RAPHAEL GARCIA MOREIRA

**Fabricação e modelagem de uma nova geometria para espectrometria de
mobilidade iônica de tolueno, propanol e água com elevada relação sinal-
ruído**

São Paulo

2018

RAPHAEL GARCIA MOREIRA

Fabricação e modelagem de uma nova geometria para espectrometria de mobilidade iônica de tolueno, propanol e água com elevada relação sinal-ruído

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

São Paulo

2018

RAPHAEL GARCIA MOREIRA

Fabricação e modelagem de uma nova geometria para espectrometria de mobilidade iônica de tolueno, propanol e água com elevada relação sinal-ruído

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Microeletrônica

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho

São Paulo
2018

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Moreira, Raphael Garcia

Fabricação e modelagem de uma nova geometria para espectrometria de mobilidade iônica de tolueno, propanol e água com elevada relação sinal-ruído / R. G. Moreira -- versão corr. -- São Paulo, 2018.
160 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Espectrômetro 2.Espectrometria mobilidade iônica 3.Ionização por descarga elétrica 4.Relação entre sinal e ruído I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

Agradeço ao Criador.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho pela dedicada orientação e discussões ao longo deste trabalho, estando sempre presente.

Ao pessoal do Laboratório de Sistemas Integrados LSI/PEE/EPUSP por todo apoio e orientações: Adir Moreira, Julio Cesar, Nelson Ordonez, Ricardo Rangel, Rubinho, sr. Elísio.

Aos professores: Dr. Eduardo Lorenzetti Pellini, Dr. Emilio Del-Moral-Hernandez, Dr. Ronaldo Domingues Mansano,

Aos colegas da FATEC: Arruda, Ichiro, Reis, Ricardo, Ruas e Willian. Uma excelente jornada concluída.

À especialista bibliotecária Dra. Ana Maria, pelas excelentes contribuições feitas durante este trabalho. Ao pessoal da secretaria de Pós-Graduação, sempre prestativos: Claudinha, Eliana, Elisabete, Simone e Leandro.

Ao professor Osvaldo Nakao, que sempre encontrou um tempinho para nos orientar em meio a tantos compromissos.

Aos meus pais e irmão. Aos meus sogros e cunhado, especialmente à minha sogra Dra. Rosa.

Um débito ilimitado de gratidão vai para minha estimada esposa Lucia, que possamos continuar a fazer grandes conquistas juntos, minha companheira e melhor amiga. Você merece o crédito por qualquer sucesso que alcançamos e que alcançaremos, obrigado!

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos de Doutorado. Muito obrigado!

E a todos que colaboraram direta ou indiretamente na execução deste trabalho.

EPÍGRAFE

“If there is any period one would desire to be born in, is it not the age of revolution; when the old and the new stand side by side, and admit of being compared; when the energies of all men are searched by fear and by hope; when the historic glories of the old can be compensated by the rich possibilities of the new era? This time, like all times, is a very good one, if we but know what to do with it.”

Ralph Waldo Emerson

RESUMO

Neste trabalho é apresentada uma nova geometria e os critérios de projeto para dispositivos de espectrometria de mobilidade iônica, com objetivo de aumentar a relação entre sinal e ruído detectados pelos eletrômetros que compõem a região de detecção, quando associado à ionização baseada em descargas elétricas que tipicamente emitem maior interferência eletromagnética em relação a outros tipos de ionização. A geometria e os critérios de projeto foram estabelecidos com o auxílio do simulador de trajetórias iônicas SIMION versão 8.1 e comparada com espectrômetros de mobilidade iônica do estado-da-arte. Os resultados das simulações dos dispositivos foram avaliados por meio dos testes estatísticos não-paramétricos de Iman-Davenport e Holm. O resultado indicou que a geometria proposta apresentou compatibilidade com as melhores características dos espectrômetros atuais com confiança estatística a 95 %. Na sequência a geometria proposta foi simulada, fabricada e testada para detecção dos íons de: tolueno – C_7H_8 ($C_5H_5^+$, $C_6H_5^+$, $C_7H_7^+$), propanol – C_3H_8O (CH_3^+ , CH_3O^+ , $C_2H_3^+$, $C_2H_4O^+$, $C_2H_5O^+$, $C_3H_6^+$, $C_3H_7^+$, $C_3H_7O^+$) e água – H_2O (H^+ , HO^+ , H_2^+ , O^+). Os picos de corrente iônica detectada nos eletrômetros indicaram coerência com as trajetórias simuladas para estes conjuntos de íons. Além disso, os resultados experimentais apresentaram um aumento na relação entre sinal e ruído para a nova geometria proposta que foi validada pelo teste de comparação pareada não-paramétrico de Wilcoxon a 95 % de confiança estatística.

Palavras-chave: Espectrômetro. Espectrometria mobilidade iônica. Ionização por descarga elétrica. Relação entre sinal e ruído.

ABSTRACT

In this work, a new geometry and a design criteria for ion mobility spectrometry devices was presented, aiming to increase the signal-to-noise ratio detected by electrodes of the detection region, when associated with ionization based on electrical discharges. The new geometry and the design criteria were established in the SIMION version 8.1 (an ionic trajectory simulator) and compared with the state-of-art ion mobility spectrometers. The results from device simulations were evaluated using the non-parametric statistical test of Iman-Davenport and Holm. The result indicated that the proposed design criteria presented compatibility with the best characteristics of current spectrometers with statistical evidence at 95%. The proposed geometry was simulated, fabricated and tested for the following solvents: toluene – C_7H_8 ($C_5H_5^+$, $C_6H_5^+$, $C_7H_7^+$), propanol – C_3H_8O (CH_3^+ , CH_3O^+ , $C_2H_3^+$, $C_2H_4O^+$, $C_2H_5O^+$, $C_3H_6^+$, $C_3H_7^+$, $C_3H_7O^+$) and water – H_2O (H^+ , HO^+ , H_2^+ , O^+). The peaks of ion current detected in the electrometers occurred at approximate positions of the simulated trajectories for these sets of ions. In addition, the experimental data showed an increase in the signal-to-noise ratio for the proposed new geometry that was validated by the test statistic of Wilcoxon signed rank at 95% statistical confidence.

