

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

Rafael Fenerick

**Sistema Automatizado para Experimentos de Ressonância
Magnética Nuclear em Função da Temperatura no Espectrômetro
Bruker Minispec mq20 acoplado ao Controlador de Temperatura
Bruker BVT3000**

São Carlos

2018

Rafael Fenerick

**Sistema Automatizado para Experimentos de Ressonância
Magnética Nuclear em Função da Temperatura no Espectrômetro
Bruker Minispec mq20 acoplado ao Controlador de Temperatura
Bruker BVT3000**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Elétrica, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro Eletricista.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo
Coorientador: Tiago Bueno de Moraes

São Carlos

2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

FENERICK, RAFAEL
FF332s SISTEMA AUTOMATIZADO PARA EXPERIMENTOS DE
RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA
NO ESPECTRÔMETRO MINISPEC MQ20 ACOPLADO AO CONTROLADOR
DE TEMPERATURA BVT3000 / RAFAEL FENERICK; orientador
EDUARDO RIBEIRO DE AZEVEDO; coorientador TIAGO BUENO DE
MORAES. São Carlos, 2018.

Monografia (Graduação em Engenharia Elétrica com
ênfase em Eletrônica) -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. RMN. 2. SOFTWARE. 3. TEMPERATURA. 4. AUTOMAÇÃO.
5. IIT. 6. GUI. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Nome: Rafael Fenerick

Título: “Sistema automatizado para experimentos de ressonância magnética nuclear em função da temperatura no espectrômetro Bruker Minispec mq20 acoplado ao controlador de temperatura Bruker BVT3000”

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado
em 28 / 11 / 2018,

com NOTA 8,7 (oito, sete), pela Comissão Julgadora:

Prof. Doutor Eduardo Ribeiro de Azevêdo - Orientador - FCI/IFSC/USP

Prof. Associado Carlos Dias Maciel - SEL/EESC/USP

Prof. Associado Adilson Gonzaga - SEL/EESC/USP

Coordenador da CoC-Engenharia Elétrica - EESC/USP:
Prof. Associado Rogério Andrade Flauzino

Ao meu avô José, que me ensinou as mais importantes lições que carrego para a vida, dedico este trabalho e todas as conquistas que o acompanharam

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Eduardo e meu co-orientador Tiago, que me guiaram e muito me ensinaram nesses dois anos de projeto, permitindo concluir esse trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Elétrica e de Computação, seu corpo docente, administração e direção pela oportunidade de cursar uma dos cursos mais bem classificados do país na área de engenharia elétrica.

Aos meus amigos Vinícius, Paulo e Igor que estiveram ao meu lado durante toda a graduação e junto dos quais enfrentei os melhores e piores momentos desses 5 anos.

À minha família, que sempre me guiou, me apoiou e moldou meu caráter.

E acima de tudo à minha irmã Raquel e meu tio Afonso, que acreditaram no meu potencial e confiaram em mim, permitindo que eu pudesse ingressar no ensino superior e realizar essa e demais conquistas.

“E tudo só vale a pena quando seu suor escorre”

Sant

RESUMO

FENERICK, R. **Sistema Automatizado para Experimentos de Ressonância Magnética Nuclear em Função da Temperatura no Espectrômetro Bruker Minispec mq20 acoplado ao Controlador de Temperatura Bruker BVT3000**. 2018. 52p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Esta monografia descreve o desenvolvimento de um procedimento de automação para a realização de experimentos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)(SLICHTER, 1990) em função da temperatura. O procedimento básico é o controle conjunto de um espectrômetro de RMN Minispec Mq20 e um controlador de temperatura BVT3000, ambos da empresa BRUKER Inc. Uma interface gráfica (GUI, do inglês Graphical User Interface) permite configurar as temperaturas desejadas, bem como as aplicações de pulsos utilizadas nos experimentos de RMN. A interface também permite a adição e remoção de aplicações de pulso no banco de dados, bem como configurar funções e parâmetros de conversão de temperatura. Para o controle do espectrômetro de RMN foi implementada uma biblioteca que utiliza o mecanismo ActiveX do Windows. Outro sistema automatizado controlado pela GUI é um sistema de hardware para calibração automatizada de temperatura, o que é necessário devido à diferença entre a temperatura real da amostra e a temperatura medida pelo equipamento. Um projeto paralelo foi desenvolvido conjuntamente a este projeto principal, que se trata de um conjunto de algoritmos para processar dados de RMN. Como resultados práticos, os desenvolvimentos permitiram a prática de experimentos com temperatura variável com a execução e processamento automatizados. Além disso, medições em tempo real de monitoramento de processos dinâmicos usando múltiplas aplicações de pulso de RMN também são facilitadas pelo sistema de automação. Atualmente, o sistema está trabalhando nos laboratórios de RMN do Instituto de Física de São Carlos - IFSC / USP, no Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC / Rio e no Centro de Pesquisas da PETROBRAS no Rio de Janeiro - CENPES / Rio

Palavras-chave: RMN. *Software*. Temperatura. Automação. ILT. GUI

ABSTRACT

FENERICK, R. **Automated System for Temperature-Based Nuclear Magnetic Resonance Experiments in the Bruker Minispec mq20 Spectrometer coupled to the Bruker BVT3000 Temperature Controller**. 2018. 52p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

This monograph describes the development of an automation procedure for performing Nuclear Magnetic Resonance (NMR)(SLICHTER, 1990) experiments as a function of temperature. The basic procedure was jointly control a Minispec Mq20 NMR spectrometer and a BVT3000 temperature controller, both from BRUKER Inc. A Graphical User Interface (GUI) allows the set up of the desired temperatures as well as the pulse applicators used in the NMR experiments. The interface also permits the addition and removal of pulse applications in the database, as well as set up temperature conversion functions and parameters. For the control of the NMR spectrometer it was implemented a library that uses the Windows ActiveX mechanism. Another automated system controlled by the GUI was a hardware system for automated temperature calibration, which is necessary because of the difference between the actual sample temperature and the temperature measured by the equipment. A side project were developed with this main project, which was a set of algorithms for processing NMR data. As practical results, the developments allowed the performance of variable temperature experiments with the automated execution and processing. Besides, real time measurements form monitoring dynamic processes using multiple NMR pulse applications are also facilitaded by the automation system. The system is currently working in NMR laboratories at the Institute of Physics of São Carlos - IFSC/USP, at the Chemistry Departament of the Catholic University of Rio de Janeiro - PUC/Rio and at the PETROBRAS Research Center in Rio de Janeiro - CENPES/Rio.

Keywords: NMR. *Software*. Temperature. Automation. ILT. GUI

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Equipamentos espectrômetro e controlador de temperatura	22
Figura 2 – Diagrama de fluxo de dados	25
Figura 3 – Execuções paralelas do sistema	26
Figura 4 – Sistema manual medidor de temperatura	30
Figura 5 – Esquemático do circuito medidor de temperatura	30
Figura 6 – Protótipo desenvolvido para teste do <i>hardware</i> de medição de temperatura	31
Figura 7 – Janela de usuário do <i>Software</i> XPEL	32
Figura 8 – Janela de usuário do <i>Software</i> WinEPR Acquisition	32
Figura 9 – Relação resistência e temperatura do sensor 44006RC	33
Figura 10 – Exemplo de sequência de pulsos MSE e sinal típico contendo fases sólida e líquida	36
Figura 11 – Exemplo de experimento FID-MSE em função da temperatura para Dotriacontano e Octatriacontrano	37
Figura 12 – Sinal de RMN FID-MSE na determinação da distribuição de temperaturas de fusão para mistura de parafinas	38
Figura 13 – Comparação de comportamento em temperatura usando a sequência CPMG	39
Figura 14 – Curva manual de correlação entre temperaturas na amostra e no equipamento	40
Figura 15 – Curva automática de correlação entre temperaturas na amostra e no equipamento	40
Figura 16 – Resultado de processamento de ILT para sinal do tipo $e^{-\frac{t}{T}}$ com duas componentes	47
Figura 17 – Configuração de experimentos	49
Figura 18 – Adição de aplicações ao banco de dados	50
Figura 19 – Remoção de aplicações do banco de dados	50
Figura 20 – Configuração de parâmetros de calibração de temperatura	51
Figura 21 – Configuração de parâmetros do espectrômetro	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GUI	<i>Graphical User Interface</i>
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
ILT	<i>Inverse Laplace Transform</i>
PID	Controlador Proporcional Integral Derivativo
FID	<i>Free Induction Decay</i>
MSE	<i>Magic-Sandwich Echo</i>
CPMG	<i>Carr-Purcell-Meiboom-Gill</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	DESENVOLVIMENTO	25
2.1	Descrição Geral do Sistema Automatizado	25
2.2	Descrição Geral do Sistema de Medição e Calibração de Temperatura	29
2.3	Materiais e Métodos	31
2.3.1	<i>Softwares</i>	31
2.3.2	<i>Hardwares</i>	33
2.4	Resultados e Testes	34
2.4.1	Biblioteca de Controle dos Equipamentos	34
2.4.2	Interface de Comunicação com Usuário	35
2.4.2.1	Resultados Experimentais	35
2.4.3	Microcomputador medidor de temperatura	39
3	CONCLUSÃO	41
	REFERÊNCIAS	43
	APÊNDICES	45
	APÊNDICE A – ALGORITMOS DE PROCESSAMENTO	47
	APÊNDICE B – MANUAL DESCRITIVO DO SOFTWARE	49
B.1	Execução de Experimento	49
B.2	Adição e Remoção de Aplicações	49
B.3	Configuração de Parâmetros	51

1 INTRODUÇÃO

Entre todas as técnicas de caracterização físico-química de compostos e materiais, a técnica Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma das mais versáteis. Além de existir em diferentes vertentes, por exemplo, imagens por RMN (muito usada em aplicações médicas), RMN de baixo campo (muito utilizada em estudos envolvendo meios porosos, caracterização de alimentos, ciência do petróleo, polímeros, etc.), RMN de campo nulo (utilizando no estudo de materiais magnéticos), RMN de líquidos e soluções (utilizada em estudos dinâmicos e de estrutura química e molecular de uma variedade de sistemas, incluindo materiais complexos como produtos naturais, proteínas, polímeros entre outros, além das recentes aplicações em processamento da informação quântica), RMN de estado sólido (utilizada também em estudos dinâmicos e de estrutura química e molecular de uma variedade de sistemas sólidos, incluindo polímeros, vidros, zeólitas, proteínas, membranas entre outros). Dentro destas diferentes vertentes a RMN provê ainda vários métodos (sequências de pulsos e instrumentação) específicos para estudos de composição, e estrutura e dinâmica molecular. Esses métodos estão em constante aperfeiçoamento e desenvolvimento, e por isso a adaptação, desenvolvimento e aperfeiçoamento de métodos de RMN fazem parte da rotina dos cientistas que trabalham na área. Neste sentido, o grupo de RMN do Instituto de física de São Carlos, tem vasta tradição tanto no desenvolvimento de instrumentação como na proposição de novas sequências de pulsos para RMN. Em particular, o Laboratório de Ressonância Magnética em Materiais Orgânicos (LARMMOR) tem trabalhado com sucesso nesta área, sendo que até o momento já participou da proposição de mais de uma dezena novas metodologias, que incluem tanto o desenvolvimento de novas sequências de pulsos como procedimentos teóricos e experimentais de análise.

