



CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA



Universidade Federal  
de Campina Grande

RODRIGO MEDEIROS GUERCIO



Centro de Engenharia  
Elétrica e Informática

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

SENSORIAMENTO DE ALTAS PRESSÕES BASEADO EM  
ESPECTROSCOPIA



Departamento de  
Engenharia Elétrica



Campina Grande  
2018

RODRIGO MEDEIROS GUERCIO

SENSORIAMENTO DE ALTAS PRESSÕES BASEADO EM ESPECTROCOPIA

*Trabalho de Conclusão de Curso submetido à  
Unidade Acadêmica de Engenharia Elétrica da  
Universidade Federal de Campina Grande  
como parte dos requisitos necessários para a  
obtenção do grau de Bacharel em Ciências no  
Domínio da Engenharia Elétrica.*

Área de Concentração: Processamento de informação

Orientador:

Professor Gutemberg Gonçalves dos Santos Júnior.

Campina Grande  
2018

RODRIGO MEDEIROS GUERCIO

SENSORIAMENTO DE ALTAS PRESSÕES BASEADO EM ESPECTROSCOPIA

*Trabalho de Conclusão de Curso submetido à  
Unidade Acadêmica de Engenharia Elétrica da  
Universidade Federal de Campina Grande  
como parte dos requisitos necessários para a  
obtenção do grau de Bacharel em Ciências no  
Domínio da Engenharia Elétrica.*

Área de Concentração: Processamento da informação

Aprovado em        /        /

**Professor Danilo Freire de Souza Santos, D. Sc.**  
Universidade Federal de Campina Grande  
Avaliador

**Professor Gutemberg Gonçalves dos Santos Júnior, D. Sc.**  
Universidade Federal de Campina Grande  
Orientador, UFCG

Dedico este trabalho à minha linda namorada,  
companheira fiel, dedicada, corajosa e  
exemplar que, como se tudo isso não bastasse,  
escreve minhas dedicatórias.

# AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelas oportunidades que coloca em meus caminhos.

Agradeço aos meus pais, Maria Benalva de Medeiros e Francisco Geraldo Guercio por terem colocado em mim como projeto essencial de suas vidas, dedicando todo amor e atenção necessários para que pudesse me tornar uma pessoa mais humana, empática e guerreira. Toda educação e incentivo que me deram foram essenciais para que eu perseguisse os meus objetivos.

Agradeço à minha namorada, Bruna Larissa Lima Crisostomo, por todo amor, por ter sido o meu maior suporte em uma etapa tão árdua, por nunca ter deixado de acreditar em mim e por nunca me deixar perder a motivação.

Agradeço ao meu líder de projeto Narcizo de Souza Neto, por me permitir o desenvolvimento deste trabalho, bem como à equipe de desenvolvimento tecnológico, em especial Ricardo, Bárbara, Jairo, Marcos, Ulisses, Danusa e Kelin, por todo o suporte e pelos direcionamentos.

Agradeço aos professores e funcionários da UFCG, sobretudo aos do Departamento de Engenharia Elétrica, por terem sido solícitos e prestativos, sempre à disposição para ajudar.

Ao meu orientador Gutemberg Gonçalves Júnior, que desde o 2017 orientou-me no âmbito acadêmico, profissional e pessoal, tornando-se um importante apoio durante o final desde curso.

Agradeço a toda a minha família e aos meus amigos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para que eu chegasse até aqui.

*“O pessimista quando não está certo é surpreendido positivamente.”*

Autor desconhecido.

## RESUMO

Em novembro de 2018, o governo federal do Brasil inaugurou o acelerador de partículas chamado Sirius. A nova fonte de luz síncrotron brasileira é um dos mais avançados laboratórios de estudos moleculares no mundo sendo classificado como um síncrotron de quarta geração. Esse laboratório proporcionará experimentos mais rápidos que o acelerador atual, denominado UVX, de modo a demandar uma nova instrumentação para fornecer suporte a essa evolução. Dessa forma, em um contexto de experimentos realizados com altas pressões sob incidência de raios X, descreve-se neste relatório uma técnica para sensoriamento de altas pressões baseado em espectroscopia. A partir do estudo e da caracterização da luminescência do rubi, além do conhecimento sobre o funcionamento dos equipamentos utilizados no contexto de laboratórios síncrotrons para a aquisição desse espectro luminoso, sugere-se um algoritmo implementado em Python para futuros supervisórios digitais. Por fim, através de uma avaliação do sistema desenvolvido, propõe-se um novo modelo para o processamento do espectro de luminescência do rubi para identificação de pressão.

**Palavras-chave:** Espectroscopia, luminescência, rubi, função lorentziana, síncrotron.

# ABSTRACT

In November 2018, the Government of Brazil inaugurated the particle accelerator called Sirius. The new Brazilian synchrotron light source is one of the most advanced molecular research laboratories in the world. Classified as a fourth-generation synchrotron, this laboratory will provide faster experiments than the current accelerator called UVX. This scenario has demanded an instrumentation able to provide support to this evolution. Thus, inside of experiment scenarios carried out with high pressures under X-ray incidence, a high-pressure spectroscopy-based technique for high pressure sensing is described in this report. From the study and characterization of the ruby luminescence, this report suggests an algorithm implemented in Python for supervisory applications. In addition, the knowledge about the operation of equipment used in synchrotron laboratories to acquire light spectrum of ruby is reported. Finally, through an evaluation of the developed system, a new model for the processing of the ruby luminescence spectrum for pressure identification is proposed.

**Keywords:** Spectroscopy, luminescence, ruby, Lorentzian function, synchronous



# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Pressões encontradas nas camadas internas da Terra .....	15
Figura 2: Exemplo de espectroscopia. ....	17
Figura 3: Representação de um espectrômetro de dispersão. ....	18
Figura 4: <i>Filter-wheel</i> . ....	19
Figura 5: Esquema do interferômetro. ....	19
Figura 6: Transformação de Fourier de um interferograma. ....	20
Figura 7: Visão do interior do espectrômetro. ....	21
Figura 8: Visão geral do EPICS. ....	22
Figura 9: Visão geral das ferramentas de software. ....	23
Figura 10: Bigornas de diamante dentro de uma DAC. ....	24
Figura 11: DAC desenvolvida na XDS. ....	25
Figura 12: Espectrograma do rubi em 0 e 20.5 GPa. ....	26
Figura 13: Visão geral para detecção de pressão. ....	29
Figura 14: Estratégias para localização de picos. ....	32
Figura 15: Espectrograma do rubi sob diferentes intensidades luminosas .....	32
Figura 16: Espectro do rubi sob alta intensidade luminosa .....	33
Figura 17: Conjunto de espectros a temperatura e a pressão ambiente. ....	34
Figura 18: Conjunto de espectrogramas sob pressões diferentes. ....	35
Figura 19: Outros espectros sob diferentes condições de pressão. ....	36
Figura 20: Pico duplo. ....	37
Figura 21: Pico quádruplo. ....	38
Figura 22: Pico acentuado à esquerda. ....	39
Figura 23: (a) Espectro inicial, (b) Sinal transformado em Fourier, (c) Sinal filtrado em Fourier e (d) Espectro final. ....	41

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre métodos sob uma mesma pressão. ....	34
Tabela 2: Comparação entre métodos em vários pontos de pressão.....	36
Tabela 3: Comparação de métodos em casos especiais .....	38

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
XDS	X-Ray Diffraction and Spectroscopy
FHWM	Full width at half maximum
DAC	Diamond Anvil Cell
EPICS	Experimental Physics and Industrial Control System
IOC	Input/Output Controller
SCADA	Supervisory Control and Data Acquisition
LAN	Local Area Network
IHM	Interface Homem Máquina
CCD	Dispositivo de carga acoplada
PyEPICS	Python Epics Channel Access
Py4Syn	Python for synchrotron

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\lambda$	Comprimento de onda
$R_1$	Curva mais à esquerda do espectrograma de luminescência do rubi
$R_2$	Curva mais à direita do espectrograma de luminescência do rubi
$T$	Temperatura instantânea
$\lambda_0$	Comprimento de onda para pressão zero GPa
$x_0$	Valor central da função lorentziana
$\Gamma$	Largura de banda de uma função lorentziana

# SUMÁRIO

1	Introdução.....	14
1.1	Objetivos.....	14
1.2	Motivação.....	15
2	Fundamentação teórica.....	17
2.1	Espectroscopia.....	17
2.1.1	Instrumentação.....	18
2.1.2	Materiais utilizados.....	20
2.2	Aplicação e monitoramento de altas pressões.....	24
2.2.1	Instrumentação.....	24
2.2.2	Caracterização do mineral rubi.....	25
2.2.3	Efeito da temperatura no espectro do rubi.....	27
3	Sistema proposto.....	29
3.1	Visão geral do sistema proposto.....	29
3.2	Tratamento de dados.....	30
3.3	Implementação do modelo proposto.....	31
3.3.1	Algoritmos.....	31
3.3.2	Experimentos.....	32
4	Discussão.....	40
4.1	Trabalhos futuros.....	40
5	Conclusão.....	42
	Referências.....	43

# 1 INTRODUÇÃO

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas-SP, possui uma estrutura para a realização de diversos experimentos para análise microscópica da matéria a partir de uma fonte de luz síncrotron denominada UVX (UVX, s.d.). Dentre esses experimentos, há a difração de raios X em materiais sob altas pressões, com a qual se objetiva verificar o comportamento das estruturas cristalinas em função da pressão.

Para se atingir tal condição de altas pressões, uma das técnicas mais empregadas utiliza células de bigorna de diamante (DAC, do inglês *Diamond anvil cell*). Nessa célula uma amostra de material é inserida entre as duas bigornas de diamante com extremidades de área de contato na ordem de micrometros quadrados. A finalidade dessa configuração é reduzir a intensidade das forças aplicadas nos diamantes para alcançar pressões em torno de 80 GPa (GRANADO *et al.*, 2018).

Nesses sistemas, a aquisição de dados de pressão baseia-se na identificação de parâmetros do espectrograma do mineral rubi inserido no mesmo meio em que a amostra do material de estudo se encontra. Sob a incidência de um laser, a luminescência do rubi possui regiões com intensidades diferentes conforme a variação de pressão aplicada sob esse minério (SILVEIRA *et al.*, 2005). Assim, em virtude desse comportamento, é possível determinar o valor de pressão na DAC a partir da análise desse espectro.

Visto o cenário supracitado, descreve-se neste relatório o modelo por trás da técnica de altas pressões baseadas em espectroscopia. Além disso, expõe-se uma estratégia de cálculo de pressão automático para futuros sistemas de monitoramento de pressão em tempo real.

