizontalAlignment = 'center';
593         app.GroovesmmLabel.Tooltip = {'Reflective Grating Grooves/-
mm '};
594         app.GroovesmmLabel.Position = [15 4 84 22];
595         app.GroovesmmLabel.Text = 'Grooves/mm :';
596
597         % Create Grooves_mm
598         app.Grooves_mm =
599         uieditfield(app.InstrumentalParametersPanel, 'numeric');
600         app.Grooves_mm.Limits = [0 Inf];
601         app.Grooves_mm.HorizontalAlignment = 'center';
602         app.Grooves_mm.Position = [109 4 66 22];
603         app.Grooves_mm.Value = 1200;
604
605         % Create Calibration_Tab
606         app.Calibration_Tab = uitab(app.Tabs);
607         app.Calibration_Tab.Title = 'Calibration';
608
609         % Create UITable
610         app.UITable = uitable(app.Calibration_Tab);
611         app.UITable.ColumnName = {'Sample'; 'y1'; 'y2'; 'y3'};
612         app.UITable.ColumnWidth = {200, 75, 75, 75};
613         app.UITable.RowName = {};
614         app.UITable.ColumnEditable = [true false false false];
615         app.UITable.Position = [1 1 427 475];

```

```

613         % Create UIAxes
614         app.UIAxes = uiaxes(app.Calibration_Tab);
615         title(app.UIAxes, 'Title')
616         xlabel(app.UIAxes, 'X')
617         ylabel(app.UIAxes, 'Y')
618         app.UIAxes.Box = 'on';
619         app.UIAxes.XGrid = 'on';
620         app.UIAxes.YGrid = 'on';
621         app.UIAxes.Position = [435 337 256 131];
622
623         % Create UIAxes_2
624         app.UIAxes_2 = uiaxes(app.Calibration_Tab);
625         title(app.UIAxes_2, 'Title')
626         xlabel(app.UIAxes_2, 'X')
627         ylabel(app.UIAxes_2, 'Y')
628         app.UIAxes_2.Box = 'on';
629         app.UIAxes_2.XGrid = 'on';
630         app.UIAxes_2.YGrid = 'on';
631         app.UIAxes_2.Position = [435 207 256 131];
632
633         % Create UIAxes_3
634         app.UIAxes_3 = uiaxes(app.Calibration_Tab);
635         title(app.UIAxes_3, 'Title')
636         xlabel(app.UIAxes_3, 'X')
637         ylabel(app.UIAxes_3, 'Y')
638         app.UIAxes_3.Box = 'on';
639         app.UIAxes_3.XGrid = 'on';
640         app.UIAxes_3.YGrid = 'on';
641         app.UIAxes_3.Position = [435 77 256 131];
642
643         % Create BuildModelButton
644         app.BuildModelButton = uibutton(app.Calibration_Tab,
'state');
645         app.BuildModelButton.Text = 'Build Model';
646         app.BuildModelButton.Position = [513 28 100 22];
647
648         % Create Prediction_Tab
649         app.Prediction_Tab = uitab(app.Tabs);
650         app.Prediction_Tab.Title = 'Prediction';
651
652         % Create MainDirectory
653         app.MainDirectory = uieditfield(app.Application, 'text');
654         app.MainDirectory.Editable = 'off';
655         app.MainDirectory.HorizontalAlignment = 'center';
656         app.MainDirectory.Tooltip = {'Current Directory'};
657         app.MainDirectory.Position = [317 477 482 22];
658
659         % Create DirectoryButton
660         app.DirectoryButton = uibutton(app.Application, 'push');
661         app.DirectoryButton.ButtonPushedFcn =
createCallbackFcn(app, @Change_Directory, true);
662         app.DirectoryButton.Position = [256 477 61 22];
663         app.DirectoryButton.Text = 'Directory: ';
664     end
665 end
666
667 methods (Access = public)
668
669     % Construct app
670     function app = Spectroscopi

```

```
671
672     % Create and configure components
673     createComponents(app)
674
675     % Register the app with App Designer
676     registerApp(app, app.Application)
677
678     % Execute the startup function
679     runStartupFcn(app, @Startup_Function)
680
681     if nargin == 0
682         clear app
683     end
684 end
685
686 % Code that executes before app deletion
687 function delete(app)
688
689     % Delete UIFigure when app is deleted
690     delete(app.Application)
691 end
692 end
693 end
```