Existe uma quantidade grande de diferentes sequências de pulsos na literatura, que podem ser utilizadas, cada uma com sua especificidade. As sequências de pulsos mais utilizadas são geralmente implementadas nos espectrômetros comerciais, mas é comum ter que implementar e testar novas sequencias para garantir a confiabilidade dos resultados, principalmente quando se utiliza sequencias mais avançadas.

No caso de TD-NMR de baixo campo, as aplicações mais conhecidas na indústria de petróleo são aquelas relacionadas com o estudo de meios porosos, ou dos líquidos em si (óleo, água, soluções emulsificantes, etc.). Geralmente são utilizados métodos como medidas de tempos de relaxação T1, T2 e coeficientes de difusão, correlação T1 - T2, T2 - T2, T1-Difusão, T2-Difusão, entre outros. No entanto, o baixo grau de dinâmica molecular nos materiais semi-sólidos ou *soft materials* torna a interpretação dos resultados obtidos com essas técnicas mais ambígua. Isso se deve a presença de interações magnéticas entre os spins as quais não são promediadas a zero como em líquidos. Assim, embora existam métodos estabelecidos para estudos de semi-sólidos baseado em medidas de relaxação, surgiram mais recentemente vários métodos muito úteis que ainda não são rotineiros, tornando essencial o desenvolvimento de protocolos de estudos e análises.

Para realização de experimentos de RMN é feito uso de um espectrômetro, a partir do qual são aplicadas sequências de pulsos eletromagnéticos na amostra analisada. O espectrômetro em questão se trata do Minispec mq20, utilizado em experimentos em baixo campo magnético (0.5 T)(BLUMICH B., 2014). Para a aplicação dos pulsos, é utilizado o *software* XPEL, que é padrão do espectrômetro Minispec Mq20, onde são programadas e aplicadas as sequências.

É comum, em experimentos desse tipo, a estabilização da temperatura da amostra em certo nível para que a resposta seja analisada naquela temperatura específica. Para essa estabilização de temperatura é utilizado o controlador de temperatura BVT3000. Este equipamento também é controlado por meio de um *software*, o WinEPR Acquisition, o qual originalmente não faz interface com o espectrômetro Minispec.

Em experimentos que exigiam variação de temperatura, o modo de operação do sistema de aquisição até então existente era extremamente moroso porque o controle de temperatura do sistema Minispec era independente do *software* de aquisição, o que requeria a interação quase permanente do usuário com o equipamento durante a medida e não era possível realizar experimentos com variação automática de temperatura. Este problema foi resolvido com o desenvolvimento de uma rotina de interfaceamento que permite a automação de experimentos com temperatura variável.

Foi desenvolvido um sistema para controle simultâneo dos equipamentos Minispec mq20 e BVT3000, figuras 1a e 1b, a fim de automatizar a realização de experimentos em múltiplas temperaturas e com múltiplas sequências de pulso aplicadas. O sistema é composto por duas partes principais: a interface gráfica para interação do usuário, definindo temperaturas e aplicações e a biblioteca desenvolvida para controle remoto dos equipamentos.



(a) Minispec mq20



(b) BVT3000

Figura 1: Equipamentos espectrômetro e controlador de temperatura

Para o desenvolvimento da interface, a linguagem de programação escolhida foi Python(PYTHON, 2018), devido a sua facilidade no desenvolvimento de interfaces gráficas (GUI, do inglês Graphical User Interface), bem como a facilidade de implementação da biblioteca de automação dos experimentos. Para a interface foi utilizada inicialmente a biblioteca Tkinter(TKINTER, 2018) e posteriormente a interface foi reimplementada utilizando a biblioteca PyQT5(PYQT5, 2018), esta muito mais completa, permitindo a adição de mais recursos ao *software*.

Ambos os equipamentos utilizados: controlador de temperatura BVT3000 e espectrômetro Minispec mq20, da empresa alemã Bruker, têm o seu controle implementado por meio da funcionalidade já obsoleta da Microsoft, ActiveX. Dessa forma, novamente por meio da linguagem Python é possível ganhar acesso aos objetos do sistema operacional e controlar via código ambos os equipamentos.

Como apresentado, é necessário ter conhecimento da temperatura na amostra para posteriores estudos. Porém, a temperatura que se tem acesso é aquela no equipamento, que é medida por um termopar colocado próximo à região da amostra. Dessa forma, a temperatura medida pelo equipamento difere da temperatura na amostra (a relação de temperaturas segue um comportamento linear). Até então, o processo

de calibração de temperatura era feito manualmente. Também foi implementado um sistema automatizado de calibração que será descrito em mais detalhes nas próximas seções.

Finalmente, por meio dos métodos apresentados acima, foi desenvolvida a interface de interação do usuário e automação dos experimentos de RMN em função da temperatura, bem como o sistema de *hardware* para medição de temperatura e automação do processo de calibração da temperatura na amostra. Nas próximas seções será detalhada a implementação das atividades propostas, além da apresentação dos resultados obtidos. No apêndice A é apresentada uma breve descrição de um projeto paralelo a esse trabalho, que se trata de algoritmos de processamento de sinais de RMN por meio de Transformada Inversa de Laplace (ILT, do inglês Inverse Laplace Transform) e Regularização de Tikhonov.

2 DESENVOLVIMENTO

A seguir serão apresentados todos os materiais e métodos utilizados para desenvolvimento da interface de comunicação com o usuário e os periféricos implementados, bem como os resultados obtidos e apresentação das funcionalidades implementadas. Serão destacados os diferentes pontos da interface, da automação de experimentos até a calibração de temperatura.

Como já destacado, o enfoque do trabalho se dá no desenvolvimento da GUI e automação de experimentos, sendo o processamento de sinais apenas um complemento ao projeto principal, que está apresentado no apêndice A.

2.1 Descrição Geral do Sistema Automatizado

O diagrama apresentado na figura 2 apresenta o funcionamento geral e fluxo de dados do sistema. Em seguida, na figura 3, estão separadas as três execuções paralelas. Na sequência, estão apresentadas todas as funcionalidades da biblioteca de controle dos equipamentos e por fim uma explicação mais detalhada do diagrama e do método geral de funcionamento de todo o sistema.

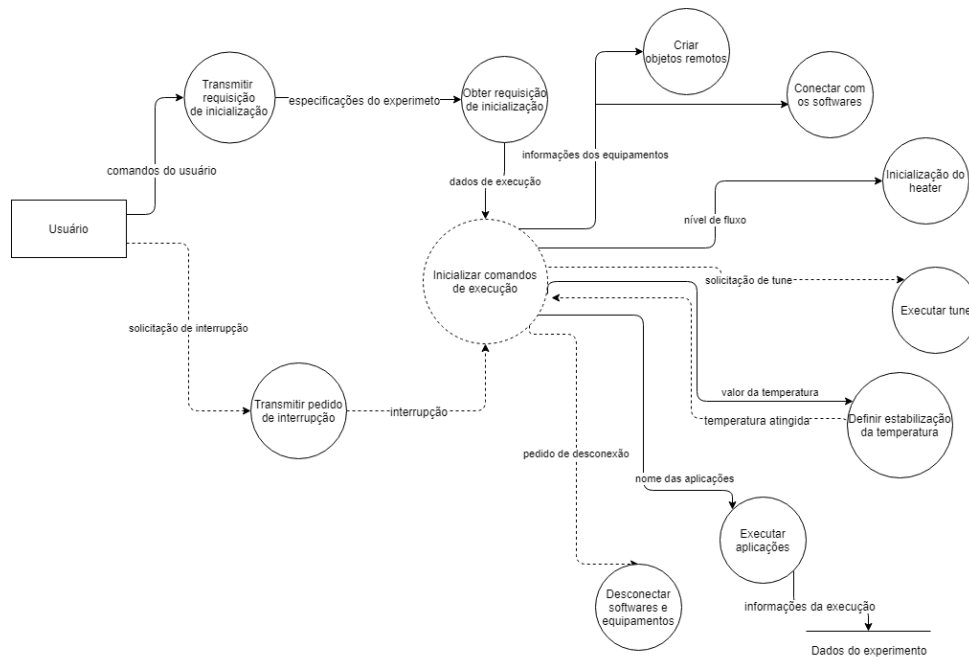


Figura 2: Diagrama de fluxo de dados

- **Inicialização:** Nessa etapa são conectados os objetos WinAcquisit e PNMR com as devidas configurações de inicialização para que não haja conflitos durante as próximas seções. Também é estabelecido o número serial do equipamento para que as conexões sejam feitas corretamente. Por fim é checado se os equipamentos estão ligados e em correto funcionamento para prosseguir com os procedimentos.