## 1.1 OBJETIVOS

Este trabalho de conclusão de curso consiste na exposição de uma técnica de aquisição de pressão adotada no LNLS. Baseando-se na instrumentação presente na linha de luz XDS (*X-Ray Diffraction and Spectroscopy*), tem-se como objetivo relatar e descrever os seguintes tópicos de conhecimento:

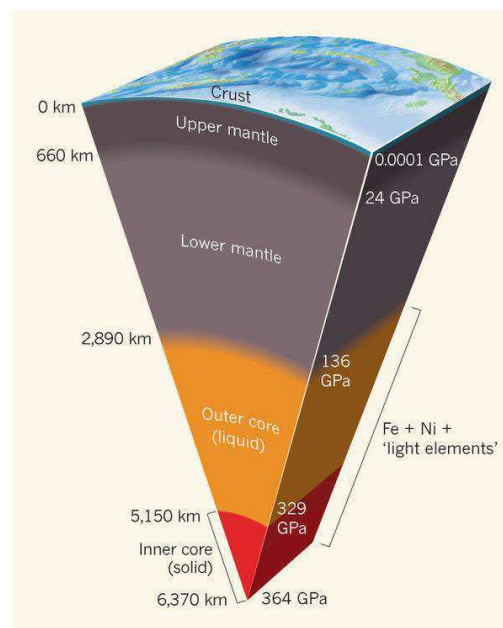
- Funcionamento de espectrômetros;
- Caracterização da luminescência do mineral rubi em função da pressão e temperatura;
- Técnicas de identificação de parâmetros para determinação da pressão;

Objetiva-se também criar uma estrutura de programação computacional para determinação da pressão em tempo real baseada na técnica supracitada. Por fim, almeja-se sugerir um novo modelo para determinação de pressão a partir da análise do espectrograma do rubi.

## 1.2 MOTIVAÇÃO

Em novembro de 2018, o governo federal do Brasil inaugurou o acelerador de partículas chamado Sirius. A nova fonte de luz síncrotron brasileira é um dos mais avançados laboratórios de estudo moleculares no mundo sendo classificado como um síncrotron de quarta geração. Essa estrutura irá abrigar estações de linhas de luz para realização de diversos experimentos com a radiação providente dessa fonte. Por exemplo, o estudo de propriedades dos materiais sob condições de pressão semelhantes aos encontrados no manto e no núcleo da Terra como ilustrado na Figura 1.

Figura 1: Pressões encontradas nas camadas internas da Terra



Fonte: (PRATT, 2016)

Nesse contexto, sabendo da transição de uso entre os aceleradores UVX e Sirius, a instrumentação por trás das linhas de luz precisa evoluir conforme a capacidade produtiva de experimentos fornecida pelo Sirius. Particularmente para esse caso, o tempo na realização de experimentos poderá ter uma redução de até 1000 vezes (dos atuais dez minutos, por exemplo, para menos de um segundo). Dessa forma, descreve-se neste relatório um método para auxiliar nos experimentos com pressão.



## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

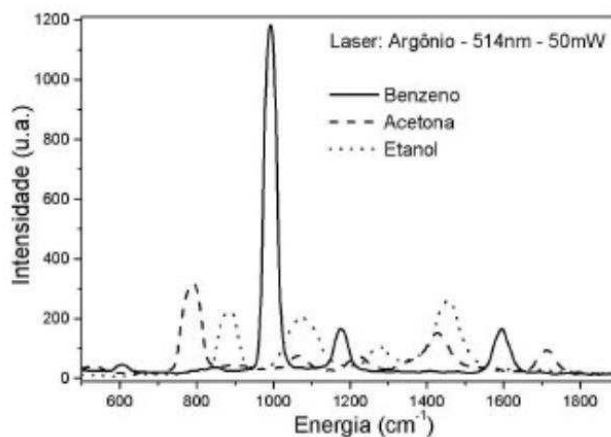
Nesta seção, os princípios técnicos de dispositivos presentes na técnica de altas pressões em laboratório síncrotrons são descritos. Além disso, a caracterização do rubi voltada para esse cenário é também explicada de forma a fornecer suporte a compreensão das técnicas de extração de parâmetros para o cálculo de pressão.

### 2.1 ESPECTROSCOPIA

A espectroscopia é uma técnica experimental que consiste da exposição da matéria a uma fonte de energia e, posteriormente, verificar a resposta com função do espectro de luz. O experimento baseia-se na análise da transmissão, da absorção ou da reflexão de energia incidente no material (GRAYBEAL *et al.*, n.d). Por meio dessa técnica, é possível desenvolver e constatar teorias em diversos âmbitos da ciência, tais como mecânica quântica e sensoriamento de imagens de ressonância magnética (GRAYBEAL *et al.*, n.d).

Na técnica de espectroscopia, o comportamento do material pode ser interpretado através de uma construção gráfica denominada espectrograma. Para fontes de energia eletromagnética, o espectrograma pode ser representado pela intensidade acumulada de uma grandeza de energia em função do respectivo número ou comprimento de onda, por exemplo. Ilustra-se um exemplo de espectrograma no gráfico da Figura 2.

Figura 2: Exemplo de espectroscopia.



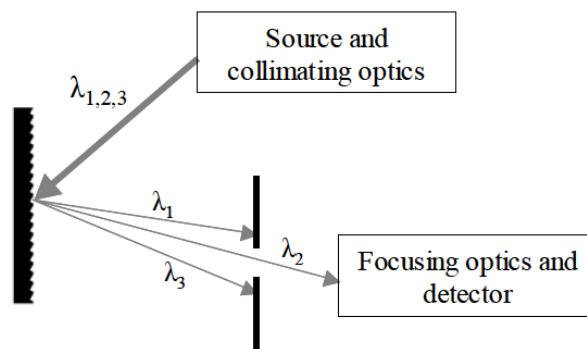
Fonte: (ASSIRATI, *et al.*, 2012).

### 2.1.1 INSTRUMENTAÇÃO

Os espectrômetros são equipamentos capazes de separar componentes espectrais de radiação eletromagnética. Esses instrumentos são compostos basicamente por uma instrumentação ótica projetada para filtrar e orientar feixes luminosos até um detector de raios eletromagnéticos. Tais dispositivos podem ser agrupados de acordo com três principais técnicas de dissociação de ondas eletromagnéticas: dispersão, filtros e transformada de Fourier.

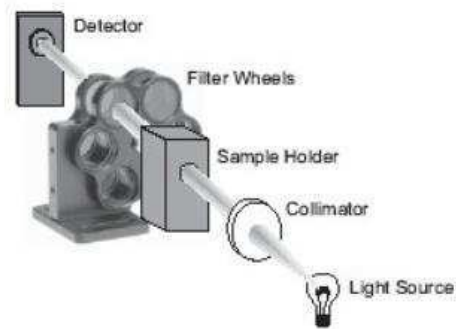
Espectrômetros de dispersão fornecem um espectro separando a radiação de entrada em determinados componentes de frequência. Em geral, esses dispositivos possuem prismas e grades para realizar a dispersão de espectro. Na Figura 3 é ilustrado um tipo de espectrômetro denominado monocromador que permite a seleção de uma única faixa espectral.

Figura 3: Representação de um espectrômetro de dispersão.



Fonte: (SAPTARI, 2003).

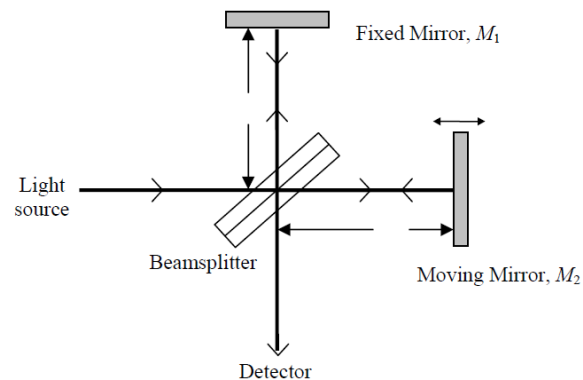
Os espectrômetros baseados em filtros são caracterizados por possuírem filtros de absorção ou interferência para transmitir uma faixa selecionada de comprimento de onda. Um exemplo de configuração desse tipo de filtro é o *filter-wheel*, o qual possui um objeto móvel com filtros diferentes para selecionar o espectro conforme o intervalo desejado. Tal estrutura é ilustrado na Figura 4.

Figura 4: *Filter-wheel*.

Fonte: (SPECTRAL PRODUCTS, s.d).

Os espectrômetros baseados na transformada de Fourier possuem o interferômetro como principal dispositivo para o tratamento do espectro, como é apresentado na Figura 5.

Figura 5: Esquema do interferômetro.



Fonte: (SAPTARI, 2003).

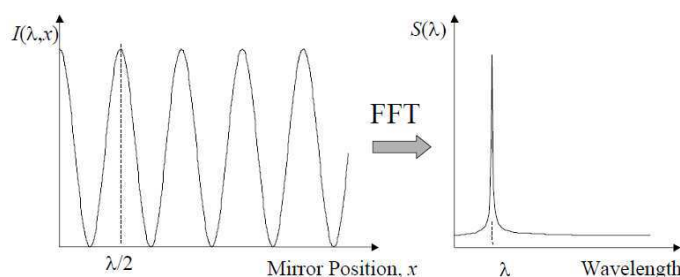
O interferômetro consiste em um separador de feixe e dois espelhos planos dispostos de forma perpendicular entre si. Inicialmente, o seu funcionamento baseia-se no direcionamento do feixe de entrada para os dois espelhos através da reflexão e da refração do espectro quando em contato com o separador de feixe. Posteriormente, os feixes refletidos e transmitidos pelo separador de feixe são então refletidos nos espelhos ortogonais de forma a terem interação novamente com o divisor de feixe e, por fim, serem direcionados ao fotodetector.

Na Figura 5, um dos espelhos perpendiculares possui movimentação enquanto o outro é fixo. Tal configuração permite ter diferentes distâncias relativas entre os espelhos e o separador de feixes, de forma a levar um dos feixes a ter um deslocamento maior que

o outro. Caso essas distâncias relativas sejam iguais, os feixes recombinados na região do fotosensor possuem interferência construtiva por estarem em fase. No entanto, se o deslocamento for diferente, atrasos de fases entre os feixes separados são inseridos no sistema. Por exemplo, em uma diferença de trajetória igual a metade do comprimento de onda de algum componente do feixe, a interferência entre essas componentes na região do fotodetector é destrutiva, pois há sobreposição de valores simetricamente opostos.

O deslocamento do espelho móvel causa alterações de intensidades em componentes de luz na região de confluência dos espectros como supracitado. Para uma movimentação com velocidade vetorial constante, a variação de intensidade do espectro absorvida pelos sensores possui um comportamento senoidal (SAPTARI, 2003). Tal fenômeno é representado através de um gráfico da absorção de luz para cada posição do espelho denominado interferograma. A partir desse dado, utiliza-se um método matemático chamado de transformada de Fourier para gerar um espectrograma (intensidade de luz capturada para cada comprimento de onda). Em virtude de exemplificar tal método, apresenta-se na Figura 6 um sinal transformado por essa técnica.