Keywords: Spectrometer. Ion mobility spectrometry. Discharge ionization. Signal-to-noise ratio.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Partes principais de um IMS.	24
Figura 2– Visão qualitativa dos tipos de IMS atualmente disponíveis em versões comerciais	26
Figura 3– Esquema de funcionamento de um dispositivo DTIMS convencional. . .	29
Figura 4– Mobilidade iônica K versus a massa atômica de moléculas orgânicas. . .	35
Figura 5– Analisador de mobilidade de partículas.	41
Figura 6– Ilustração do conceito de seleção de partículas a partir do ajuste do campo elétrico.	42
Figura 7– Vista em corte do espectrômetro de mobilidade de partículas.	43
Figura 8– Vista em corte do dispositivo DMS500 da empresa Cambustion, apresentado na Patente n. 2.378.510.12 de 2003.	44
Figura 9- Vista em corte do dispositivo DMS500 apresentado na Patente n. 6.828.794.7 de 2004.. . . .	45
Figura 10– Medidor diferencial plano tipo aIMS.	46
Figura 11– Operação básica do dispositivo	47
Figura 12– Região de separação/detecção do dispositivo aIMS. Vista em corte. . .	48
Figura 13– Esquema de funcionamento da nova geometria para dispositivos aIMS. .	55
Figura 14– Ilustração da câmara de separação/detecção do dispositivo aIMS proposto.	57
Figura 15– Detalhe do degrau δ calculado em função do ângulo ϕ e espessura do eletrodo de compensação Δ_z e o espaçador de espessura Δ'_z	58
Figura 16– Conjunto de eletrodos para foco dos íons usado como região de ionização.	65
Figura 17– Geometria gerada para simulação do dispositivo de Tammet, Mirme e Tamm (2002).	66
Figura 18- Geometria gerada para simulação do dispositivo de Reavell e Collings (2004).	67
Figura 19- Geometria gerada para simulação do dispositivo proposto neste trabalho. .	68
Figura 20– Geometria bidimensional de uma malha projetada para atenuação de campos elétricos.	70

Figura 21– Vista esquemática em corte do dispositivo aIMS fabricado.	73
Figura 22– Conexão elétrica entre câmara de ionização e circuitos de detecção. . .	74
Figura 23- Geometria gerada para simulação do dispositivo proposto neste trabalho para validação experimental.	75
Figura 24– Configuração da montagem do dispositivo aIMS.	76
Figura 25– Configuração da entrada de vapores gerados.	77
Figura 26– Probabilidade de colisão de íons que apresentem a mobilidade iônica K com cada eletrodo de detecção (equação (2.26)) para a geometria proposta neste trabalho.	79
Figura 27– Valores calculados do degrau δ (equação (3.7)) e ângulo ϕ (equação (3.6)) para a geometria proposta neste trabalho.. . . .	80
Figura 28– Simulação de um enxame de 80 íons com quatro massas diferentes (20 íons de cada para cada massa): 1 amu (preto), 10 amu (vermelho), 50 amu (verde) e 100 amu (azul).	81
Figura 29– Distribuição do potencial elétrico ao longo do dispositivo simulado. . .	82
Figura 30– Apresentação das posições médias de colisão ao longo do eixo axial Z por: massa do íon $m_{\text{íon}}$, velocidade de deriva v_d , seção de choque pela carga unitária $\Omega/q_{\text{íon}}$ e mobilidade iônica K , para a geometria proposta neste trabalho.	83
Figura 31– Resolução por eletrodo de acordo com a equação (2.27) para a geometria proposta neste trabalho.	84
Figura 32– Número de colisões por eletrodo de detecção e por eletrodo de compensação para a geometria proposta neste trabalho.	85
Figura 33- Número de colisões por eletrodo de detecção e por eletrodo de compensação para a geometria proposta neste trabalho.	86
Figura 34- Número de colisões por eletrodo de detecção e por eletrodo de compensação para a geometria proposta neste trabalho.	87
Figura 35- Número de colisões por eletrodo de detecção e por eletrodo de compensação para a geometria proposta neste trabalho.	88
Figura 36- Número de colisões por eletrodo de detecção para a geometria de Tammet, Mirme e Tamm (2002) [29] modificada e simulada.	89
Figura 37- Número de colisões por eletrodo de detecção e por segmento de eletrodo na malha de proteção da geometria de Reavell e Collings (2004) [10] modificada e simulada.	90
Figura 38- Probabilidade de colisão de íons que apresentem a mobilidade iônica K com cada eletrodo de detecção (equação (2.26)) para a geometria proposta neste trabalho.	94