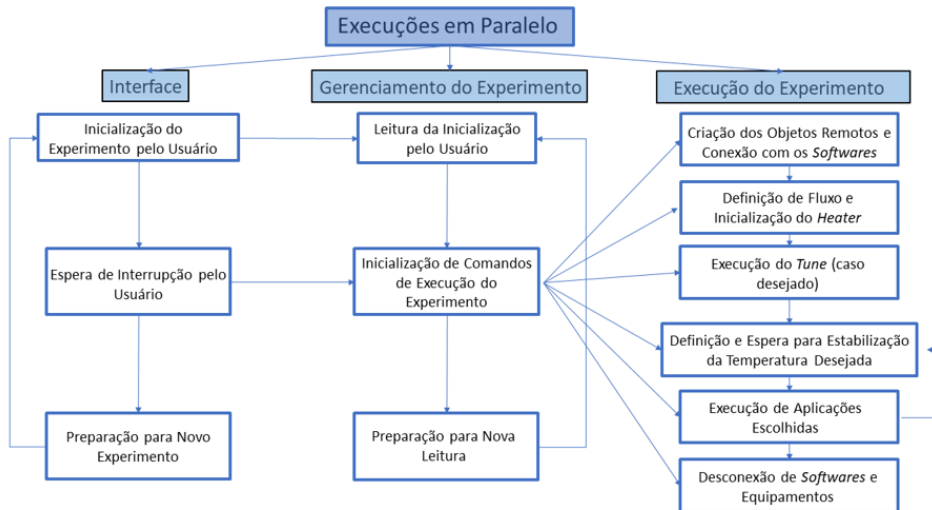


Figura 3: Execuções paralelas do sistema

- **Finalização:** É a última etapa da execução do processo automatizado. Nela, o aquecedor do controlador de temperatura é desativado e os objetos previamente criados são liberados para que os equipamentos possam novamente ser utilizados manualmente ou por um novo processo automatizado.
- **Definição de temperatura:** Nessa seção há duas formas para o estabelecimento da temperatura desejada, por meio da execução de uma rampa ou pelo estabelecimento direto. Em ambos os casos, o usuário define o tempo de estabilização que será esperado para que a amostra atinja a temperatura desejada.
- **Execução de aplicação:** Após estabelecida a temperatura, sucede a etapa de execução de aplicações. Para cada aplicação pré-definida segue-se o seguinte roteiro: carregamento da aplicação desejada, início da execução, espera pela finalização da aquisição de dados e verificação do término da execução da aplicação. Todas as aplicações escolhidas pelo usuário são executadas na sequência para cada temperatura definida.
- **Execução de tune:** Caso definido pelo usuário, antes da estabilização da primeira temperatura, é feita a sintonia automática dos valores do controlador PID do equipamento controlador de temperatura.
- **Possibilidade de interrupção do processamento:** Durante a execução de qualquer uma das etapas explanadas acima, pode ser ativado pelo usuário a interrupção do experimento. Nesse caso, a etapa em execução é imediatamente interrompida e é iniciado o processo de desinicialização como descrito acima.

O sistema funciona por meio de três *threads* (processamento paralelo), responsáveis pela GUI, pelo controle de experimentos e pela comunicação entre essas duas tarefas. A comunicação entre *threads* é feita por meio de *queues* (filas de dados). Como execução de funções ligadas aos equipamentos também é feita através de *threads*, não há interrupção da interação do usuário, permitindo a finalização repentina de experimentos, caso desejado.

Através das *queues* utilizadas para transmissão de dados entre interface e experimento são enviadas todas as informações definidas pelo usuário durante a seção de configuração do experimento (os parâmetros configuráveis estão apresentados em detalhes nas próximas seções), entre elas: valor de *gas flow* estabelecido, opção de execução de *tune*, tempo de espera para estabilização de temperaturas, temperaturas, aplicações e limites de diferença de temperatura para execução de rampas intermediárias (nota-se que as rampas de início e término do experimento são obrigatórias e independentes de definições do usuário).

Abaixo está apresentado todo o pseudocódigo do sistema, de acordo com o fluxograma apresentado na figura 2.

- **Transmitir requisição de inicialização**
 - Inserir dados do experimento configurados pelo usuário na *queue*
- **Obter requisição de inicialização**
 - Leitura dos dados do experimento através da *queue*
- **Transmitir pedido de interrupção**
 - Inserir pedido de interrupção na *queue*
- **Inicializar comandos de execução**
 - Estruturação dos dados recebidos da *queue*
 - Varredura dos dados
 - Chamada das funções respectivas a cada dado recebido
 - **SE** função executar com sucesso
 - * Continuar execução
 - **DO CONTRÁRIO**
 - * Encerrar execução do experimento
- **Criar objetos remotos**
 - Inicializar objeto para controle do BVT3000
 - **SE** inicializar com sucesso
 - * Continuar execução
 - **DO CONTRÁRIO**
 - * Retornar erro
 - Inicializar objeto para controle do Minispec Mq20
 - **SE** inicializar com sucesso
 - * Continuar execução
 - **DO CONTRÁRIO**

- * Retornar erro
- **Conectar com os softwares**
 - Conectar com *software* para controle do BVT3000 e checar estado de funcionamento
 - **SE** conectar com sucesso
 - * Continuar execução
 - **DO CONTRÁRIO**
 - * Retornar erro
 - Conectar com *software* para controle do Minispec Mq20
 - **SE** conectar com sucesso
 - * Continuar execução
 - **DO CONTRÁRIO**
 - * Retornar erro
- **Inicializar heater**
 - Definir nível de fluxo
 - Ligar *heater*
 - **SE** ligar com sucesso
 - * Continuar execução
 - **DO CONTRÁRIO**
 - * Retornar erro
- **Executar tune**
 - **SE** *tune* solicitado pelo usuário
 - * Iniciar *tune*
 - * **SE** *tune* finalizar com sucesso
 - Continuar execução
 - * **DO CONTRÁRIO**
 - Retornar erro
 - **DO CONTRÁRIO**
 - * Seguir execução
- **Definir estabilização de temperatura**
 - Definir temperatura desejada
 - Aguardar tempo configurado
 - **SE** temperatura com sucesso
 - * Continuar execução

- **DO CONTRÁRIO**

- * Retornar erro

- **Executar aplicações**

- Carregar aplicação

- Iniciar execução da aplicação

- Aguardar finalização da coleta de dados da aplicação

- **SE** coleta de dados finalizada com sucesso

- * Continuar execução

- **DO CONTRÁRIO**

- * Retornar erro

- **Desconectar *softwares* e equipamentos**

- Desconectar com *software* para controle do BVT3000

- **SE** desconectar com sucesso

- * Continuar execução

- **DO CONTRÁRIO**

- * Retornar erro

- Desconectar com *software* para controle do Minispec Mq20

- **SE** desconectar com sucesso

- * Continuar execução

- **DO CONTRÁRIO**

- * Retornar erro

2.2 Descrição Geral do Sistema de Medição e Calibração de Temperatura

Inicialmente era feito uso de um sistema manual de medição e calibração de temperatura, composto por um sensor termopar e um multímetro, como apresentado na figura 4. Nesse sistema era feito o estabelecimento de temperatura e medição dos valores de temperatura no equipamento e no multímetro, bem como a determinação dos coeficientes de correlação entre as temperaturas de forma manual.

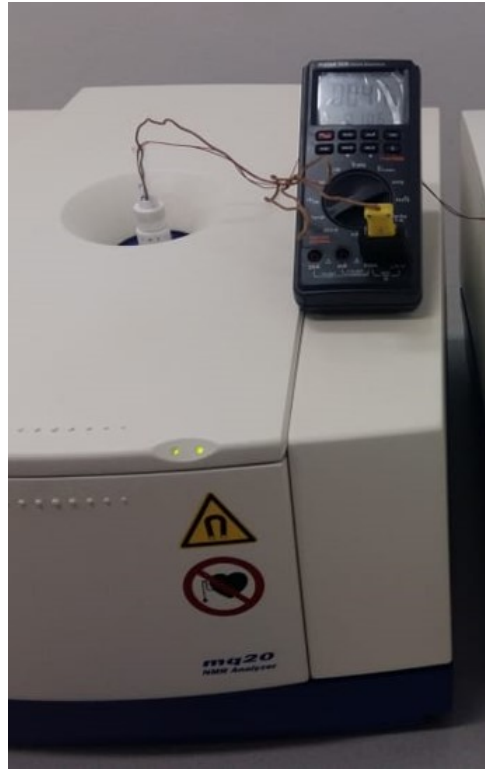


Figura 4: Sistema manual medidor de temperatura

Para medição de temperatura foi implementado um divisor de tensão com um termistor e um resistor de $10k\Omega$. Tal divisor foi acoplado ao microcontrolador Arduino e o dado obtido é transmitido serialmente para a interface. Na interface, é realizada a determinação dos parâmetros de coeficientes de reta de acordo com as medições de tensão, e conseqüentemente temperatura, obtidas pelo circuito.