Figura 6: Transformação de Fourier de um interferograma



Fonte: (SAPTARI, 2003).

### 2.1.2 MATERIAIS UTILIZADOS

Para este projeto de conclusão de curso, os materiais utilizados foram os equipamentos disponíveis no LNLS. Os instrumentos de hardware e de software que serão descritos nesta seção foram selecionados de acordo as especificações e padronizações já existentes na linha XDS e nos grupos de apoio a instrumentação de linha.

#### 2.1.2.1 O ESPECTRÔMETRO

O espectrômetro adotado na linha de luz XDS é do fabricante OceanOptics modelo H2000+. Esse equipamento é caracterizado como modular por incluir um

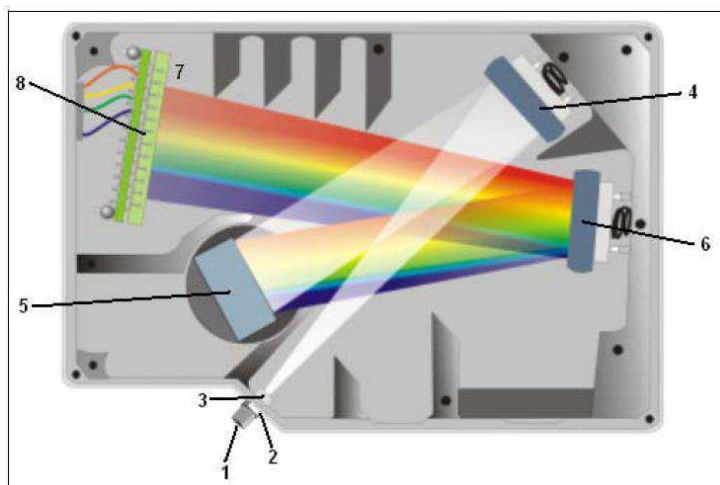
dispositivo de carga acoplada (CCD), modelo Sony ILX511B, em sua eletrônica. O CCD consiste em um circuito matricial com capacitores acoplados de formar a armazenar carga elétrica conforme o tipo de energia luminosa incidente. Dessa forma, através do sensoriamento de regiões do CCD, é possível realizar a conversão analógica para digital e fornecer o espectrograma para o mundo externo.

O espectrômetro HR2000+ possui interfaces de comunicação RS-232 e USB para interação com outros sistemas computadorizados. Através de comandos, é possível alterar o tempo de exposição ao feixe luminoso do CCD ou até mesmo mudar o modo de aquisição sequencial do sensor, por exemplo. Além disso, o conversor analógico/digital possui uma resolução de 14 bits, o que contribui para uma FWHM (largura à meia altura, do inglês *full width at half maximum*) entre 0.035 e 6.8nm dependendo da configuração adotada.

O espectrômetro utilizado na XDS foi customizado para fornecer uma FWHM de 1.8nm e um intervalo espectral entre 680 e 768nm. Tais especificações foram estabelecidas para atender a região de operação que será descrita na seção 2.2.

Objetivando-se descrever o funcionamento do espectrômetro supracitado, ilustra-se na Figura 7 os componentes do espectrômetro H2000+.

Figura 7: Visão do interior do espectrômetro.



Fonte: (OCEAN OPTICS, 2010).

Na Figura 6, o conector SMA é referenciado como item 1, enquanto a fenda, responsável pelo controle da quantidade de luz que entra no sistema, é referenciada como item 2. O item 3 é composto por filtros que atenuam componentes de radiação óptica não desejadas e transmitem regiões espectrais de interesse. Já os itens 4 e 5 são os dispositivos

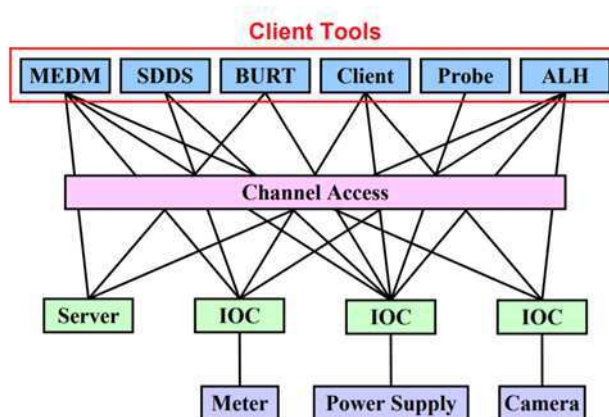
óticos responsáveis pela colimação e pela difração do feixe, respectivamente. Esse feixe difratado é direcionado para o fotodetector (item 8) por meio da sua reflexão nas lentes de focos (item 6). Por fim, é possível inserir itens óticos conectados a CCD com o objetivo de reduzir ruídos.

Em função de customizar o espectrômetro, grades são projetadas no item 5 de formar a prover o intervalo e a resolução especificados de comprimento de onda. Além disso, elementos de focalização são acoplados ao fotodetector de modo que a reduzir efeitos de luz difusa.

### 2.1.2.2 SOFTWARE

No âmbito dos grandes laboratórios científicos do mundo, há uma ferramenta computacional *open-source* denominada EPICS (*Experimental Physics and Industrial Control System*). Tal recurso é um conjunto de bibliotecas e de aplicações que proporcionam o desenvolvimento de um sistema SCADA (Sistemas de Supervisão e Aquisição de Dados). Ilustra-se na Figura 8, uma visão geral do EPICS.

Figura 8: Visão geral do EPICS.



Fonte: (KRAIMER *et al.*, 2018).

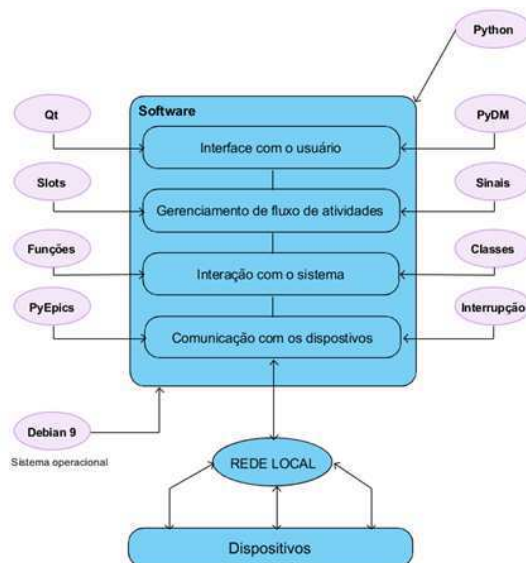
O EPICS baseia-se em modelos de comunicação, tais como *Client/Server* e *Publish/Subscribe*, em protocolos de comunicação, como, por exemplo, o *Channel Access*, e em interfaces de encapsulamento de dados denominadas IOCs (*Input/Output Controller*) para fornecer um sistema distribuído em uma rede local (LAN) (KRAIMER *et al.*, 2018). Se um equipamento possui alguma interface de comunicação, é desenvolvido um módulo IOC que encapsula as variáveis de entrada e de saída desse equipamento e as disponibiliza na rede local. Essa rede de computadores está organizada

de forma a permitir vários fluxos de dados em um mesmo canal de transmissão. Assim, é possível acessar e controlar as funcionalidades dos equipamentos através de envios de comandos para os módulos IOCs localizados na rede. O controle de funcionalidades pode ser realizado por diversas IHMs (Interface Homem Máquina), sem causar conflitos de comunicação.

Dentro desse contexto, algumas novas ferramentas surgiram para auxiliar o desenvolvimento de softwares compatíveis com o EPICS, como, por exemplo, o PyEpics (*Python Epics Channel Access*) e o Py4Syn (*Python for synchrotrons*) (Slepicka *et al.*, 2015). O PyEpics é uma biblioteca em Python que abstrai o protocolo *Channel Access* do EPICS a partir de funções, métodos e classes, de forma a possibilitar o controle e a supervisão dos dados de equipamentos disponíveis na rede (Newville, 2016). O Py4Syn, por sua vez, fornece um modelo orientado a objetos para representar equipamentos presentes em síncrotrons no mundo.

Por fim, a framework padrão para desenvolvimento de interfaces gráficas para interação com o usuário é o Qt. Esta framework é escrita em C++ e possui a versão PyQt para elaboração de interfaces gráficas em Python. Além disso, essa versão suporta o desenvolvimento de plugins e ícones que encapsulam o protocolo *Channel Access*. Por exemplo, o PyDM (Python Display Manager), que possui objetos gráficos já projetados para expor dados de acordo com as especificações do equipamento identificado. Uma breve arquitetura de software com as ferramentas descritas pode ser observada na Figura 9.

Figura 9: Visão geral das ferramentas de software.



Fonte: Autoria própria, 2018.

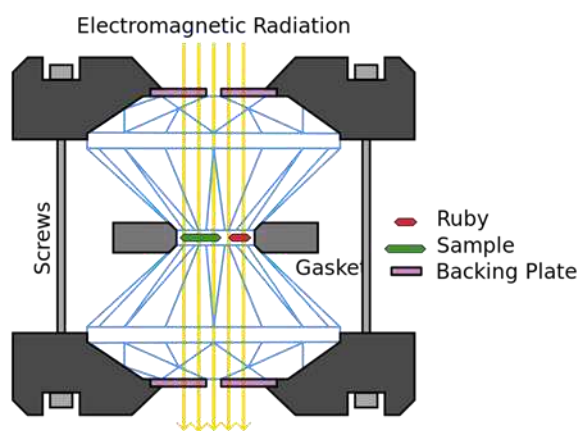
## 2.2 APLICAÇÃO E MONITORAMENTO DE ALTAS PRESSÕES

Nesta seção será exposto o modelo matemático para aferição de pressão baseada na luminescência do mineral Rubi.

### 2.2.1 INSTRUMENTAÇÃO

A linha XDS possui uma instrumentação para aplicar altas pressões em materiais. Essa instrumentação baseia-se na inserção de micro amostras entre duas bigornas de diamante com áreas de contato em torno de  $350\ \mu\text{m} \times 350\ \mu\text{m}$  (Lima *et al.*, 2016). Sobre esses diamantes são aplicadas forças em sentidos opostos, de tal forma a pressioná-los um contra o outro e, conseqüentemente, submeter uma pressão às amostras. Tal fenômeno ocorre dentro de uma célula denominada DAC (Diamond Anvil Cell). Na Figura 10 são ilustradas duas bigornas de diamantes dentro de uma DAC.

Figura 10: Bigornas de diamante dentro de uma DAC.