Figura 39- Valores calculados do degrau δ (equação (3.7)) e ângulo φ (equação (3.6)) para a geometria proposta neste trabalho.	95
Figura 40- Simulação do enxame descrito na Tabela 4.	96
Figura 41- Distribuição do potencial elétrico ao longo do dispositivo simulado. . .	97
Figura 42- Resolução por eletrodo de acordo com a equação (2.27) para a geometria proposta neste trabalho.	98
Figura 43- Número de colisões por eletrodo obtido a partir da simulação dos íons de água apresentados na Tabela 7 comparado com a tensão medida na saída do circuito de amplificação a partir do experimento real com água.	99
Figura 44- Número de colisões por eletrodo obtido a partir da simulação dos íons de propanol apresentados na Tabela 7 comparado com a tensão medida na saída do circuito de amplificação a partir do experimento real com propanol.	100
Figura 45- Número de colisões por eletrodo obtido a partir da simulação dos íons de tolueno apresentados na Tabela 7 comparado com a tensão medida na saída do circuito de amplificação a partir do experimento real com tolueno.	101
Figura 46- Gráficos dos valores de SNR obtidos para cada conjunto de três eletrodos organizados por condições de compensação e sem compensação, para tolueno, propanol e água.	103
Figura 47- Oxidação da agulha, na câmara interna de ionização e nos eletrodos de medida do dispositivo fabricado.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Resumo das técnicas de ionização empregadas em dispositivos IMS . .	25
Tabela 2– Parâmetros geométricos empregados na simulação das geometrias avaliadas.	61
Tabela 3– Combinação de parâmetros simulados para cada geometria.	63
Tabela 4– Resumo dos parâmetros especificados no arquivo FLY2.	64
Tabela 5 – Parâmetros geométricos do dispositivo fabricado.	74
Tabela 6– Valores dos coeficientes usados na equação de Antoine (3.13) na temperatura de 60 °C (333,15 K).	78
Tabela 7 – Íons de água, propanol e tolueno.	78
Tabela 8– Resumo dos valores de indicadores para comparação entre as geometrias simuladas nas diferentes condições (*Geometria proposta neste trabalho).	91
Tabela 9- Teste de múltiplas comparações de Holm para as geometrias testadas. Pelo teste de Holm a geometria de TAMMET foi classificada como referência (* geometria proposta por este trabalho).	92
Tabela 10 – Classificação por indicador das geometrias comparadas. A classificação foi feita de 1 a 3, do melhor para o pior resultado, respectivamente (* geometria proposta por este trabalho).	93
Tabela 11– Medidas experimentais. Foram formados conjuntos de três eletrodos consecutivos de detecção e três eletrodos consecutivos de compensação. A frequência da componente AC do sinal foi de 80 kHz. Os valores SNR foram calculados de acordo com a equação (2.24) para medidas compensadas e não compensadas.	102
Tabela 12 – Métodos M^i apresentam resultados para condições de teste C_j	114
Tabela 13 – Dados ordenados a partir da Tabela 12.	114
Tabela 14 – Procedimento de Holm para o conjunto de dados apresentados na Tabela 12. O método M^1 é a referência.	116
Tabela 15 - Procedimento de Holm para o conjunto de dados apresentados na Tabela 12. O método M^4 é a referência.	116
Tabela 16 – Parâmetros obtidos da simulação de um enxame, conforme especificado na Tabela 4. Pressão de 760 Torr, U_{ECR} aplicado de 1000 Volts e Vazão de 40 l/min. . .	135

Tabela 17 – Parâmetros obtidos da simulação de um enxame, conforme especificado na Tabela 4 para a geometria proposta por este trabalho.	136
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS

.lua	Extensão de arquivo escritos em linguagem LUA
AC	Corrente alternada ou no inglês: Alternating current (AC)
aIMS	Aspiration Ion Mobility Spectrometry (Espectrometria de mobilidade iônica por aspiração)
amu	unidade de massa atômica, inglês: atomic mass unit
ANSI C	Padronização da linguagem C
C++	Linguagem C orientada a objetos
DART	Direct Analysis in Real Time (Análise direta em tempo real)
DC	Corrente contínua, inglês: Direct current
DESI	Desorption electrospray ionization (Ionização com fonte de dessorção por electrospray)
DMA	Differential Mobility Analysers (Analisador de mobilidade diferencial)
DMS	Differential Ion Mobility Spectrometry (Espectrômetro de mobilidade iônica diferencial)
DTIMS	Drift Time Ion Mobility Spectrometry (Espectrômetro de mobilidade iônica por tempo de deriva)
ECR	Eletrodo Central de Referência
EMC	Electromagnetic compatibility (Compatibilidade eletromagnética)
EMI	Electromagnetic Interference (Interferência eletromagnética)
FAIMS	Field Asymmetric Ion Mobility Spectrometry (Espectrômetro de mobilidade iônica por assimetria de campo)
GEM	Arquivo de definição de gemoetria, SIMION versão 8.1
HVS	High Voltage Supply (Fonte de alta tensão)
IMS	Ion Mobility Spectrometry (Espectrômetro de mobilidade iônica)
laser	Light amplification by stimulated emission of radiation (Amplificação da luz por emissão estimulada de radiação)

MALDI...	
Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization (Ionização e dessorção a laser assistida por matriz)	
MS	Mass Spectrometer (Espectrômetro de massa)
RMS.....	Root Mean Square (Raiz do valor quadrático médio)
SDS.....	Statistical Diffusion Simulation (Simulação estatística da difusão)
SESI.....	Secondary Electrospray Ionization (Ionização por retroespalhamento secundário)
SIS	Scientific Instrument Services (Serviços de Instrumentos Científicos)
SNR	Signal-to-Noise Ratio (Relação entre sinal e ruído)
STP... ..	Standard Temperature and Pressure (Condição padrão de temperatura e pressão)
TWIMS.....	
Traveling Wave Ion Mobility Spectrometry (Espectrometria de mobilidade iônica por pulsos)	
UV	Ultraviolet (Radiação ultravioleta)
VOC.....	Volatile Organic Compounds (Compostos orgânicos voláteis)