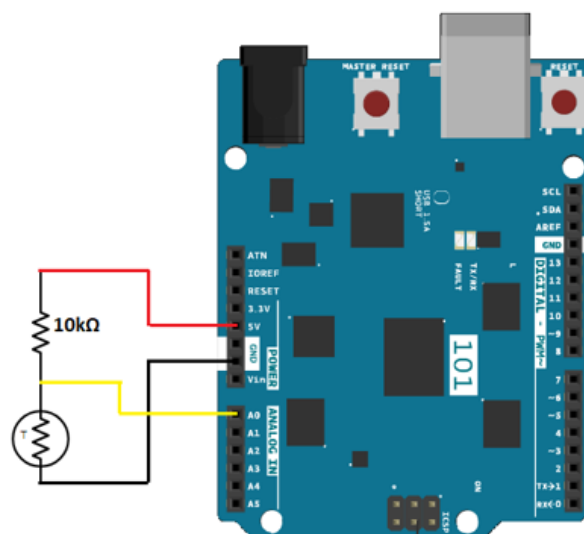


Figura 5: Esquemático do circuito medidor de temperatura

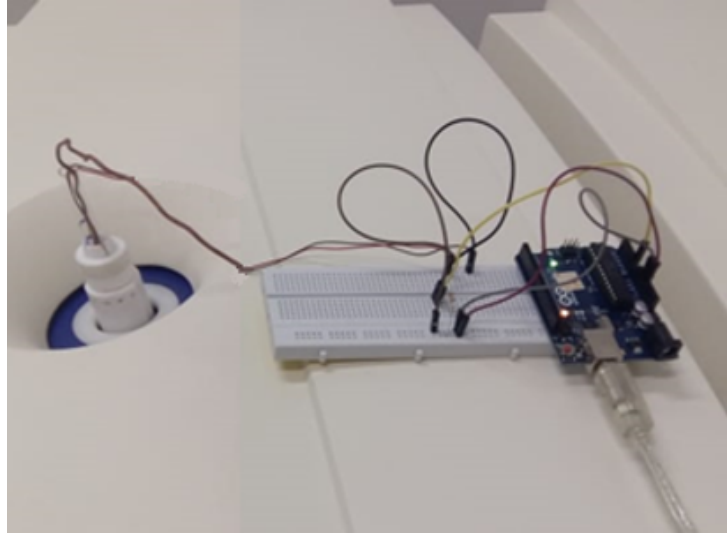


Figura 6: Protótipo desenvolvido para teste do *hardware* de medição de temperatura

Na figura 5 está apresentado o esquemático de circuito utilizado, enquanto na figura 6 está destacado um protótipo para testes da interface e do mecanismo de calibração de temperaturas.

2.3 Materiais e Métodos

Para o desenvolvimento da interface, bem como do calibrador de temperatura e do algoritmo de processamento do sinal, foram utilizados uma série de *softwares* e *hardwares* que serão apresentados e descritos abaixo.

Devido a especificidade do trabalho, todo o material de base para seu desenvolvimento deriva das bibliotecas e *softwares* utilizados e dos manuais dos equipamentos. As sequências de pulsos e outros fundamentos de RMN utilizados, como os métodos de processamento, não serão abordados nesse trabalho.

2.3.1 *Softwares*

Foram desenvolvidas duas interfaces. A primeira delas foi desenvolvida em Python, versão 2.7, utilizando a biblioteca padrão de GUI, Tkinter. Já a segunda interface foi desenvolvida com a versão mais atual de Python, 3.6, e a biblioteca utilizada foi a PyQt5, devido a sua maior variedade de recursos. Observa-se também que, para todo o sistema desenvolvido, o sistema operacional utilizado foi o Windows.

Como ambas as interfaces possuem as mesmas funcionalidades e interagem da mesma forma com as outras *threads* do sistema, todas as imagens e explicações apresentadas correspondem a interface mais atual, mas todos os resultados podem ser diretamente associados à primeira interface desenvolvida.

Nas figuras 7 e 8 estão destacados os *softwares* responsáveis pelo controle dos equipamentos. Através da mediação desses dois programas é realizado o controle remoto do espectrômetro e do controlador de temperatura.

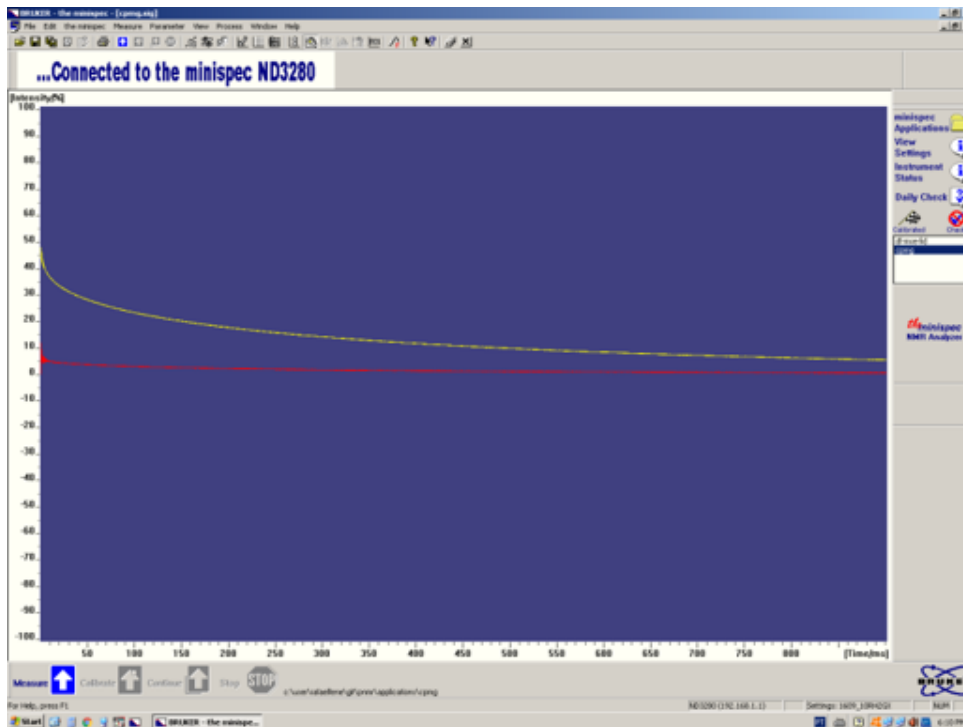


Figura 7: Janela de usuário do *Software* XPEL

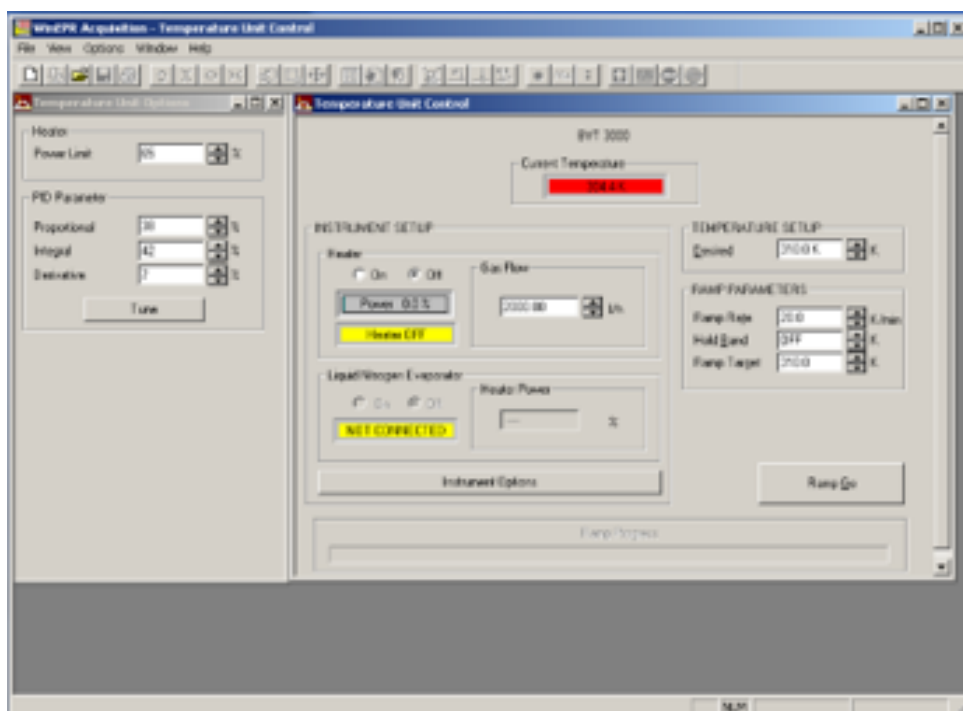


Figura 8: Janela de usuário do *Software* WinEPR Acquisition

No caso do controle dos equipamentos, foi utilizado o Windows ActiveX Server, mecanismo do Windows que permite o controle remoto de objetos do sistema por meio do ambiente do sistema operacional. Ambos os equipamentos utilizados têm implementados tais objetos (WinAcquisit(MELING, 2006) e PNMR(MELING, 2009)) por padrão nos equipamentos da Bruker, o que permite o controle

desenvolvido direto a partir do sistema operacional. Todo o sistema desenvolvido é executado dentro de um mesmo computador, porém, devido ao mecanismo de funcionamento do ActiveX, é completamente possível que a biblioteca de controle seja executada remotamente.

No desenvolvimento do microcomputador medidor de temperatura foi utilizada a interface de programação padrão do Arduino (ARDUINO, 2018), bem como a biblioteca padrão de comunicação serial do Arduino. Como o *hardware* é responsável somente pela medição e transmissão de um nível de tensão, não foi necessário o uso de nenhuma outra biblioteca ou implementação mais rebuscada de código no Arduino.

O algoritmo de processamento dos sinais de RMN foi também desenvolvido em Python 2.7 e também no *software* OriginLab 9, devido a seu uso extensivo no ambiente acadêmico. O núcleo do processamento foi implementado em Python, enquanto a parte periférica, responsável por captação e exibição de dados, foi implementada no *software* OriginLab 9.

2.3.2 Hardwares

Na parte de *hardwares*, foi utilizado um computador pessoal para implementação e teste de todos os códigos, bem como a execução final da interface desenvolvida. Como parte essencial do projeto, foram utilizados os dois equipamentos, o controlador de temperatura BVT 3000 (PODADERA, 2006) e o espectrômetro Minispec mq20 (BRUKER, 2012), ambos os equipamentos desenvolvidos pela empresa alemã Bruker. Destaca-se que é possível seguir o mesmo método de implementação com outros equipamentos da mesma empresa, desde que estes apresentem o mesmo sistema de controle remoto que os equipamentos atuais têm disponível.