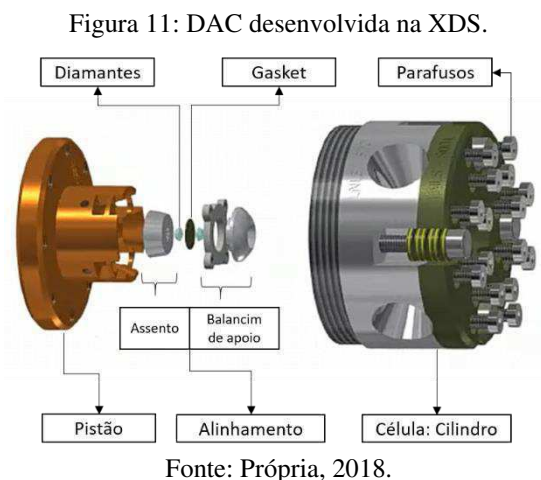


Fonte: (Wikipédia, 2018).

A DAC desenvolvida na XDS, além de ser um atuador de pressão, foi também projetada para receber radiação síncrotron e para suportar grandes variações de temperatura. Manufaturada de aço inox, a DAC consiste de um pistão e um de compartimento cilíndrico que são acoplados por meio do uso de parafusos. No interior da DAC, encontra-se as bigornas de diamantes apoiadas por placas de carbeto de tungstênio e separadas por um componente composto de rênio, por exemplo, denominado de *Gasket*. O *Gasket* é um envoltório do meio de pressão em que a amostra se encontra. Sob tal



configuração, alcança-se atualmente valores de até 80 GPa na XDS (NETO e dos REIS, 2017). Essa DAC é ilustrada na Figura 11.



A fim de se verificar a pressão presente na amostra, o mineral rubi é inserido juntamente com a amostra de estudo na célula de pressão. Esse mineral, sob a incidência de uma fonte luminosa, possui um comportamento espectral que se modifica com a variação de pressão (CHIJOKE *et al.*, 2005). A partir de uma caracterização desse fenômeno, é possível determinar a pressão presente na amostra em foco.

### 2.2.2 CARACTERIZAÇÃO DO MINERAL RUBI

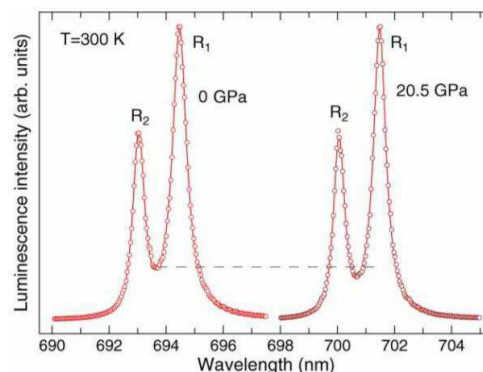
No contexto de laboratórios de luz síncrotron, há duas principais técnicas para aquisição de pressão (CHIJOKE *et al.*, 2005). A primeira refere-se ao deslocamento do sinal de fluorescência do rubi no eixo horizontal do espectrograma em função da variação de pressão. Já o segundo método consiste na difração de raios X de um metal com comportamento volumétrico conhecido frente a uma modificação de pressão.

Dentre os métodos supracitados, a utilização do rubi destaca-se por requerer uma instrumentação mais simples comparada ao outro método (CHIJOKE *et al.*, 2005). Enquanto o método do rubi requer uma fonte de luz visível e um espectrômetro modular, o outro método precisa de equipamentos de raios X para realizar a difração do metal. Além disso, nas condições atuais de luz síncrotron brasileira, a aquisição do espectrograma do rubi é realizada de forma mais rápida quando comparada à outra técnica. Este fator é favorável para o desenvolvimento de sistemas em tempo real que demandam produtividade temporal.

### 2.3.2.1 MODELO PARA DETERMINAÇÃO DE PRESSÃO

O modelo proposto por Forman e outros (1972) para medição de pressão em DACs fundamenta-se no uso da técnica de espectroscopia do rubi. O rubi ( $\text{Cr}^{3+}$  dopado com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é inserido no interior da DAC sob um meio com hidrogênio, hélio ou neônio, por exemplo, com o objetivo de obter um sistema hidrostático de pressão. Por meio de uma excitação luminosa de espectro azul ou verde, o rubi emite um espectro luminescente caracterizado pela presença de dois picos de formato lorentzianos. Esse fenômeno sob variações de pressão foi caracterizado por Piermarini e outros (1975). O resultado desse estudo caracterizou a relação entre o deslocamento dessas curvas, presentes na região de radiação vermelha no espectrograma do rubi, e a pressão presente na DAC. Ilustra-se esse comportamento na Figura 12 em que dois espectros de rubi nas pressões ambiente e 20.5 GPa são exibidos

Figura 12: Espectrograma do rubi em 0 e 20.5 GPa.



Fonte: (SYASSEN, 2008).

A caracterização do mineral rubi adotada na linha XDS é baseada em um artigo produzido por Chijioke e outros (2005) na Universidade de Harvard nos Estados Unidos. A partir dos dados fornecidos por Dewaele e outros (2004) e por Zha e outros (2000), além dos seus próprios dados e referências científicas, tais como em Piermarini e outros (1975) e Forman e outros (1972), Chijioke e outros (2005) baseou a calibração do rubi no modelo matemático descrito em (1).

$$P = \frac{A}{B} [(\lambda/\lambda_0)^B - 1] (\text{GPa}), \quad (1)$$

em que  $\lambda_0$  e  $\lambda$  representam o valor de comprimento de onda correspondente ao pico de umas das duas curvas  $R$  (ver Figura 12) sob condições de pressão zero e de pressão instantânea, respectivamente.

Chijioke e outros utilizou o método de mínimos quadrados não lineares para otimização de parâmetros da expressão supracitada. Os valores encontrados de A e B foram, respectivamente,  $1876 \pm 6.7$  e  $10.71 \pm 0.14$  para qualquer uma das duas curvas  $R$  localizada no espectro. Apesar de possíveis fatores de erro, tais como pressão térmica e força de cisalhamento do material sob pressão, esse modelo possui uma precisão em torno de 3% para pressões até 100 GPa (CHIJOKE *et al.*, 2005).

Além disso, essa técnica ainda possibilita a avaliação do meio de pressão quanto ao seu comportamento hidrostático. Em um cenário hidrostático, o espaçamento entre os picos das curvas  $R_1$  e  $R_2$  permanece constante (Chijioke *et al.*, 2005). Ou seja, há um gradiente de pressão nulo indicando uma uniformidade de pressão no meio. Um outro modo de obter essa métrica é através da distribuição de grãos de rubi em diferentes regiões no meio. Feito isso, realiza-se a medição da pressão em cada ponto para obter o gradiente de pressão.

### 2.2.3 EFEITO DA TEMPERATURA NO ESPECTRO DO RUBI

O espectro luminoso do rubi depende da temperatura do meio em que esse mineral está inserido (RAGAN *et al.*, 1992). O ambiente pode sofrer variações de temperatura conforme o objetivo do experimento e, conseqüentemente, alterar a temperatura do rubi. Por essa razão, torna-se necessário a inclusão dessa variável na caracterização do espectro do rubi para obtenção de pressão.

McCumber (1963) apresentou um modelo teórico para descrever o comportamento entre o espectro do rubi e a temperatura do meio. Esse modelo consiste no nível de energia esperado quando uma excitação interage com a rede de átomos e, conseqüentemente, desordena suas estruturas de equilíbrio. Fundado nesse princípio, relacionou-se o deslocamento horizontal do espectrograma do rubi com a temperatura instantânea no meio de pressão, como pode-se observar em (2).

$$R_i(T) - R_i(0) = \alpha \left( \frac{T}{T_d} \right)^4 \int_0^{T/T_d} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (2)$$

em que  $\alpha$  é a constante de acoplamento elétron-fônon,  $T_d$  é a temperatura de Debye e  $T$  é a temperatura instantânea de operação (RAGAN *et al.*, 1992).

Com base na localização dos picos das curvas  $R_1$  e  $R_2$  em função da orientação do cristal e da temperatura, determinou-se modelos que descrevessem tal comportamento

para uma região de temperatura entre 15K e 300K (Ragan et al., 1992). Por meio de ajustes de curvas em espectrogramas coletados, estabeleceu-se a função de acordo com (3).

$$R_1(T) = 14423 + 4,49 \times 10^{-2}T - 4,81 \times 10^{-4}T^2 + 3,71 \times 10^{-7}T^3 \text{ cm}^{-1}, \quad (3)$$

em que  $T$  é a temperatura instantânea do sistema e  $R_1$  é o comprimento de onda do pico da curva  $R_1$  do espectro ajustado em função da temperatura.

Já para a curva  $R_2$ , o modelo de ajuste de comprimento de onda é representado na equação (4).

$$R_2(T) = 14452 + 3,00 \times 10^{-2}T - 3,88 \times 10^{-4}T^2 + 2,55 \times 10^{-7}T^3 [\text{cm}^{-1}], \quad (4)$$

em que  $T$  é a temperatura instantânea do sistema e  $R_2$  é o comprimento de onda do pico da curva  $R_2$  do espectro ajustado em função da temperatura.

Ambos modelos possuem o coeficiente de determinação  $R^2$  maior ou igual a 0.990 indicando a boa qualidade do modelo.

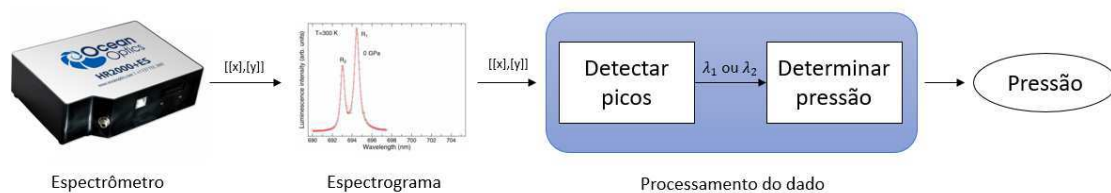
### 3 SISTEMA PROPOSTO

Em virtude da linha XDS possuir uma demanda por automação de experimentos e por um acompanhamento em tempo real das variáveis de ambiente, tais como pressão e temperatura, apresenta-se nesta seção meios de realizar a detecção automática de pressão através do desenvolvimento de algoritmos.

#### 3.1 VISÃO GERAL DO SISTEMA PROPOSTO

A partir dos modelos descritos na seção anterior e do espectrômetro utilizado na linha XDS, apresenta-se na Figura 13 uma visão geral do fluxo proposto.

Figura 13: Visão geral para detecção de pressão.



Fonte: Própria, 2018.

Em virtude de o tempo de aquisição do sinal pelo espectrômetro variar entre 10 milissegundos e 65 segundos (OCEAN OPTICS, 2010), deve-se ter uma aplicação capaz de processar e exibir o dado em um tempo inferior que o menor tempo de aquisição do espectrômetro. Ou seja, abaixo de 10 milissegundos.