LISTA DE SÍMBOLOS

$A_{\text{CAMPO_OSC}}$	Oscilação do campo elétrico simulado
a_d	Aceleração de deriva (m/s^2)
C_j	Condição do j-ésimo teste
d	Diâmetro dos furos da malha (m)
D	Distância típica de voo do íon em simulação (m)
e	Elétron
E	Campo elétrico (V/m)
eV	Energia em Elétron-volt
E_z	Campo elétrico no eixo Z (V/m)
E_ρ	Campo Elétrico no eixo ρ (V/m)
F	Força elétrica: função do campo elétrico e da carga elétrica
F^{-1}	Função de distribuição cumulativa inversa
fA	Unidade de corrente elétrica, femtoamperes (1×10^{-15} A)
F_f	Valor crítico de Friedman
F_{ID}	Valor crítico de Iman-Davenport
f_{ion}	Fator de correção
g_1	Primeiro grau de liberdade de Iman-Davenport
g_2	Segundo grau de liberdade de Iman-Davenport
H_0	Hipótese nula dos testes estatísticos
H_1	Hipótese alternativa dos testes estatísticos
I	Métodos ou hipóteses testadas
$I_{\text{íons}}$	Corrente elétrica de íons (A)
$I_{\text{ruído}}$	Corrente elétrica induzida por interferência (A)
I_{total}	Corrente elétrica total: $I_{\text{íons}} + I_{\text{ruído}}$
J	Condições testadas para cada método ou hipótese I
k	Constante de Boltzmann ($1,3806485 \times 10^{-23}$ Joule/Kelvin)
K	Coefficiente de mobilidade iônica K ($\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)
K^*	Mobilidade iônica com mínima probabilidade Λ de colisão ($\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)
K_a	Mobilidade iônica no ponto "a" ($\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)
K_b	Mobilidade iônica no ponto "b" ($\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)

$K_{\max,n}$	Máxima mobilidade iônica possível para o eletrodo "n" ($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
$K_{\min,n}$	Mínima mobilidade iônica possível para o eletrodo "n" ($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
L	Comprimento da região de separação/detecção (m)
M	Massa das partículas do gás de arraste (g)
M^i	I-ésimo método avaliado
m_{ion}	Massa do íon estudado (g)
n	Densidade de moléculas por volume na condição real (mol/m^3)
n_{AMOSTRAS}	Total de amostras avaliadas
$N_{\text{COLISÕES}}$	Número de colisões de íons
$\bar{O}^i$	Ordem média de cada método ou hipótese testada
$\bar{O}_{\text{maior}}$	Maior valor de classificação médio obtido
P	Pressão usada na equação geral dos gases (Torr)
pA	Unidade de corrente elétrica, picoamperes (1×10^{-12} A)
P_{col}	Probabilidade de colisão entre íons e moléculas
P_{parcial}	Pressão parcial do gás (Torr)
PSEUDO_SNR	Pseudo valor do SNR simulado
$\text{PSEUDO_SNR}_{\text{mediana}}$	Mediana do pseudo valor do SNR simulado
p_{valor}	Valor da probabilidade calculada
Q_a	Fluxo das partículas ionizadas (l/minuto)
q_{ion}	Carga elétrica do íon (Coulomb, C)
Q_s	Fluxo do gás de arraste
Q_t	Fluxo total = $Q_a + Q_s$
R-	Soma dos valores negativos do teste de Wilcoxon
R+	Soma dos valores positivos do teste de Wilcoxon
r_1	Raio do íon (Å)
R_1	Resistor do circuito de amplificação (Ω)
r_2	Raio da partícula (Å)
R_2	Resistor do circuito de amplificação (Ω)
$R^2\Omega$	Soma dos quadrados dos resíduos em relação a Ω
$\text{RES}_{\text{mediana}}$	Valor da mediana das resoluções
RES_n	Resolução do n-ésimo eletrodo
R_{ganho}	Resistor de transimpedância (Ω)
$R_{\text{gás}}$	Constante do gás ($\text{L}\cdot\text{Torr}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
r_m	Posição onde ocorre a mínima energia potencial (Å)

$r_{\text{padronizado}}$	Raio padronizado das partículas (Å)
T	Temperatura usada na equação geral dos gases (K)
t	Intervalo de processamento (s)
t_d	Tempo de deriva (s)
T_{dB}	Nível de atenuação de um campo elétrico incidente (dB)
T_{eff}	Temperatura efetiva (K)
t_{step}	Mínimo tempo de integração simulado (s)
$U_{1\text{ECR}}$	Potencial elétrico aplicado no início do ECR (V)
$U_{2\text{ECR}}$	Potencial elétrico aplicado ao final do ECR (V)
U_{AJUSTE}	Potencial elétrico ajustado para o plano de referência (V)
U_{anodo}	Potencial elétrico aplicado no anodo (V)
U_{ECR}	Potencial elétrico no ECR (V)
$U_{\text{eletrodos}}$	Potencial elétrico aplicado aos eletrodos (V)
$U_{\text{íons}}$	Tensão amplificada a partir do circuito de transimpedância (V)
U_{malha}	Potencial elétrico aplicado na malha (V)
V	Volume usado na equação geral dos gases (L)
v_{esperado}	Valor esperado para a seção de choque (Å ²)
v_{obs_i}	Valor observado para a seção de choque (Å ²)
v_0	Velocidade média do gás (m/s)
v_d	Velocidade de deriva dos íons (m/s)
v_{d0}	Velocidade de deriva inicial (m/s)
v_{rel}	Velocidade relativa entre íons e gas de arraste (m/s)
v_T	Mediana da velocidade do gás (m/s)
W	Variável de Wilcoxon recebe o mínimo absoluto entre R- e R+
x_1	Distância entre centros dos furos da malha na horizontal (mm)
x_2	Distância entre centros dos furos da malha na vertical (mm)
X_a	Mobilidade mínima do eletrodo de detecção (m ² /V·s)
X_b	Mobilidade mínima do eletrodo frontal (m ² /V·s)
z	Número de carga elétrica do íon (Z)
Z_{max}	Posição máxima do eletrodo no eixo Z (m)
Z_{min}	Posição mínima do eletrodo no eixo Z (m)
Z_{TESTE}	Valor crítico do teste de Holm
α	Significância estatística especificada
δ	Degrau entre os diâmetros internos dos eletrodos (mm)