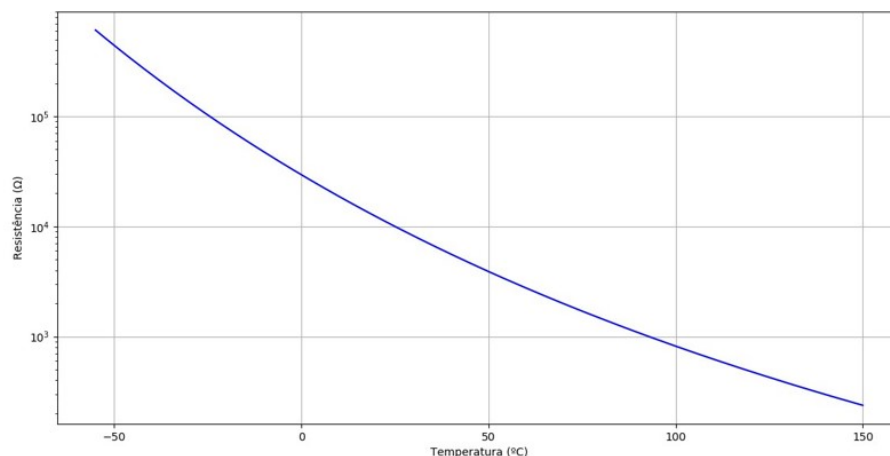


Figura 9: Relação resistência e temperatura do sensor 44006RC

Para o circuito medidor de temperatura foi utilizado o microcontrolador Arduino Uno e como periféricos, um resistor de $10k\Omega$ e o termistor modelo 44006RC (ELECTRONICS, 2008). Toda a comunicação do circuito com o computador e conseqüentemente com a interface é feito por meio de uma porta serial.

Na figura 9 está destacada a relação entre resistência e temperatura do sensor utilizado, destacando seu alcance de temperatura entre -50°C e 150°C .

2.4 Resultados e Testes

Nessa seção serão apresentados os resultados de implementação obtidos ao longo do desenvolvimento da interface e dos outros periféricos abordados nesse trabalho.

2.4.1 Biblioteca de Controle dos Equipamentos

O controle dos equipamentos controlador de temperatura e espectrômetro, como já evidenciado, é feito por meio do mecanismo ActiveX do Windows. Na biblioteca, os objetos são criados e manipulados de acordo com as funções disponíveis.

As funções implementadas na biblioteca estão apresentadas abaixo, e compõe todas as necessidades durante a execução dos experimentos de RMN automatizados:

- **ConnectBVT:** Conexão do computador com o equipamento BVT3000 e checagem de funcionamento do equipamento.
- **ConnectPNMR:** Conexão do computador com espectrômetro e configuração de inicialização do *software* de controle do equipamento.
- **StartBVT:** Inicialização do controlador de temperatura, estabelecendo nível de gás ou de evaporador, ligamento do aquecedor e realização de calibração do controlador PID, caso escolhido pelo usuário.
- **GetTemperature:** Obtenção do valor corrente de temperatura estabelecido pelo controlador de temperatura.
- **SetTemperature:** Estabelecimento de temperatura desejada no controlador de temperatura e espera de tempo determinado pelo usuário para estabilização da temperatura.
- **ExecuteApplication:** Execução de aplicação escolhida e espera de término e aquisição de dados da aplicação.
- **AbortApplication:** Interrupção de aplicação em corrente execução.
- **CheckGasFlow:** Verificação de funcionamento do fluxo de gás. Função de segurança para que o programa encerre em caso de mal funcionamento do fluxo de gás.
- **DoRamp:** Execução de rampa em variações bruscas de temperatura que não devem ser feitas diretamente por questão de segurança dos equipamentos.
- **Finish:** Desligamento dos equipamentos e encerramento de conexão remota.

2.4.2 Interface de Comunicação com Usuário

Para a GUI foram implementadas diversas funcionalidades. Como função principal, foi implementada a execução de experimentos, na qual é possível determinar quais temperaturas e quais aplicações serão executadas. Para cada temperatura estabelecida, todas as aplicações escolhidas serão executadas.

Na execução de experimentos, é possível determinar quais aplicações, quais temperaturas, tempo de espera e dados de arquivo para registro de experimento. Também é configurável o tipo de temperatura de execução (altas ou baixas), o fluxo de gás ou do evaporador, situações específicas para realização de rampas e realização ou não da sintonia do PID. Na seção de definição de temperaturas existem três formas de determinação. A primeira delas é uma única temperatura de execução, a segunda é um vetor linear de temperaturas e a terceira é por meio de um arquivo externo com as temperaturas desejadas.

Além da execução de experimentos, a interface possui outras funcionalidades, como a adição e remoção de aplicações, ou a modificação de parâmetros. Todas as funcionalidades existentes na interface estão apresentadas em detalhes no apêndice B.

2.4.2.1 Resultados Experimentais

A análise mais simples que pode ser feita em RMN de 1H no domínio do tempo (1H TD-NMR) em materiais heterogêneos é a separação de sinais com base na mobilidade molecular. Devido à forte interação dipolar entre os núcleos de 1H , os sinais provenientes de moléculas mais rígidas (fração sólida das amostras) têm tempos de decaimento curtos (constante de decaimento T_{2s}^*) e formas Gaussianas, sendo expresso matematicamente por $s(t) = e^{\frac{-t^2}{2(T_{2s}^*)^2}}$.

No entanto, o sinal proveniente da fase rígida da amostra decai muito rapidamente, $20\mu s$. Este decaimento é tipicamente da ordem do chamado tempo morto das sondas de RMN (intervalo de tempo de espera necessário entre a aplicação do pulso e o início da aquisição em que do sinal). Isso faz com que se perca informação sobre o sinal da fase rígida da amostra, pois boa parte do sinal já terá decaído após a aquisição. Uma forma de diminuir este problema baseia-se na aplicação de uma sequência de pulsos chamada de Magic-Sandwich Echo (MSE) para produzir um eco de spins antes da aquisição do sinal de RMN, chamado de *free induction decay* (FID). Como a sequência de MSE foi desenhada para refocar a interação dipolar, a aquisição do eco após a sequência de MSE (MSE-FID) permite detectar o sinal dos componentes rígidos. A figura 10 mostra uma sequência representação da sequência de impulsos MSE.

Na imagem, em A está representado um conjunto de pulsos de RF que formam a sequência de Magic Sandwich Echo (MSE). O sinal de RMN adquirido após a aplicação dessa sequência é um eco onde o efeito da inhomogeneidade do campo magnético e da interação dipolar entre os núcleos de hidrogênio são ambos refocados após um período de algumas dezenas de μs permitindo que a aquisição seja deslocada para o máximo do eco e sinais com decaimento muito rápidos possam ser adquiridos. Os intervalos dependem da magnitude da interação dipolar, mas tipicamente são menores que $55\mu s$. As barras verticais em preto representam pulsos de RF de $\pi/2$. Em B, destaca-se a representação de um sinal típico contendo uma fase sólida e uma fase rígida.

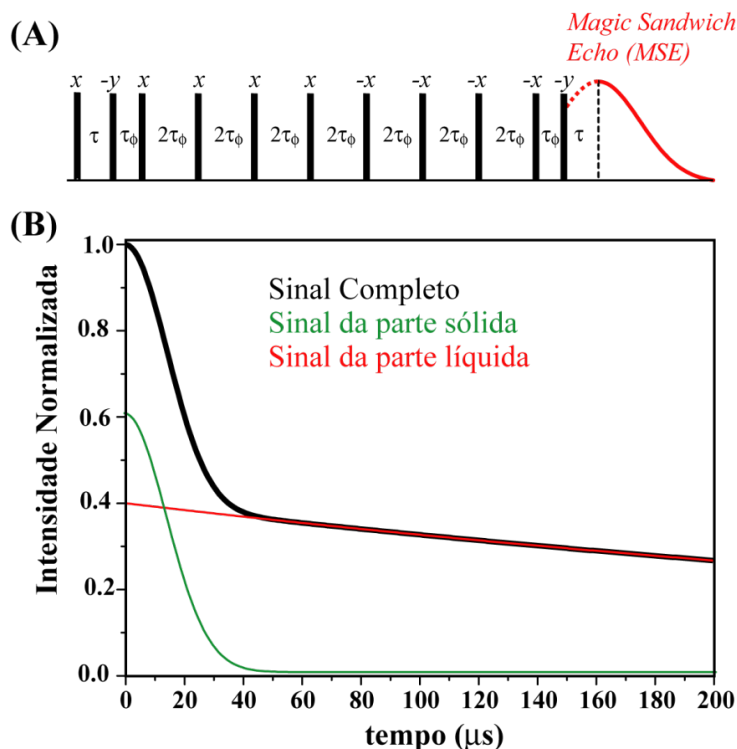


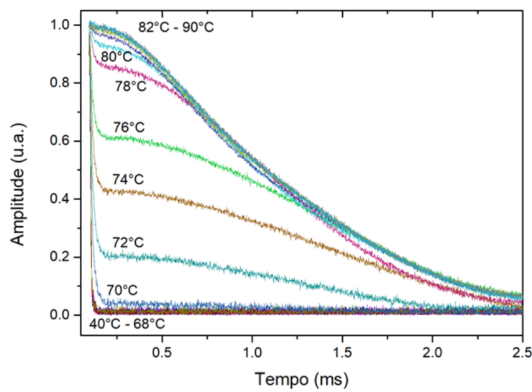
Figura 10: Exemplo de sequência de pulsos MSE e sinal típico contendo fases sólida e líquida

A sequência de pulsos MSE-FID é um dos exemplos, entre as diversas sequências utilizadas frequentemente, de aplicação do método automatizado de experimentação, pois permite a realização de experimentos em função da temperatura com uma eficiência muito maior.