O algoritmo proposto para a determinação de pressão em tempo real consiste de duas macros etapas. A primeira refere-se à detecção e localização de picos de uma das curvas ( $R_1$  ou  $R_2$ ) conforme o espectrograma esperado da luminescência do rubi. Já na outra etapa, os modelos expostos na seção anterior são utilizados para o cálculo de pressão por meio dos valores de comprimento de onda encontrados na primeira etapa. Além disso, a temperatura instantânea também é adquirida em tempo real. No entanto, nos experimentos realizados na XDS, tal variável, além de possuir transições térmicas lentas, deve permanecer constante durante as variações de pressão, de forma que pequenas oscilações de temperatura sejam desprezadas.

## 3.2 TRATAMENTO DE DADOS

O espectrograma da luminescência do rubi pode sofrer distorções por influência do meio externo, como por exemplo alguma fonte luminosa de espectro vermelho. Além disso, é possível haver deformidades na aquisição do espectro, tal como a existência de pixels danificados na CCD de modo a haver uma contribuição inverídica ao espectro. Por essas razões, torna-se fundamental o estudo e o tratamento de dados para identificar os parâmetros necessários para o cálculo de pressão.

Dado a situação supracitada, sabe-se que distribuições estatísticas são utilizadas para descrever um conjunto de dados por meio de funções características. A partir do grau de simetria, dos limites superiores e/ou inferiores, do tipo de dado (discreto ou contínuo) e, por fim, da reprodutibilidade de formato para diferentes espaços amostrais, pode-se determinar um modelo para melhor classificar uma coleção de dados.

Conforme a identificação do conjunto de dados, é possível modelar o comportamento a partir do ajuste de curvas. Em geral, a regressão linear e a regressão polinomial são métodos bastante utilizados e mais explorados pelos softwares de ajustes de curvas. No entanto, tais técnicas são sensíveis aos pontos atípicos causados por alguma incerteza experimental ou por alguma fonte de ruído não esperada (HOGG *et. al*, 2010).

Nesse contexto, há três formas de mitigar essa sensibilidade. A primeira técnica baseia-se, se possível, na remoção objetiva dos pontos de ruído no sinal discreto adquirido para, posteriormente, realizar-se um novo ajuste. O segundo método fundamenta-se na caracterização dos dados através de uma função densidade de probabilidade, resultando na representação de uma distribuição de probabilidade (HOGG *et. al*, 2010). Por último, o outro método consiste no projeto de filtros digitais de dados que, mediante a convolução com sinais de entrada, atenuam componentes ou regiões de frequência.

Neste trabalho, a partir do estudo do comportamento da luminescência do rubi sob alterações de pressão, mapeou-se alguns algoritmos para identificação de parâmetros necessários para o cálculo de pressão. Dentre tais modelos, utilizou-se o segundo método supracitado para descrever o fenômeno.

### 3.3 IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO PROPOSTO

Em virtude do objetivo de implementar uma rotina de detecção e localização do pico de uma das duas curvas ( $R_1$  ou  $R_2$ ) presentes no espectrograma do rubi, relata-se nessa subseção uma comparação entre diferentes algoritmos para tal propósito.

#### 3.3.1 ALGORITMOS

Conforme exposto na fundamentação teórica deste relatório, o modelo para o cálculo de pressão requer o comprimento de onda respectivo ao pico das curvas características do espectrograma do rubi. Tal modelo aplica-se para qualquer uma das duas regiões,  $R_1$  ou  $R_2$ , uma vez que há uma independência entre elas na determinação de pressão. Além disso, sabe-se que a curva mais à esquerda do espectrograma possui uma intensidade menor quando comparada à outra região de formato lorentziano (FORMAN, 1972).

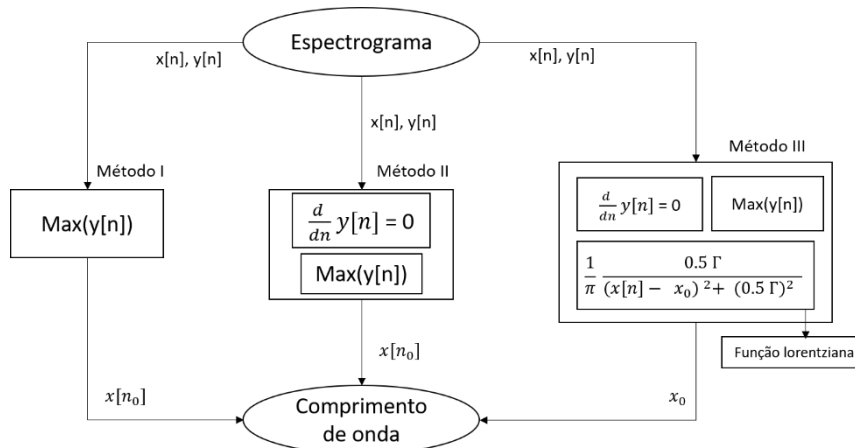
Dessa forma, estratégias para identificação da localização dos picos foram implementadas com objetivo de oferecer um processamento rápido e automático para aplicação desenvolvida por Guercio (2018). Com o objetivo de assegurar um algoritmo robusto durante experimentos com diferentes pressões, três modelos foram analisados em torno dos seus resultados, afim de se desenvolver a melhor técnica para essa aplicação.

Nesse contexto, a primeira estratégia baseia-se na detecção do valor máximo de intensidade do espectrograma com o objetivo de localizar o pico mais acentuado e, posteriormente, encontrar o comprimento de onda indexado a esse valor. Já no segundo método, utiliza-se noções de cálculo diferencial para determinar pontos críticos do espectro com o intuito de identificar pontos de máximo e, conseqüentemente, encontrar o comprimento de onda para tais pontos. Por último, o terceiro método consiste não só da localização de picos com base nos outros dois métodos, mas também da caracterização do espectro por meio do ajuste de parâmetros de curva da função lorentziana representada em (5).

$$L(x[n]) = \frac{1}{\pi} \frac{0.5 \Gamma}{(x[n] - x_0)^2 + (0.5 \Gamma)^2}, \quad (5)$$

em que  $\Gamma$  é a largura de banda da região e  $x_0$  é o valor central da lorentziana teórica. Nesse caso,  $x_0$  representa o comprimento de onda respectivo ao pico da curva lorentziana, enquanto  $x[n]$  simboliza os demais comprimentos de onda. Ilustra-se na Figura 14 um esquema com os três métodos supracitados em que, a partir do espectrograma fornecido, o valor de comprimento de onda do pico do sinal é determinado.

Figura 14: Estratégias para localização de picos.

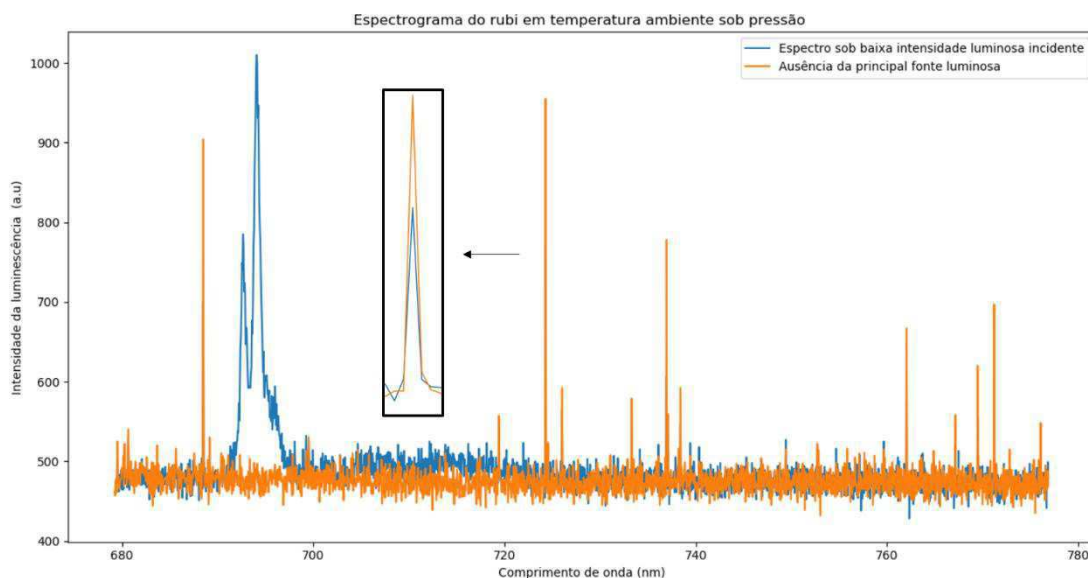


Fonte: Própria, 2018.

### 3.3.2 EXPERIMENTOS

Em razão de exemplificar alguns contextos reais da aplicação, o espectro do rubi sob duas condições, com baixa incidência luminosa e sem a incidência do feixe luminoso principal, é ilustrado na Figura 15.

Figura 15: Espectrograma do rubi sob diferentes intensidades luminosas

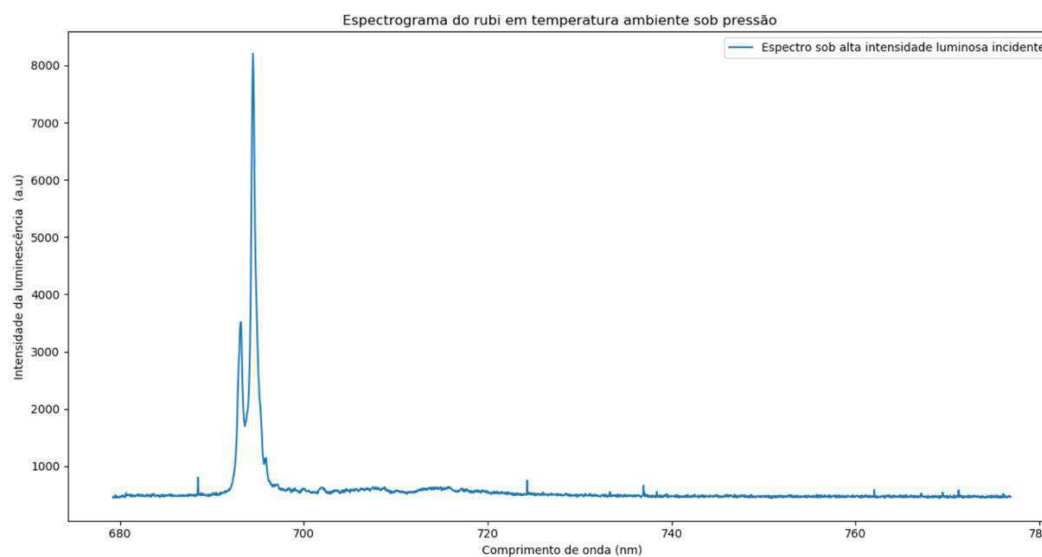


Fonte: Própria, 2018



Na Figura 15, nota-se um valor médio de background em torno 480 contagens de luminescência do espectrômetro H2000+ da *Ocean Optics*. Além disso, observa-se, principalmente, um sinal ruidoso com picos acentuados em comprimentos de onda próximos a 688nm e a 724nm. Tal fenômeno pode inferir alguma informação errônea na análise do espectrograma. Por esse motivo, é indicado ampliar a exposição ou a potência do laser sob o rubi de modo que a relação sinal-ruído (RSR) aumente. Dessa forma, em virtude de ilustrar um sinal menos sensível aos ruídos descritos nesse parágrafo, mostra-se na Figura 16, o espectrograma do rubi em um cenário com incidência maior de feixe luminoso.