Δ'_Z		Espessura do espaçador entre eletrodos (mm)
Δ''_Z		Espaço entre eletrodos de detecção (mm)
$\Delta K_{FWHM,n}$		Full Width of the transfer function at the Half Maximum (Faixa de mobilidade do n-ésimo eletrodo)
Δx		Trajeto percorrido pelo íon na região de separação/detecção
Δ_Z		Espessura do eletrodo de detecção (mm)
ε_0		Mínima energia potencial
Z		Eixo axial
$\eta_{colisões}$		Colisões esperadas
$\eta_{distribuição}$		Distribuição da probabilidade de colisões
η_{IONS}		Fração de íons que colidiram com eletrodos
θ_i		Ângulo de incidência do campo elétrico
λ		Livre caminho médio (m)
Λ		Probabilidade de colisão de íons com eletrodos
λ_0		Comprimento de onda do campo elétrico (m)
Λ_n		probabilidade de colisão para o n-ésimo eletrodo
μ		Massa relativa do par íon e molécula neutra (g)
v_{taxa}		Taxa de colisões (Hz)
ρ		Posição do íon no eixo ρ (mm)
ρ_0		Posição inicial do íon no eixo ρ (mm)
ρ_1		Raio externo do ECR (mm)
ρ_2		Raio interno dos eletrodos de detecção (mm)
φ		Ângulo do trajetória do íon
Φ_{Zmax}		Fluxo elétrico na posição Z_{max} ($V \cdot m$)
Φ_{Zmin}		Fluxo elétrico na posição Z_{min} ($V \cdot m$)
X^2		Distribuição cumulativa Chi-quadrado
Ω		Seção de choque ($\text{\AA}^2$)
Ω_{app}		Fator de correção da seção de choque
Ω_D		Seção de choque pelo modelo de esferas rígidas ($\text{\AA}^2$)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	24
1.1.	OBJETIVOS	27
1.2.	JUSTIFICATIVA	28
1.3.	CONTEÚDO DO TRABALHO	28
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1.	MODELAGEM DA MOBILIDADE IÔNICA	29
2.1.1.	Mobilidade iônica	30
2.1.2.	Efeito da densidade do gás	32
2.1.3.	Seção de choque	34
2.1.4.	Velocidade média relativa entre íons e gás de arraste	35
2.1.5.	Modelo da esfera rígida	37
2.1.6.	Simulação estatística da difusão	38
2.2.	RELAÇÃO ENTRE SINAL E RUÍDO (<i>SIGNAL-TO-NOISE RATIO</i> – SNR)	40
2.3.	REVISÃO SOBRE O ESTADO DA ARTE PARA DISPOSITIVOS aIMS e DMA 40	
2.4.	RESOLUÇÃO DE BISKOS, REAVELL E COLLINGS	47
2.5.	ANÁLISE ESTATÍSTICA DE EXPERIMENTOS	49
2.5.1	Testes estatísticos de Friedman e Iman-Davenport	50
2.5.2	Procedimento de múltiplas comparações de Holm	51
2.5.3	Procedimento de comparação pareada de Wilcoxon sinalizado	52
3.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	54
3.1.	NOVA GEOMETRIA PARA DISPOSITIVOS aIMS	55
3.2.	PROCEDIMENTO PARA O CÁLCULO DO DEGRAU δ	56

3.3.	GEOMETRIAS SIMULADAS	60
3.4.	SIMULAÇÃO DOS DISPOSITIVOS	61
3.4.1.	Configuração do enxame de íons	63
3.4.2.	Geometria de Tammet, Mirme e Tamm (2002)	66
3.4.3.	Geometria de Reavell e Collings (2004).....	66
3.4.4.	Geometria apresentada por este trabalho	67
3.5.	CÁLCULO DO PSEUDO_SNR	68
3.6.	INDICADORES USADOS NOS Testes estatísticos	71
3.7.	VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DA NOVA GEOMETRIA	72
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
4.1.	RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES	79
4.2.	RESULTADOS DO DISPOSITIVO FABRICADO	94
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	106
5.1.	CONCLUSÕES A PARTIR DOS OBJETIVOS PROPOSTOS ...	106
5.2.	PERSPECTIVAS FUTURAS	107
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
	APÊNDICE A – EXEMPLO DO EMPREGO DOS TESTES ESTATÍSTICOS DE FRIEDMAN E IMAN-DAVENPORT	114
	APÊNDICE B – EXEMPLO DO EMPREGO DO PROCEDIMENTO ESTATÍSTICO DE MULTICOMPARAÇÃO DE HOLM	116
	APÊNDICE C – PROCEDIMENTO PARA CÁLCULO De $\tan(\varphi)$	117
	APÊNDICE D – ARQUIVO LUA PARA PARAMETRIZAÇÃO DAS SIMULAÇÕES	118
	APÊNDICE E – ARQUIVO FLY2 PARA ESPECIFICAÇÃO DOS ENXAMES DE ÍONS	125
	APÊNDICE F – ARQUIVO GEM PARA DEFINIÇÃO DAS GEOMETRIAS ..	127
	APÊNDICE G – ORGANIZAÇÃO DOS DADOS SIMULADOS	134

APÊNDICE H – ARTIGO SUBMETIDO	137
-------------------------------------	-----

1. INTRODUÇÃO

A principal motivação do presente trabalho é superar desafios do estado-da-arte relacionados a espectrometria de mobilidade iônica (*ion mobility spectrometry* – IMS) visando prover compatibilidade eletromagnética (*Electromagnetic compatibility* - EMC) a estes dispositivos quando associados a fontes de ionização baseadas em descargas elétricas visando a detecção de VOCs (*volatile organic compounds*) [1], detecção de enfermidades de forma não invasiva [2,3], análise da qualidade de alimentos dentre diversas outras [1-3].

A técnica empregada em dispositivos IMS permite caracterizar quantitativamente e qualitativamente substâncias a partir da velocidade de deriva do enxame de seus íons submetidos a um campo elétrico conhecido e transportados por um gás de arraste [1-3].