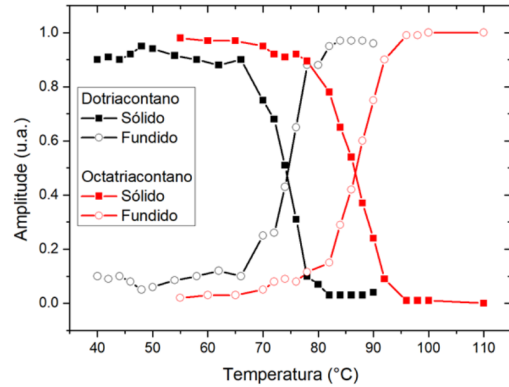
Outro exemplo da análise exploratória em que utilizamos a sequência MSE-FID se refere a determinação da temperatura de fusão de parafinas fornecidas pelo laboratório PDISO/QM da Petrobras. A Figura 11 apresenta o acompanhamento do processo de fusão das parafinas padrões $C_{32}H_{66}$ (dotriacontano) e $C_{38}H_{78}$ (octatriacontano) desde a temperatura de 40°C até 100°C . Na Figura 11a o sinal MSE-FID da parafina dotriacontano em mais baixas temperaturas contém somente a componente sólida, mas muda drasticamente na faixa de temperatura de 70°C a 80°C , evidenciando as variações na contribuição dos componentes da fase sólida e fundida (tipo líquida) do sistema. Na região de alta temperatura ($>80^\circ\text{C}$) sinal da fase sólida é totalmente suprimido. Isso mostra a potencialidade de determinar as temperaturas de fusão das parafinas como resultado das variações na mobilidade molecular.

A Figura 11b mostra as curvas para as frações de sólido e fundido obtidas após processamento dos sinais MSE-FID tal como descrito anteriormente. Obtém-se assim as variações das frações sólido e fundido em função da temperatura. Nota-se que as temperaturas em que ocorre a transição sólido-fundido são facilmente distinguidas entre as duas amostras, demonstrando o potencial da análise para determinação das temperaturas de fusão. Por exemplo, se definirmos a temperatura de fusão medida por RMN T_f^{RMN} como sendo o ponto de cruzamento entre as curvas da fase sólida e da fase líquida, obtém-se $T_f^{RMN} = 75^\circ\text{C}$ e $T_f^{RMN} = 86^\circ\text{C}$ para as amostras dotriacontano e octatriacontano, respectivamente.

Nesse experimento, foram amostradas 30 temperaturas diferentes. Considerando o tempo médio para estabelecimento de temperatura de 15 minutos e o tempo médio da aplicação da sequência de pulso de 5 minutos, o tempo total do experimento é de aproximadamente 10 horas. Considerando a carga



(a) Sinais FID-MSE em função da temperatura entre 40°C e 100°C de 2°C, para a parafina Dotriacontano



(b) Fração sólida e líquida em função da temperatura do Dotriacontano e do Octatriacontano, obtendo respectivamente $T_f^{RMN} = (75 + -2)^{\circ}C e T_f^R = (86 + -2)^{\circ}C$.

Figura 11: Exemplo de experimento FID-MSE em função da temperatura para Dotriacontano e Octatriacontano

horária de um pesquisador como 8 horas, esse experimento teria duração de mais de um dia, podendo ocasionar problema nos resultados obtidos devido a mudanças ambientais e ausência de homogeneidade do experimento.

Uma preocupação da realização desse tipo de experimento é a homogeneidade da realização, mantendo constante os intervalos, uma vez que está sendo estudado o comportamento de fusão da amostra. O sistema automatizado viabiliza a realização muito mais homogênea de tais experimentos, garantindo a excelência de execução.

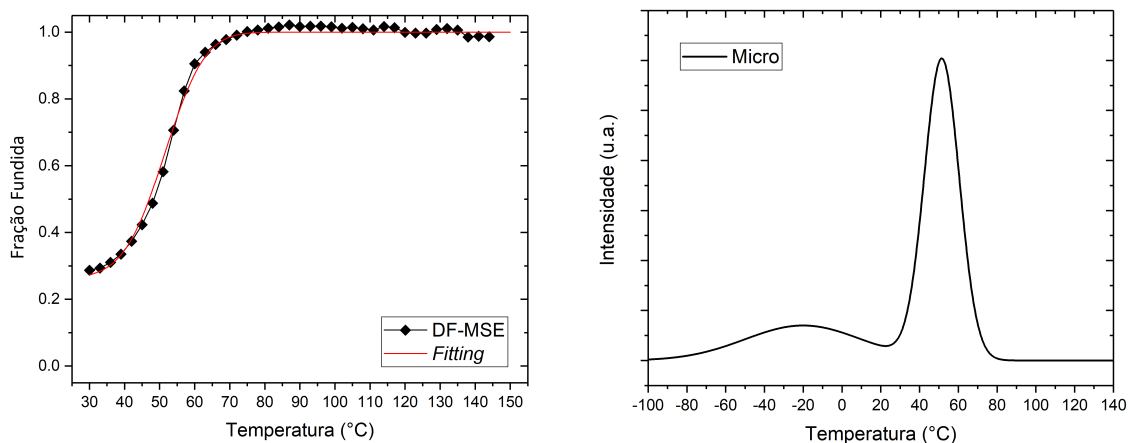
Outro exemplo, é uma amostra de parafina comercial similar aquelas encontradas em dutos de transporte. Ao contrário das mostradas até agora, esta parafina apresenta distribuição de tamanhos de cadeia que levam a distribuição de ponto de fusão. Na figura 12, observa-se um exemplo de experimento com esse tipo de amostra com o sistema automatizado.

Nessa situação, foram estabelecidas 40 temperaturas, resultando em uma duração total de experimento de 13,5 horas. Considerando que um pesquisador consiga realizar em média, conciliando com suas outras atividades, um experimento a cada dois dias, e que o sistema automatizado consegue trabalhar 24 horas por dia, realizando aproximadamente 90% de um experimento por dia, teremos ao longo de um mês aproximadamente 26 experimentos realizados pelo sistema automático e apenas 10 experimentos pelo sistema manual.

Observa-se portanto um aumento de eficiência de mais de 150% na realização de experimentos, além do aumento de eficiência do pesquisador nas suas outras atividades, uma vez que ele não precisará manter a constante interação com a experimentação realizada.

Outra sequência de pulsos de extrema importância dentro dos laboratórios de RMN é a sequência CPMG, que trabalha com a medida do tempo de relaxação T_2 e a dinâmica do confinamento molecular.

O tempo de relaxação T_2 trata-se de uma grandeza extremamente importante em RMN de baixo campo, por sua sensibilidade à dinâmica e confinamento molecular e interação com íons magnéticos.



(a) Curva gerada a partir de sinais de FID-MSE amostra- (b) Sinal processado para determinação da distribuição de pontos de fusão de fusão

Figura 12: Sinal de RMN FID-MSE na determinação da distribuição de temperaturas de fusão para mistura de parafinas

No caso específico de sistemas poliméricos o tempo de relaxação T_2 dos núcleos de 1H é definido pela presença de flutuações temporais na interação dipolar magnética, ou seja, é uma sonda natural de dinâmica molecular. De modo geral, quando mais curto o tempo de relaxação T_2 , mais rígido é o sistema. Assim, a presença de segmentos moleculares com maior ou menor grau de imobilização pode ser discriminada através da medida do perfil de distribuição de T_2 na amostra. O tempo de relaxação T_2 pode ser obtido a partir do decaimento dos múltiplos ecos de spin obtidos pelo trem de pulsos de π aplicados na sequência de CPMG, como função do tempo ao eco. A partir desse decaimento o perfil de distribuição de T_2 é obtido pela inversão de Laplace dos decaimentos de CPMG.

Aqui apresentamos um exemplo de estudo via CPMG realizado para caracterizar ligantes asfálticos (componente principal das misturas asfálticas utilizadas em pavimentação). O objetivo desses estudos foi explorar o efeito do contraste de mobilidade molecular no sinal de RMN em função da temperatura. Em misturas multicomponentes foram observadas sinais com decaimento muito rápido (proveniente de segmentos com baixa mobilidade, i.e, componentes rígidos ou sólidos) e outros com decaimento lento (proveniente de segmentos com maior mobilidade, i.e., componentes móveis) o que permitiu analisar a composição das misturas. Além disso, a análise de parâmetros de RMN que enfatizam mudanças no contraste de mobilidade em função da temperatura permitiu, por exemplo, terminar transições dinâmicas que podem ser associados com o amolecimento e fluidez dos CAP e suas misturas com polímeros.

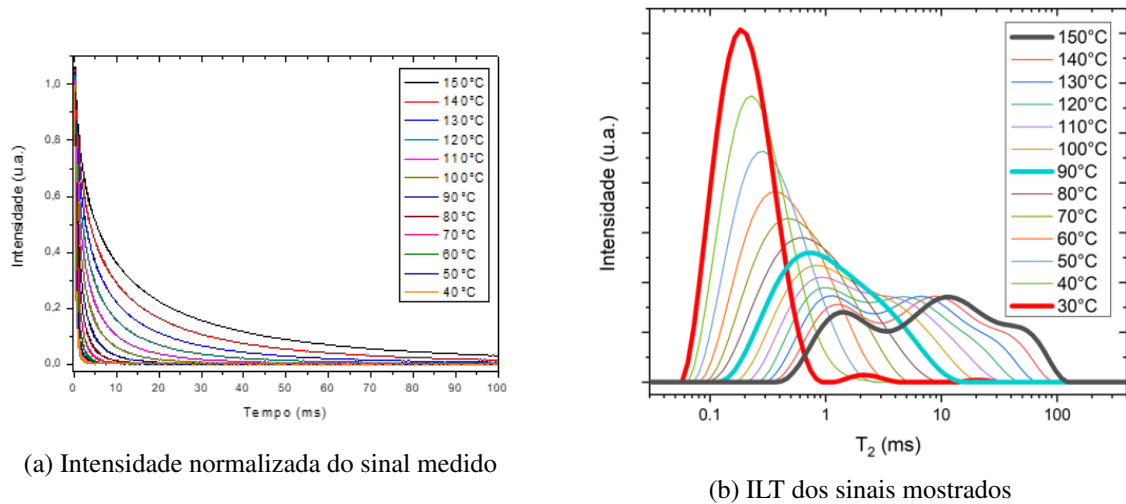


Figura 13: Comparação de comportamento em temperatura usando a sequência CPMG

Nesse exemplo, apresentado acima, destaca-se mais uma situação em que o sistema automatizado foi fundamental para a otimização da realização de experimentos em função da temperatura, bem como a maior homogeneidade da realização do experimento. Na figura 13b também é possível observar uma aplicação dos algoritmos matemático de ILT desenvolvidos, permitindo extrair informações do sinal de RMN obtido.