Figura 16: Espectro do rubi sob alta intensidade luminosa

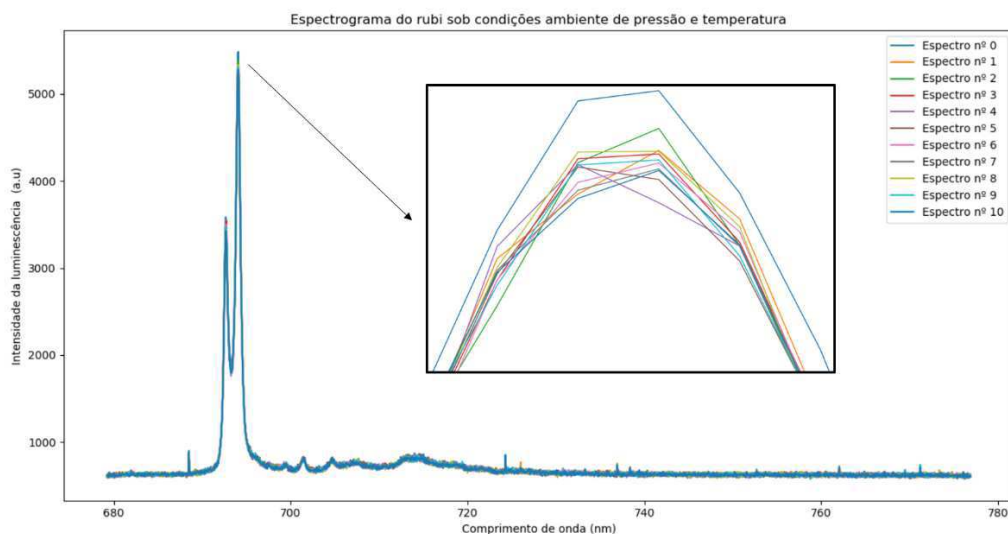


Fonte: Própria, 2018

### 2.3.2.1 PONTO ÚNICO DE PRESSÃO HIDROSTÁTICA

O primeiro cenário de comparação entre métodos foi realizado em um meio hidrostático sob baixa pressão. Devido ao objetivo de verificar o comportamento do sinal em um cenário estático, adquiriu-se onze espectrogramas consecutivamente em tempo real sob pressão e temperatura ambiente. A partir disso, realizou-se a detecção e a localização dos picos por meio dos algoritmos apresentados anteriormente. Por fim, expôs-se os espectros através do gráfico presente na Figura 17 e agrupou-se os respectivos comprimentos de onda do pico à direita de cada espectrograma na Tabela 1.

Figura 17: Conjunto de espectros a temperatura e a pressão ambiente.



Fonte: Própria, 2018.

Tabela 1: Comparação entre métodos sob uma mesma pressão.

	<i>Método I</i>		<i>Método II</i>		<i>Método III</i>	
	nm	GPa	nm	Gpa	nm	GPa
<i>Espectro nº 0</i>	694,08	0,22	694,08	0,22	694,05	0,14
<i>Espectro nº 1</i>	694,08	0,22	694,08	0,22	694,05	0,14
<i>Espectro nº 2</i>	694,08	0,22	694,08	0,22	694,05	0,14
<i>Espectro nº 3</i>	694,08	0,22	694,08	0,22	694,05	0,14
<i>Espectro nº 4</i>	694,02	0,05	694,02	0,05	694,05	0,14
<i>Espectro nº 5</i>	694,08	0,22	694,08	0,22	694,05	0,14
<i>Espectro nº 6</i>	694,08	0,22	694,08	0,22	694,05	0,14
<i>Espectro nº 7</i>	694,08	0,22	694,08	0,22	694,05	0,14
<i>Espectro nº 8</i>	694,08	0,22	694,08	0,22	694,05	0,14
<i>Espectro nº 9</i>	694,08	0,22	694,08	0,22	694,05	0,14
<i>Espectro nº 10</i>	695,08	0,22	695,08	0,22	694,05	0,14
<i>Média</i>	694,07	0,20	694,07	0,20	694,05	0,14
<i>Desvio Padrão</i>	2E-02	5E-02	2E-02	5E-02	1E-13	0E+00

*Observação: Valor de comprimento de onda inicial ( $\lambda_0$ ) utilizado igual a 694.0 nm*

Fonte: Própria, 2018.

A partir da análise da Figura 17, nota-se que o sinal do rubi apresenta pequenas variações de intensidade para uma mesma região de comprimento de onda. Assim, em razão de avaliar esse efeito no cálculo da pressão, examinou-se os valores de comprimento de onda e de pressão determinados pelos métodos presentes na Tabela 1. Observa-se que, para esses espectrogramas coletados, os métodos I e II possuem resultados iguais. No entanto, quando comparados ao método III, tais modelos possuem

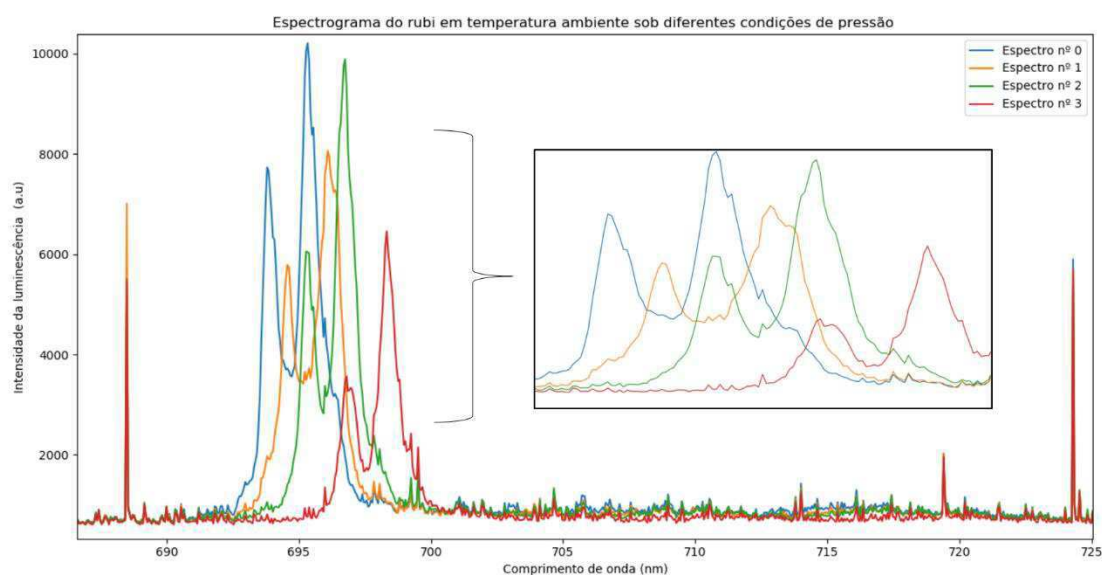
diferenças centesimais em escalas nanométricas de comprimento de onda de forma a resultar em imprecisões de quase 0,1 GPa.

Além das informações supracitadas, o comprimento de onda do quinto espectro detectado pelos modelos I e II destoa dos demais comprimentos identificados na Tabela 1. Tal valor de 694,02 nm resulta em uma diferença de aproximadamente 0.15 GPa quando comparado com os outros valores de pressão calculados por essas mesmas técnicas. Já quando o método III é utilizado para determinar o valor central do pico à direita desse espectro, nota-se que o valor encontrado é o mesmo indicado nas demais situações.

### 2.3.2.2 REGIÕES DE PRESSÃO HIDROSTÁTICA

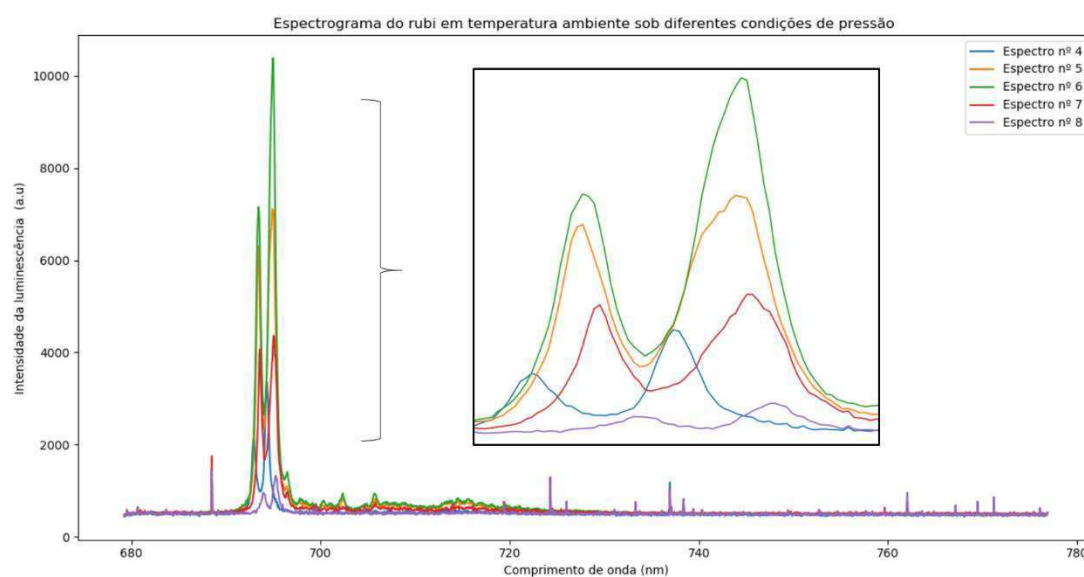
O segundo contexto de comparação entre métodos foi realizado em um meio hidrostático sob diferentes regiões de pressão. Em virtude de observar o comportamento do sinal, adquiriu-se diferentes espectrogramas durante os experimentos realizados na linha XDS conforme mostrados na Figura 18 e na Figura 19.

Figura 18: Conjunto de espectrogramas sob pressões diferentes.



Fonte: Própria, 2018.

Figura 19: Outros espectros sob diferentes condições de pressão.



Fonte: Própria, 2018.

Sabe-se que os valores de intensidade de luminescência variam conforme o tempo de exposição do rubi à fonte luminosa, a potência do laser e a região iluminada do mineral. Além disso, deslocamento espaciais tanto da instrumentação ótica bem como do rubi podem ocorrer e, conseqüentemente, interferir na região de incidência do laser sob o rubi. Por essas razões, o espectrograma do rubi pode assumir diversos valores no seu eixo vertical como ilustrado na Figura 18 e Figura 19.