Um sistema IMS típico é constituído de um compartimento apropriado para entrada do analito que tem o objetivo de prover o condicionamento necessário da amostra em relação às especificações das próximas etapas da detecção, tal condicionamento consiste em geral de uma etapa de aquecimento e filtragem da amostra. Na sequência existe a câmara de ionização que tem por objetivo ionizar a amostra coletada. Uma terceira etapa do processo consiste em promover a separação das partículas ionizadas em função de sua mobilidade iônica. Finalmente a quarta etapa consiste da detecção das partículas ionizadas, geralmente utilizando eletrodos conectados a eletrômetros [1,2], na Figura 1 são apresentadas as etapas:

Figura 1– Partes principais de um IMS.

Fonte: Adaptado de CUMERAS (2015) [2].

É na região de detecção onde se encontram os eletrômetros, tipicamente capazes de medir níveis de corrente da ordem de femtoampere (10^{-15} A ou fA) a picoampere (10^{-12} A ou pA) para que seja possível detectar as correntes iônicas [1-3]. Tais detectores são susceptíveis a praticamente quaisquer irradiações eletromagnéticas [1-4], sendo que os sinais detectados

além daqueles promovidos pelas colisões de íons são designados de ruído [5]. Para qualquer dispositivo eletrônico, quando o nível de ruído é tal que degrada a operação do dispositivo, se diz que há interferência eletromagnética (*electromagnetic interference* - EMI) e a relação entre o sinal e o ruído é denominada de SNR (*signal-to-noise ratio* – SNR) [5].

Na Tabela 1 são apresentados os tipos de fontes de ionização empregados nos diversos tipos de dispositivos IMS. Considerando as fontes classificadas como “universalmente apropriadas” para os diferentes tipos de amostras, se destacam os seguintes tipos: radioativo, descarga corona, plasma e descarga luminescente. O emprego de fonte de ionização radioativa apresenta a desvantagem de necessitar de licenças especiais para uso associados a processos de certificação, o que impacta no custo de fabricação dos dispositivos IMS [1,3].

Tabela 1– Resumo das técnicas de ionização empregadas em dispositivos IMS

Fonte iônica	Tipo de amostra	Manutenção	Custo	Observações
Radioativa	Universal	Baixo	Médio/ baixo	Requer licenças especiais
Descarga corona	Universal	Alto	Médio	Trocas de eletrodos
Fotoionização (UV, laser)	Seletiva	Médio	Médio	Baixa eficiência
Ionização superficial	Seletiva (N, P, As, S)	Alto	Médio	Complexo
Electrospray	Amostras líquidas	Médio	Médio	Tempo de recuperação elevado
DESI, DART	Amostras sólidas	Médio	Médio	Tempo de recuperação elevado
SESI	Sólido, líquido e vapor	Médio	Médio	Estágio de pesquisa
MALDI	Macromoléculas	Alto	Alto	Principalmente biológico
Chama	Seletivo	Médio	Baixo	Perda de informação estrutural
Plasma	Universal	Médio	Médio	Estágio de pesquisa
Descarga luminescente	Universal	Médio	Médio	Estágio de pesquisa
Fonte alcalina de cátions	Seletivo	Médio	Médio	Estágio de pesquisa

Fonte: Adaptado de EICEMAN; KARPAS; HILL (2013) [1].

Dessa forma, restam as fontes de ionização baseadas em descargas elétricas. Estas fontes apresentam a desvantagem da dificuldade de manter a estabilidade durante a operação em pressão atmosférica [6], por outro lado, como vantagem são fontes tipicamente de baixo custo e de fabricação simples [1,3,6].

Por outro lado, é conveniente associar ambos: fonte de ionização e tipo de dispositivo IMS, na condição onde ambos apresentem menor complexidade de fabricação, assim, na Figura 2, são apresentados os principais tipos de IMS, são eles: aIMS (*Aspiration Ion Mobility Spectrometry*), os IMS convencionais (baseados no tempo de deriva de íons), DMS (*Differential Mobility Spectrometry*), DMA (*Differential Mobility Analysers*), FAIMS (*Field Asymmetric Ion Mobility Spectrometry*) e o TWIMS (*Traveling-Wave Ion Mobility Spectrometry*) [1,2].

Figura 2– Visão qualitativa dos tipos de IMS atualmente disponíveis em versões comerciais

OBS.: comprimentos do tubo de deriva (de 1×10^{-2} a 1×10^0 metros), frequência do campo elétrico (até 1×10^8 Hz) e pressão de operação

FONTE: Adaptado de EICEMAN; KARPAS; HILL (2013) [1].

O emprego de sistemas IMS que operam em baixas pressões apresentam como desvantagem a necessidade de sistemas de vácuo, o que eleva o custo da operação do IMS [1-3]. Por outro lado, tem sido reportado que o uso de sistemas de controle para campo elétrico variante no tempo em função do tipo de amostra analisada incrementa a complexidade de fabricação do IMS [1-3]. Assim, o dispositivo tipo aIMS apresenta maior aderência em relação às motivações deste trabalho. Por outro lado, a literatura tem reportado a degradação do SNR em função de EMI causada pela instabilidade de tipos de fontes baseadas em descargas elétricas associadas a qualquer tipo de IMS [4,7-12]. É relevante destacar que existem dispositivos tipo DMA que operam em pressões muito próximas da atmosférica, além

disso, os comprimentos dos tubos de deriva são em alguns casos da mesma ordem de grandeza do que o tipo aIMS [1-3], assim neste trabalho o uso da referência a aIMS também abrange o tipo DMA.

Assim, apresentar uma hipótese como solução para dispositivos tipo aIMS que promova EMC quando estes são associados a fontes de descarga elétrica, aumentando o nível do valor SNR, representa o principal objetivo deste trabalho.