2.4.3 Microcomputador medidor de temperatura

Na interface desenvolvida existe também a funcionalidade correspondente à calibração da temperatura na amostra de acordo com a temperatura no equipamento, assumindo uma relação linear entre elas. Para utilização dessa funcionalidade é necessária a conexão do circuito medidor de temperatura. A janela de configuração de calibração de temperatura se assemelha muito a configuração de experimentos, com exceção da escolha de aplicações, uma vez que estas não são necessárias nesse tipo de execução. Ao final da execução os parâmetros de calibração são automaticamente atualizados para experimentos futuros.

Na figura 14 está destacada uma curva de calibração a partir do método manual de calibração, por meio da utilização de um termopar e um multímetro. Da mesma forma, a figura 15 destaca uma curva gerada a partir do mecanismo automático de calibração desenvolvido.

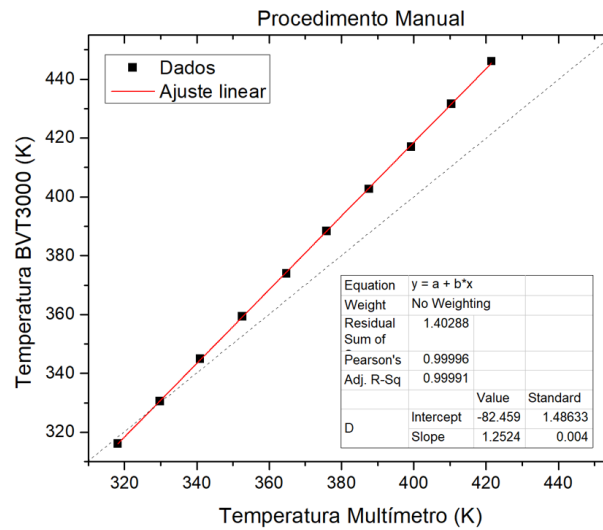


Figura 14: Curva manual de correlação entre temperaturas na amostra e no equipamento

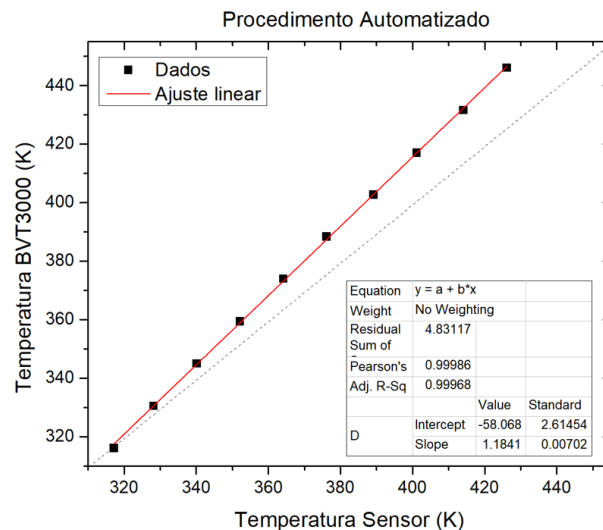


Figura 15: Curva automática de correlação entre temperaturas na amostra e no equipamento

É possível observar, por meio da análise das duas curvas geradas, que, apesar de pequenas divergências de medição devido a diferenças entre os sensores utilizados, ambos os métodos de medição tem resultados satisfatoriamente equivalentes.

Os coeficientes encontrados a partir dos métodos manual e automático foram respectivamente (1,25; -82,46) e (1,18, -58,07). Apesar da divergência entre os coeficientes lineares parecer significativa (-82,46 e -58,07), a extensão de temperaturas onde a curva é efetiva (320K a 420K) garante que essa divergência, atrelada à diferença entre os coeficientes angulares (1,25 e 1,18), não represente grandes divergências entre as duas curvas obtidas.

3 CONCLUSÃO

Analisando os resultados obtidos nesse trabalho é possível observar que o *software* desenvolvido será de extrema utilidade para aqueles que precisarem realizar experimentos de RMN em função da temperatura, o que é extremamente comum no laboratório de baixo campo do IFSC (Instituto de Física de São Carlos), onde o trabalho foi desenvolvido, também na área de RMN do CENPES (Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello, unidade da Petrobras responsável pelas atividades de pesquisa e desenvolvimento) e no Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), onde o *software* também será utilizado.

Em função das duas versões desenvolvidas, o programa está adaptado a sistemas operacionais mais antigos, como Windows XP, com a primeira versão, bem como a sistemas operacionais atuais pela segunda versão implementada. Outro ponto de generalidade do sistema é sua aplicação em outros espectrômetros desenvolvidos pela empresa Bruker, desde que estes também possuam o mecanismo de controle por meio do ActiveX.

Outros aspectos interessantes de observação do trabalho são o *hardware* de medição e calibração de temperatura e o processamento de dados de RMN por ILT que, ao lado da automação dos experimentos, preenchem todo o caminho de análise de dados de RMN.

Sobre o processamento de dados é interessante observar que, como o núcleo de processamento foi também desenvolvido em Python, será facilitada uma futura integração entre o processamento e a interface de aplicação de experimentos. A implementação realizada foi integrada com o *software* OriginLab devido a requerimentos do ponto de vista dos usuários comuns, mas nada impede a implementação do interfaceamento por outros meios.

Do *hardware* de calibração dos parâmetros de temperatura é interessante observar que o protótipo desenvolvido, apesar de funcional, pode ser integrado em uma única placa, substituindo inclusive o microcontrolador utilizado. Uma sugestão de microprocessador para substituição seria um PIC, visto que a única função no circuito é a transmissão serial dos dados.

O ponto de maior ênfase desse trabalho é quanto a biblioteca de controle dos equipamentos desenvolvida. Por meio dela é possível implementar uma infinidade de métodos de automatização de experimentos, por meio de GUI como foi desenvolvido, ou toda a automatização em código, para situações mais específicas de experimentação. Como a linguagem Python é extremamente difundida atualmente e uma linguagem de fácil aprendizado, isso permite a implementação direta em código de outros métodos de automação por usuários que tenham apenas um conhecimento básico de programação.

REFERÊNCIAS

- ARDUINO. 2018. Disponível em: <<https://www.arduino.cc/>>.
- BLUMICH B., H.-P. S. Z. W. **Compact NMR**. [S.l.: s.n.], 2014.
- BRUKER. **Temperature-controlled Time Domain NMR measurements with minispec Plus and BVT3000 Tempering Unit**. [S.l.], 2012.
- ELECTRONICS, M. **44006RC Precision Epoxy NTC Thermistor**. [S.l.], 2008.
- MELING, H. **BRUKER WinEPR Acquisition Software for Windows Bruker Temperature Unit Server Methods**. [S.l.], 2006.
- _____. **The Minispec Software for Windows PNMR Server Methods**. [S.l.], 2009.
- PODADERA, D. **BVT3000 - Variable Temperature Unit Technical Manual**. [S.l.], 2006.
- PYQT5. 2018. Disponível em: <<https://pypi.org/project/PyQt5/>>.
- PYTHON. 2018. Disponível em: <<https://www.python.org/>>.
- SLICHTER, C. P. **Principles of Magnetic Resonance**. [S.l.: s.n.], 1990.
- TIKHONOV A.N., A.-V. Solutions of ill-posed problems. **John Wiley and Sons**, 1977.
- TKINTER. 2018. Disponível em: <<https://docs.python.org/3/library/tkinter.html>>.

Apêndices

APÊNDICE A – ALGORITMOS DE PROCESSAMENTO

Em paralelo ao projeto de automação de experimentos, foram implementados algoritmos de processamento de sinais de RMN a fim de completar a cadeia de automação, partindo da aquisição até o processamento dos dados adquiridos.

Após realizados os experimentos de RMN, é necessário realizar o processamento do sinal obtido. Tal processamento é feito por meio do *software* OriginLab utilizando métodos de ILT por Regularização de Tikhonov (TIKHONOV A.N., 1977). O algoritmo de processamento matemático foi desenvolvido em Python e foi gerado um executável acessado pelo OriginLab, a partir do qual é transmitido os dados de entrada e recebido os dados de saída.

Resumindo o mecanismo de funcionamento do algoritmo, o sinal obtido segue um comportamento bem definido e o objetivo do processamento é determinar as componentes que constroem tal sinal. Um exemplo de sinal para um determinado tipo de aplicação tem um comportamento do tipo $e^{-\frac{t}{T}}$. Por meio do algoritmo de ILT, encontra-se os componentes desse sinal, como destacado na figura 16.

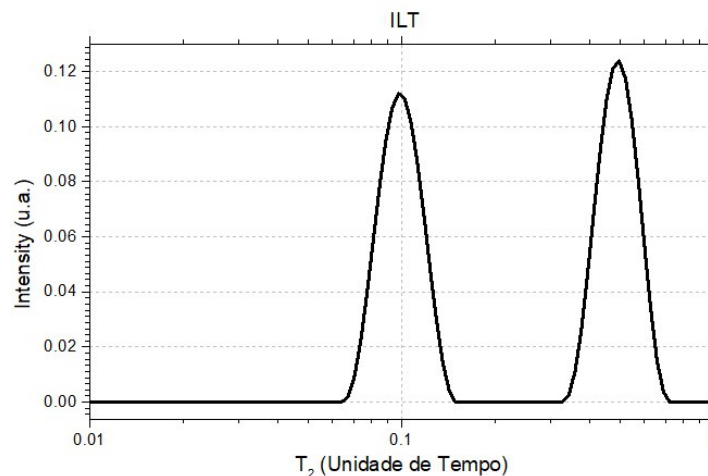


Figura 16: Resultado de processamento de ILT para sinal do tipo $e^{-\frac{t}{T}}$ com duas componentes

APÊNDICE B – MANUAL DESCRITIVO DO SOFTWARE

B.1 Execução de Experimento

Na execução de experimentos foi desenvolvida a janela como destacado na figura 17. É possível determinar quais aplicações, quais temperaturas, tempo de espera e dados de arquivo para registro de experimento. Também é configurável o tipo de temperatura de execução (altas ou baixas), o fluxo de gás ou do evaporador, situações específicas para realização de rampas e realização ou não da sintonia do PID. Na seção de definição de temperaturas existem três formas de determinação. A primeira delas é uma única temperatura de execução, a segunda é um vetor linear de temperaturas e a terceira é por meio de um arquivo externo com as temperaturas desejadas.