A partir dos dados ilustrados na Figura 18 e na Figura 19, executou-se os métodos expostos para a detecção e a localização dos picos. Os valores de comprimento de onda identificados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Comparação entre métodos em vários pontos de pressão

	<i>Método I</i>		<i>Método II</i>		<i>Método III</i>		<i>(III) - (I)</i>
	nm	GPa	nm	GPa	nm	GPa	
<i>Espectro nº 0</i>	695,33	3,62	695,33	3,62	695,37	3,73	0,11
<i>Espectro nº 1</i>	696,10	5,75	696,10	5,75	696,2	6,03	0,28
<i>Espectro nº 2</i>	696,76	7,60	696,76	7,60	696,74	7,54	-0,06
<i>Espectro nº 3</i>	698,33	12,05	698,33	12,05	698,37	12,16	0,12
<i>Espectro nº 4</i>	694,29	0,78	694,29	0,78	694,32	0,87	0,08
<i>Espectro nº 5</i>	694,90	2,44	694,90	2,44	694,85	2,31	-0,14
<i>Espectro nº 6</i>	694,95	2,58	694,95	2,58	694,90	2,44	-0,14
<i>Espectro nº 7</i>	695,01	2,75	695,01	2,75	695,03	2,80	0,05
<i>Espectro nº 8</i>	688,50	----	688,50	----	695,26	3,43	----

*Obs.: Valor de comprimento de onda inicial ( $\lambda_0$ ) utilizado igual a 694.0 nm a 300K*

Fonte: Própria, 2018.

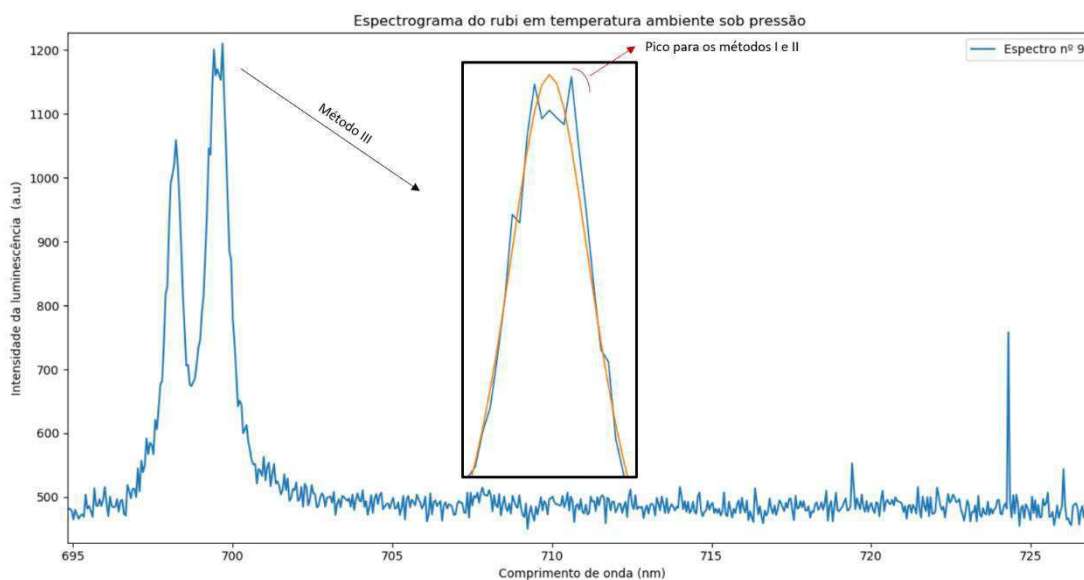
Assim, dado tais regiões do espectrograma e os valores exibidos na Tabela 2, nota-se que novamente os métodos I e II possuem resultados equivalentes. No entanto, quando comparadas ao método III, tais técnicas falham na detecção da região de interesse do espectro de nº8. Os métodos I e II localizam o pico em 688,50nm, que já foi caracterizado anteriormente como ruído. Já o método III consegue identificar o valor central da lorentziana desse espectro.

### 2.3.2.3 CASOS CRÍTICOS

O último conjunto de dados para comparação entre os algoritmos foi adquirido em um meio hidrostático sob pressões acima de 15 GPa. Analogamente ao procedimento realizado nos outros cenários sob pressão ambiente e sob diferentes regiões de pressão, representou-se os dados em gráficos e em tabelas de forma a auxiliar na análise de dados.

O espectro nº 9, ilustrado na Figura 20, apresenta um efeito de pico duplo em sua região lorentziana à direita do espectro. Tal deformação levou a notar que, enquanto os métodos I e II selecionaram o pico apontado pela seta vermelha na Figura 20, o método III utilizou um grupo de amostras para determinar o valor central da região lorentziana.

Figura 20: Pico duplo.

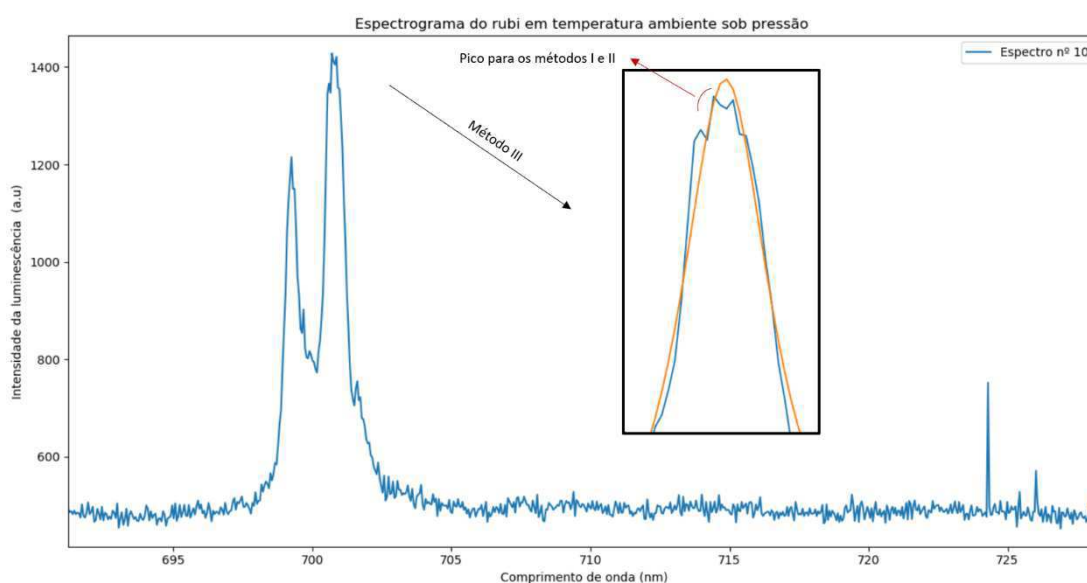


Fonte: Própria, 2018.

Assim, em virtude de representar o método III, plotou-se a curva lorentziana em laranja sob a região de interesse. Tal cenário resultou em uma diferença aproximada de 0.5 GPa como mostrada na Tabela 3.

Ilustra-se na Figura 21 um espectrograma com características semelhantes ao espectro mostrado e detalhado na Figura 20. Nesse cenário, tem-se um pico quádruplo na região lorentziana à direita do espectro de tal forma a criar uma distorção de 0,3 GPa entre os métodos utilizados. Ressalta-se, mais uma vez, o *fitting* realizado pelo método III e plotado na Figura 21.

Figura 21: Pico quádruplo.



Fonte: Própria, 2018.

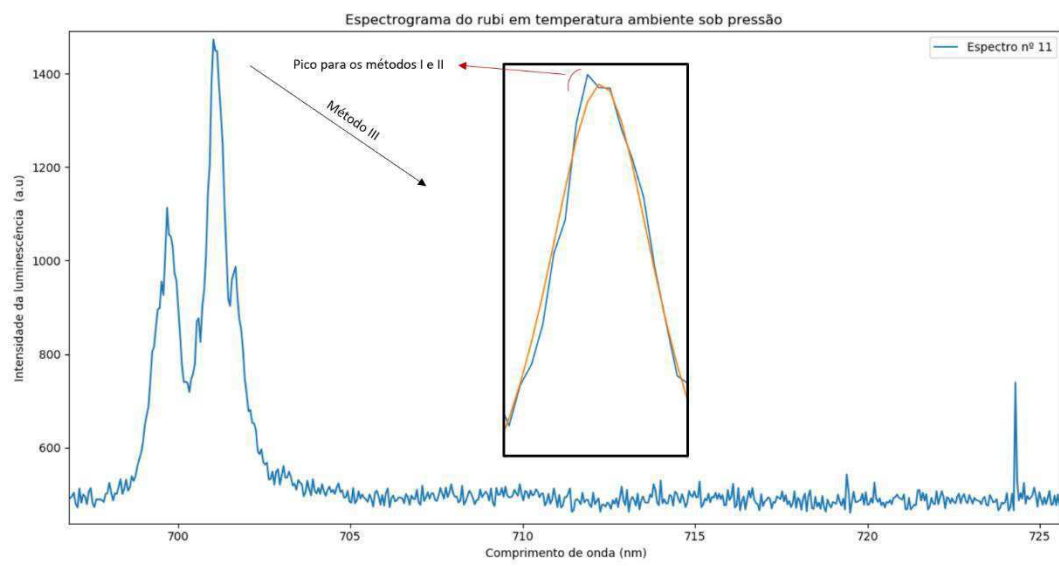
Por fim, representa-se na Figura 22 um espectrograma comumente observado durante os experimentos com altas pressões na XDS. O comportamento desse espectro é caracterizado por ter um grupo de amostras direcionado para um dos extremos da região de curvatura de pico. A partir disso, essa deformidade causa as diferenças de cálculos de pressão como mostrada na Tabela 3.

Tabela 3: Comparação de métodos em casos especiais.

	<i>Método I</i>		<i>Método II</i>		<i>Método III</i>		<i>(III) - (I)</i>
	nm	Gpa	nm	Gpa	nm	Gpa	
<i>Espectro nº 9</i>	699,68	15,96	699,68	15,96	699,52	15,48	-0,48
<i>Espectro nº 10</i>	700,70	18,96	700,70	18,96	700,80	19,25	0,30
<i>Espectro nº 11</i>	701,02	19,91	701,02	19,91	701,09	20,12	0,21

Fonte: Própria, 2018.

Figura 22: Pico acentuado à esquerda.



Fonte: Própria, 2018.

## 4 DISCUSSÃO

A partir dos experimentos realizados e dos dados coletados na seção anterior, notou-se que o método I é suscetível aos ruídos de altas intensidades como mostrado na análise do espectro de nº 8. Já o método II, apesar de poder detectar tanto o pico da curva  $R_1$  quanto da curva  $R_2$  por meio do estudo dos pontos críticos, destacando-se em comparação com o método I, também é passível ao erro encontrado no cenário do espectro de nº 8. Dessa maneira, o método II torna-se menos eficaz em uma métrica temporal conforme o aumento na quantidade de ruídos, pois tal modelo detectaria um número superior de pontos de máximos.