Contudo, mesmo que a hipótese apresentada esteja aparentemente confirmada pelos resultados obtidos para o SNR, ainda é necessário caracterizar a hipótese em relação a um nível de confiança estatística conveniente como forma de validação robusta contra heteroestaticidade das medidas, portanto, os resultados obtidos durante este trabalho foram confirmados a 95 % de confiança estatística, como será discutido em detalhes no item 2.5.

1.1. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi fabricar um dispositivo tipo aIMS de baixa complexidade e baixo custo, baseado em uma nova geometria e arranjo dos detectores que promovam compatibilidade eletromagnética (*Electromagnetic compatibility* - EMC) ao ser associado com uma fonte de ionização baseado em descarga elétrica, assim, promovendo maior nível do SNR.

Os objetivos específicos foram:

- Simular uma nova geometria e arranjo dos detectores para aumentar o nível do SNR;
- Fabricar e caracterizar a geometria proposta;
- Verificar a hipótese com 95% de confiança estatística de que os resultados obtidos a partir da nova geometria apresentam aumento do valor SNR quando associado com fontes de ionização baseadas em descargas elétricas;
- Apresentar um modelo de cálculo para o parâmetro de projeto da nova geometria proposta.

1.2. JUSTIFICATIVA

Com o aprimoramento dos dispositivos IMS para diferentes tipos de amostras, a aplicação de dispositivos IMS tem se difundido para diversos campos, tais como: a caracterização de polímeros, análise metabolômica, estudo da estrutura de carboidratos, detecção de substâncias usadas em guerras químicas, detecção de diversas enfermidades de maneira não invasiva, análise da qualidade de alimentos, análise biomolecular, detecção de VOCs e outras [1-3,13,14].

A relevância dos diversos campos em que são empregados os dispositivos IMS como técnica de análise instrumental justifica a realização do presente trabalho.

1.3. CONTEÚDO DO TRABALHO

Segue uma breve apresentação do conteúdo deste trabalho:

- No capítulo 2 são feitas revisões sobre os conceitos: mobilidade iônica, relação entre sinal medido e ruídos (SNR), revisão sobre o atual estado-da-arte para dispositivos aIMS, definição da resolução de dispositivos IMS e testes estatísticos não-paramétricos que apoiaram as conclusões do trabalho;
- No capítulo 3 são apresentados: a nova geometria proposta neste trabalho, procedimentos de cálculo e projeto, geometrias comparadas, critérios de comparação e métodos experimentais;
- No capítulo 4 são discutidos os resultados simulados e experimentais e comparados com testes estatísticos não paramétricos com 95 % de confiança;
- No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e perspectivas futuras para este trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é feita uma revisão bibliográfica sobre assuntos que fundamentam as discussões sobre os resultados obtidos.

2.1. MODELAGEM DA MOBILIDADE IÔNICA

Um dos tipos de IMS mais convencionais é o DTIMS (*Drift Time Ion Mobility Spectrometry*)[1-3]. A Figura 3 é convenientemente apresentada como forma de ilustrar a mobilidade iônica que será discutida ao longo deste item por favorecer a compreensão intuitiva, contudo, os conceitos que serão apresentados são válidos para todos os tipos de dispositivos IMS.

Figura 3– Esquema de funcionamento de um dispositivo DTIMS convencional.

FONTE: Adaptado de WILKINS e TRIMPIN (2010) [3].

Conforme apresentado na Figura 3, a região de separação com comprimento Δx , dos dispositivos DTIMS é compreendida entre telas iônicas que promovem um campo elétrico E , de forma a acelerar os íons de carga q_{ion} e massa m_{ion} contra a região de detecção onde se encontra um detector conectado a um eletrômetro [1-3]. No sentido contrário ao campo

elétrico E é estabelecido um fluxo de gás de arraste neutro, constituído de partículas de massa M [1-3]. A separação temporal dos íons que atingem o detector ocorre em função do comportamento coletivo do enxame de íons associada à aceleração promovida pelo campo elétrico com o fluxo de gás de arraste no sentido contrário [1-3]. O efeito líquido é que íons maiores colidem com mais frequência com partículas do gás de arraste, sendo assim desacelerados o que os leva a desenvolver uma velocidade de deriva v_d menor. Por outro lado, íons menores irão colidir menos, portanto, irão atingir o detector com uma velocidade de deriva v_d maior [1-3].

O que diferencia fundamentalmente dispositivos IMS de espectrômetros de massa (*Mass Spectrometry* – MS) é o fato de que os íons são formados e caracterizados em uma atmosfera gasosa, ou seja, o gás de arraste [1-3]. O principal propósito do gás de arraste nos dispositivos IMS é manter uma atmosfera constantemente renovada e fluindo o que resulta em colisões com o enxame de íons, promovendo assim a separação dos diferentes íons na região de comprimento Δx [1-3].

Neste item foi feita uma revisão sobre os principais conceitos aplicados na modelagem de enxames de íons submetidos a um campo elétrico em meio a um gás de arraste para dispositivos IMS. Esta discussão dará suporte ao entendimento dos resultados das simulações que serão apresentados ao longo do trabalho.