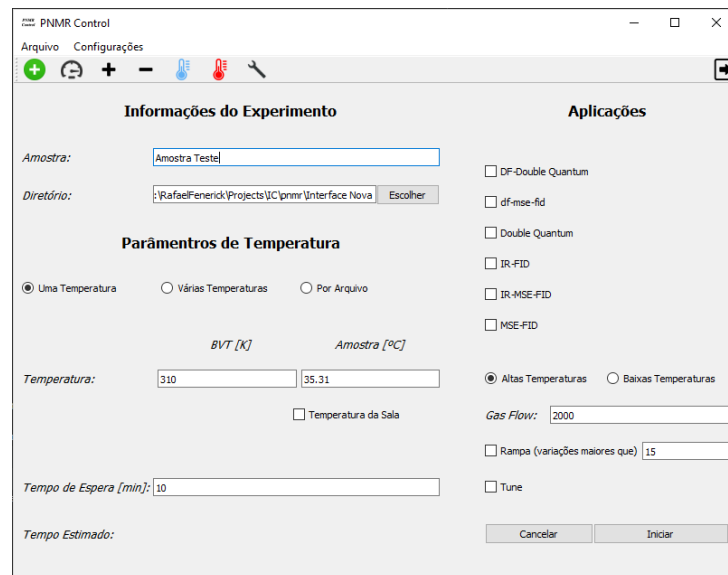


Figura 17: Configuração de experimentos

Observa-se também na parte de temperaturas, que há uma diferença entre a temperatura estabelecida no equipamento e a real temperatura apresentada na amostra. Para resolver essa divergência foi implementado um método automático de calibração também apresentado abaixo. É importante destacar que o usuário pode trabalhar tanto determinando a temperatura que deseja na amostra, quanto determinando a temperatura no equipamento.

Sobre a execução de rampas, estas são obrigatórias ao início e término do experimento, independentemente da decisão do usuário. A única configuração que cabe à determinação do usuário é quanto a variação mínima entre temperaturas que requeira a execução de rampa e não o estabelecimento direto da temperatura.

B.2 Adição e Remoção de Aplicações

A interface possui uma base de dados com todas as aplicações desejadas. Para inserir novas aplicações à essa base ou remover aplicações correntemente existentes essa funcionalidade da interface é

utilizada. A figura 18 apresenta a janela de adição de aplicações, enquanto a figura 19 apresenta a janela de remoção de aplicações.

Para adição de aplicações é necessário determinar o nome desejado para a nova aplicação no banco de dados, bem como a localização atual desta aplicação no computador, para que esta possa ser transferida para o banco do programa.

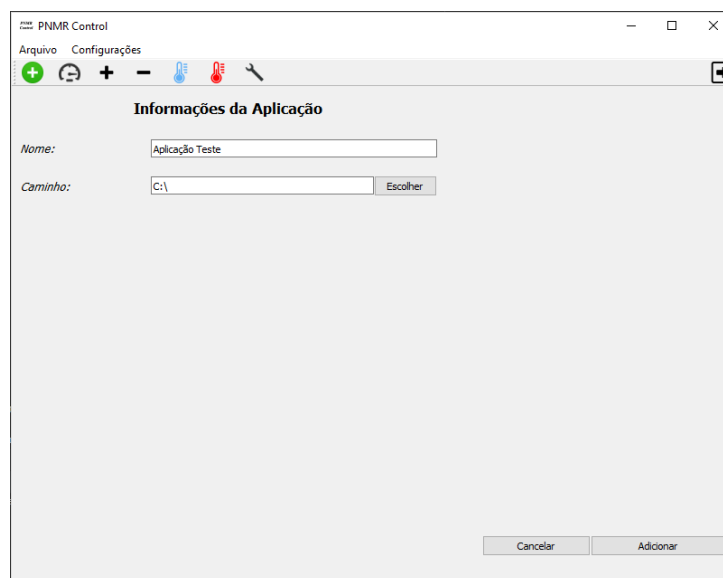


Figura 18: Adição de aplicações ao banco de dados

Quanto a remoção de aplicações, é apresentada uma lista com todas as aplicações atualmente existentes no banco de dados e cabe ao usuário selecionar todas aquelas que deseja remover.

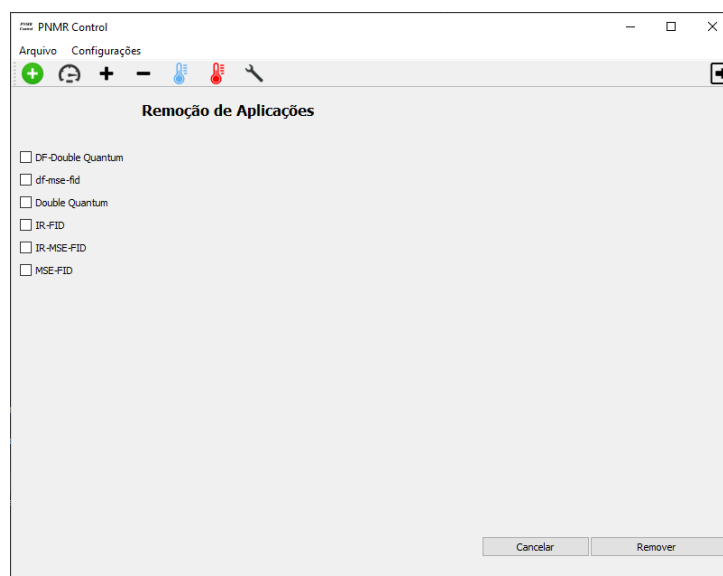


Figura 19: Remoção de aplicações do banco de dados

B.3 Configuração de Parâmetros

A temperatura na amostra possui uma correlação linear com a temperatura no equipamento, portanto é necessário configurar os coeficientes angular e linear que correspondam a essa relação de temperaturas. Na interface também existe a janela correspondente a essa execução. Observa-se que essa relação linear não é a mesma para baixas e altas temperaturas, portanto existem dois conjuntos de temperatura, uma para cada tipo de experimento.

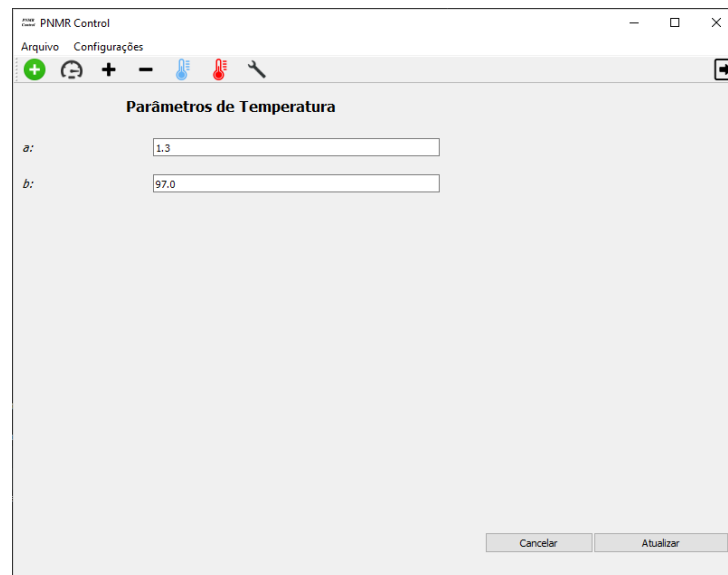


Figura 20: Configuração de parâmetros de calibração de temperatura

Sobre estes parâmetros é importante destacar que o processo de determinação existente também era manual e extremamente laborioso. Portanto, foi desenvolvido um mecanismo automático de calibração, o qual será descrito em seções subsequentes.

Outra possível configuração é quanto ao número serial do equipamento e o caminho do software do espectrômetro. É essencial a determinação dessas duas informações para que seja possível a comunicação remota com o espectrômetro. Esse ponto dependerá do laboratório e do equipamento utilizado e o usuário deve se atentar em alterá-lo uma vez instalado o programa em um novo computador. Na figura 21 está apresentada a janela de configuração desses parâmetros.

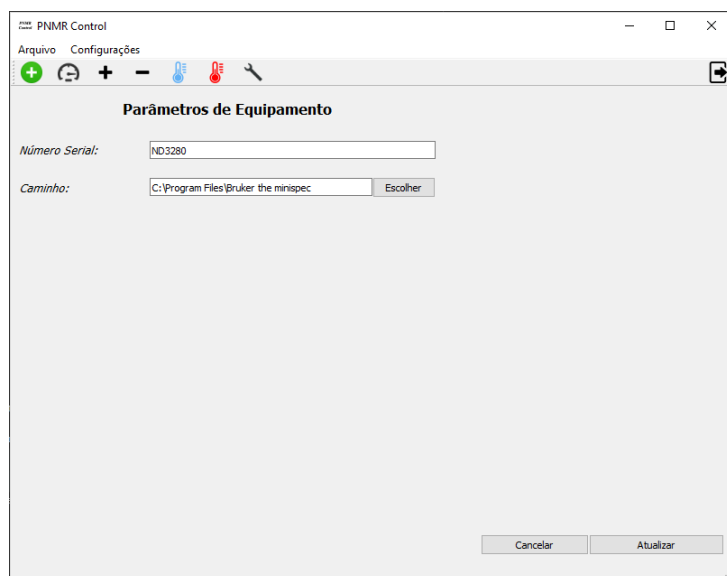


Figura 21: Configuração de parâmetros do espectrômetro