Já em relação ao método III, ressalta-se o desvio padrão nulo no experimento sob um ponto único de pressão hidrostática. Além disso, notou-se que esse modelo não foi suscetível a valores atípicos encontrados nos espectrogramas analisados. Tal resultado é proveniente da quantidade de pontos utilizados para determinar o comprimento de onda central do pico das curvas lorentzianas, de modo a si tornar mais robusto. O método III possibilita também a identificação de espectrogramas de rubi, como vistos durante todo o relatório, por meio do estudo do coeficiente de determinação  $R^2$ .

Por fim, um outro ponto importante na avaliação entre os modelos é o fator temporal de execução de código. O método III utiliza etapas dos métodos I e II para obter um melhor ponto inicial para ajustar a curva lorentziana à região de interesse. Ou seja, seu respectivo tempo de execução sempre será maior que os demais. No entanto, tal análise depende da potência computacional do computador e do tempo mínimo necessário para o processamento dos dados. Apesar disso, observou-se o algoritmo desenvolvido em Python e, obteve-se um tempo de execução na ordem de oito milissegundos enquanto o tempo de aquisição mínimo utilizado durante os experimentos foi de trezentos milissegundos.

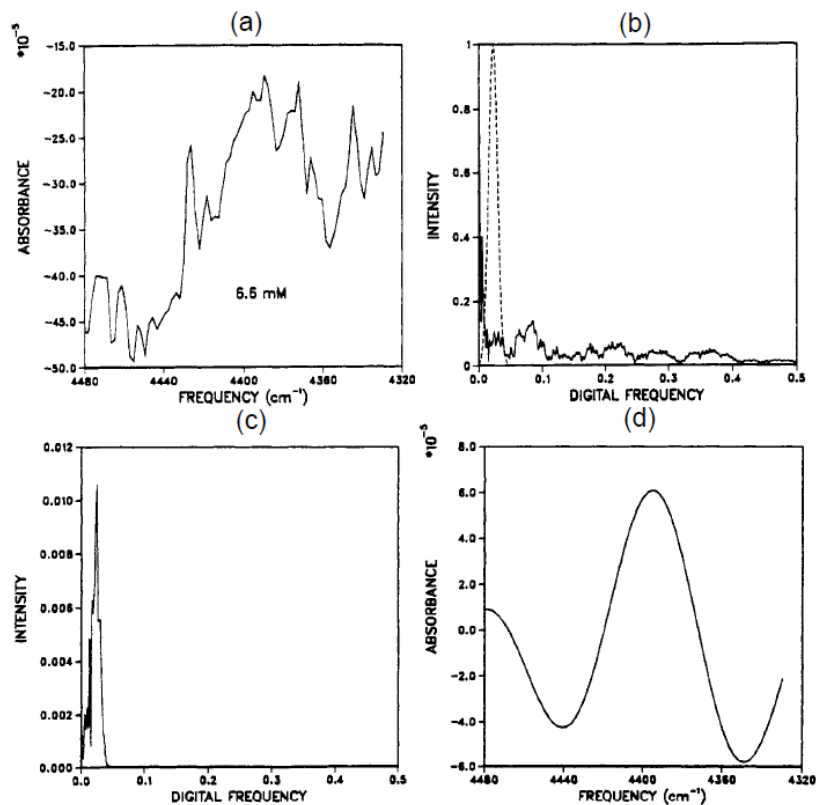
### 4.1 TRABALHOS FUTUROS

Como citado na seção 3.2, filtros digitais podem ser utilizados para atenuar componentes indesejadas do sinal. Por essa razão, realizou-se uma breve revisão



bibliográfica sobre o tema. Arnold e Small (1990) utilizaram um filtro passa faixa digital na região próxima ao espectro vermelho para tanto diminuir ruídos de altas como de baixas frequências. Com tal técnica, esses autores encontraram um sinal de formato gaussiano que possuía parâmetros condizente com o nível de glicose de um meio aquoso. Ilustra-se o processamento realizado por tais autores na Figura 23.

Figura 23: (a) Espectro inicial, (b) Sinal transformado em Fourier, (c) Sinal filtrado em Fourier e (d) Espectro final.



Fonte: Arnold e Small, 1990.

Em virtude da analogia entre o estudo supracitado e o processamento do espectrograma do rubi, almeja-se futuramente projetar um filtro digital adaptativo capaz de atenuar os ruídos do espectrograma do rubi observados durante os experimentos e, posteriormente, encontrar uma curva pura de formato lorentziano. Além disso, através dessa técnica, talvez seja possível detectar alguma componente no domínio da frequência digital que possua comportamento relacionado com variáveis de ambiente, tais como pressão e temperatura.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho de conclusão de curso, a técnica de altas pressões baseada em espectroscopia do mineral rubi foi explanada. Descreveu-se as bases de conhecimento e as técnicas por trás dos espectrômetros e do modelo de caracterização do rubi como sensor de altas pressões. Além disso, relatou-se o surgimento de um novo laboratório síncrotron no Brasil como a principal motivação deste trabalho.

Por meio de experimentos realizados sob diferentes pontos de pressão, utilizou-se os algoritmos apresentados nesse relatório com objetivo de compará-los. Por fim, notou-se que o método III é um modelo eficaz para supervisórios no âmbito das linhas de luzes do Sirius.

Este trabalho de conclusão de curso demandou conhecimentos nas áreas de cálculo integral e diferencial, de processamento de dados, de instrumentação ótica, de ciência dos materiais e, por último, de programação e de desenvolvimento de software. Portanto, tal trabalho não só acrescentou novas áreas de estudo para o aluno, mas também possibilitou a implementação de conhecimentos adquirindo durante a graduação.

## REFERÊNCIAS

ARNOLD, M. A. E SMALL, G. W. (1990). *Determination of physiological levels of glucose in an aqueous matrix with digitally filtered Fourier transform near-infrared spectra*. Anal. Chem., 1990, 62 (14), pp 1457–1464. DOI: 10.1021/ac00213a021

ASSIRATI, L., TERRA, I. A. A., NUNES, L. A. O. (2012) *Utilização do sensor linear de luz ILX554 em espectroscopia óptica*. Quím. Nova, São Paulo , v. 35, n. 1, p. 213-217, 2012 . Disponível em:  
<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S010040422012000100037&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422012000100037&lng=en&nrm=iso)>. Acessado em 11 Dec. 2018 <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000100037>>.

CHIJOKE, A. D., SOLDATOVA, W. J. N. A., E SILVERA, I. F. (2005). *The ruby pressure standard to 150GPa*, Journal of Applied Physics 98, 114905. <https://doi.org/10.1063/1.2135877>

DEWAELE, A., LOUBEYRE, P. e MEZOUAR, M. (2004). *Equations of state of six metals above 94GPa*. Phys. Rev. B 70, 094112 –September 2004. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.094112>.

FORMAN, R. A., PIERMARINI, G. J., BARNETT, J. D. E BLOCK, S (1972). *Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence*. Science 176 (4032), 284-285. DOI: 10.1126/science.176.4032.284

GRAYBEAL, J. D., STONER J. O., HURST, G. S. AND CHU, S. *Spectroscopy*. Disponível em <<https://www.britannica.com/science/spectroscopy>>. Acesso em 02 outubro 2018.

GUERCIO, R. M. (2018). *E-MA: Experiment Management Application*. Relatório de estágio (Estágio em Engenharia Elétrica), Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, Campinas-SP.

HOGG, D. W., BOVY, J., LANG, D. (2010). *Data analysis recipes: Fitting a model to data*. Disponível em < <https://arxiv.org/pdf/1008.4686.pdf> >. Acesso em 01 de dezembro de 2018

KRAIMER, M. R., ANDERSON, J. B., JOHNSON, A. N. EPICS, (2018). *Application Developer's Guide*. Acesso em 19 de novembro de 2018, disponível em <https://epics.anl.gov/base/R3-14/12-docs/AppDevGuide.pdf>

LIMA, F. A., SALETA, M. E., PAGLIUCA, R. J. S., ELEOTERIO, M. A., REIS, R. D., FONSECA JUNIOR, J., MEYER, B., BITTAR, E. M., SOUZA-NETO, N. M. & GRANADO, E. (2016). *XDS: a flexible beamline for X-ray diffraction and spectroscopy at the Brazilian synchrotron*. J. Synchrotron Rad. 23, 1538-1549.

MCCUMBER, D. E. E STURGE, M. D. (1963). *Linewidths and temperature shift of the R lines in ruby* J. Appl. Phys., vol. 34, pp. 1682-1684,. June 1963.

NETO, N. M. S. E DOS REIS, R. D. (2017). *Materiais sob condições extremas*. Cienc. Cult., São Paulo, v.69, n.3, p.37-41. Disponível em <[http://cienciaecultura.bvs.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S00096725201700030010&lng=en&nrm=iso](http://cienciaecultura.bvs.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S00096725201700030010&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em 20 Nov. 2018. <http://dx.doi.org/10.21800/2317-66602017000300010>.

NEWVILLE, M. (2016). *PyEpics: Python Epics Channel Access*. Acesso em 19 de novembro de 2018, disponível em <http://cars9.uchicago.edu/software/python/pyepics3/pyepics.pdf>

OCEAN OPTICS, 2010. *HR2000+ Spectrometer. Installation and Operation Manual*. Halma Company. (Manual)

PIERMARINI, G. J., BLOCK, S., BARNETT, J. D. E FORMAN, R. A. (1975). *Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 kbar*. Journal of Applied Physics 46, 2774 (1975); <https://doi.org/10.1063/1.321957>

PRATT, D. (2016). *Mysteries of Inner Earth*. Acesso em 21 de dezembro de 2018. Disponível em <<http://davidpratt.info/inner1.htm>>

SAPTARI, V. (2003). *Fourier Transform Spectroscopy Instrumentation Engineering*. SPIE Publications. 1ª ed. Publicado em 3 de novembro de 2003. ISBN-10: 0819451649. ISBN-13: 978-0819451644.

SLEPICKA, H. H., CANOVA, H. F., BENIZ, D. B., & PITON, J. R. (2015). *Py4Syn: Python for synchrotrons*. *Journal of Synchrotron Radiation*, 22(5), 1182–1189. <https://doi.org/10.1107/S1600577515013715>

SPECTRAL PRODUCTS, (S.D). *Filters & Filter Wheels*. Disponível em <<http://www.spectralproducts.com/filter-wheels.html>>. Acesso em 01 de dezembro de 2018.

UVX, n.d. Visão geral. Disponível em: < <https://www.lnls.cnpem.br/uvx//>> Acesso em 01 de setembro de 2018

ZHA, C. S., MAO, H. E HEMLEY R. J. (2000). *Elasticity of MgO and a primary pressure scale to 55 GPa*. PNAS December 5, 2000 97 (25) 13494-13499; <https://doi.org/10.1073/pnas.240466697>