2.1.1. Mobilidade iônica

Íons de carga q_{ion} (C) expostos a um campo elétrico E (V/m) ficam sujeitos a uma força F (N) e são acelerados paralelamente às linhas do campo, conforme equação (2.1) [15-17]:

$$F = E \cdot q_{ion} \quad (2.1)$$

$$q_{ion} = z \cdot e$$

onde: z é o número de carga elétrica do íon, e é a carga do elétron $1,60217662 \times 10^{-19}$. A aceleração a (m/s^2) é dada de acordo com a segunda Lei de Newton [15-17], conforme equação (2.2):

$$F = m_{ion} \cdot a \quad (2.2)$$

onde: m_{ion} (kg) é a massa do íon e a é a aceleração que o íon sofre ao ser submetido ao campo elétrico E [15-17]. Quando um enxame de íons é submetido ao campo elétrico E em meio a um gás de arraste, passa a ser mais complicado analisar o movimento dos íons em função de inúmeras colisões que espalham os íons em direções aleatórias, assim, coletivamente pode ser caracterizada a difusão dos íons [3]. Porém, quando ocorre o equilíbrio térmico, ou seja, quando a energia proveniente das colisões entre íons e partículas do gás de arraste é baixa em relação à energia térmica $k \cdot T$ (onde k é a constante de Boltzmann), o enxame de íons irá viajar a uma velocidade constante em uma direção paralela às linhas de campo elétrico [1]. De outra forma, o equilíbrio entre a aceleração promovida pelo campo elétrico e a desaceleração promovida pelas colisões entre íons e partículas resulta na velocidade de deriva do enxame v_d (cm/s) [3], conforme equação (2.3):

$$v_d = \frac{\Delta x}{t_d} \quad (2.3)$$

A velocidade de deriva v_d de um enxame de íons é associada ao tempo de deriva t_d necessário para que cada íon percorra uma distância Δx correspondente à trajetória por meio da região de deriva até o detector (veja Figura 3) [1-3].

Tipicamente, os dispositivos IMS modernos apresentam regiões de deriva entre 1 a 30 cm [1,2], sendo assim, um enxame de íons que percorre Δx (cm) por um tempo t_d (s) quando submetido a um campo elétrico E (V/cm) resultará em v_d (cm/s), o que define o coeficiente de mobilidade iônica K (cm²/V·s), conforme equação (2.4) [1,2]:

$$K = \frac{v_d}{E} \quad (2.4)$$

A velocidade de deriva é uma função do coeficiente de mobilidade iônica K que estabelece uma separação entre os íons em um dispositivo IMS, contudo, K também é influenciado pela pressão P (Torr) e pela temperatura T (Kelvin), e pode ser expresso através de um coeficiente de mobilidade iônica reduzida K_0 , conforme equação (2.5)

$$K_0 = K \frac{n}{n_0} \quad (2.5)$$

onde: n é a densidade de moléculas por unidade de volume na condição real e n_0 é a densidade de moléculas na condição normal de temperatura e pressão, STP (*Standard Temperature and Pressure*, STP). Dessa forma a equação (2.5) está conectada à pressão e temperatura pela Lei dos gases ideais, conforme equação (2.6),

$$P \cdot V = n \cdot R_{\text{gás}} \cdot T$$

assim, (2.6)

$$K_0 = \frac{P}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T} \cdot K$$

onde: V é o volume da câmara de arraste, $R_{\text{gás}}$ é a constante dos gases ($62,3637 \text{ L} \cdot \text{Torr} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), P_0 e T_0 são a pressão e a temperatura na condição STP, 760 Torr e 273.15 K, respectivamente [1,3,16,17].

Pode ser verificado na equação (2.6) que para um determinado valor de K_0 referente a certo íon, sua mobilidade iônica K é menor para uma pressão P maior, ou sua mobilidade iônica K é maior para uma pressão P menor. De maneira similar, a mobilidade iônica K é menor para uma temperatura menor e, maior para uma temperatura maior. O mesmo pode ser interpretado a partir da equação (2.5) para a densidade n do gás, ou seja, quanto menor n maior o valor de K [1,3,16,17].

2.1.2. Efeito da densidade do gás

Anteriormente foi dito que a velocidade média dos íons é resultado do equilíbrio entre a aceleração promovida pelo campo elétrico E versus a desaceleração promovida pelas colisões com o gás de arraste neutro, assim, o movimento dos íons é governado pela relação entre campo elétrico E pela densidade de moléculas do gás de arraste n , resultando em E/n , assim, a mobilidade iônica será independente de E/n se a energia adquirida pelo íon a partir do campo elétrico E for pouco significativa em relação à energia térmica [18,19], conforme equação (2.7):

$$\left(\frac{m_{ion}}{M} + \frac{M}{m_{ion}}\right) \cdot q_{ion} \cdot E \cdot \lambda \ll k \cdot T \quad (2.7)$$

onde: M é a massa da molécula do gás de arraste, λ é o caminho livre médio entre colisões e k é a constante de Boltzmann ($1,3806485 \times 10^{-23}$ Joule/Kelvin). Assim, o termo $q_{ion} \cdot E \cdot \lambda$ é a energia absorvida pelo íon com carga q_{ion} submetido ao campo elétrico E a uma distância λ [18,19]. Por outro lado, o termo $(m_{ion}/M + M/m_{ion})$ descreve a eficiência da transferência elástica de energia a partir dos íons às moléculas do gás de arraste [18,19]. Considerando o gás ideal pode ser escrito que λ é o inverso de n e da seção de choque Ω , assim, a equação (2.7) pode ser reescrita como mostra a equação (2.8):

$$\left(\frac{m_{ion}}{M} + \frac{M}{m_{ion}}\right) \cdot q_{ion} \cdot E \ll k \cdot T \cdot n \cdot \Omega \quad (2.8)$$

Após o rearranjo da equação (2.8) E/n é apresentado isolado na equação (2.9):

$$\frac{E}{n} \ll \frac{k \cdot T \cdot \Omega}{\left(\frac{m_{ion}}{M} + \frac{M}{m_{ion}}\right) \cdot q_{ion}} \quad (2.9)$$

A relação E/n define uma unidade chamada “townsends” cujo símbolo é Td e a unidade (1 Td) equivale a 10^{-17} V·cm² [18-21]. O valor chamado de campo elétrico fraco, tipicamente empregado como condição para projeto de dispositivos IMS deve resultar em um valor abaixo de 2 Td [18-21].

A relevância dessa discussão é que o enxame de íons se move na mesma direção das linhas do campo elétrico, porém com uma velocidade limitada em função das colisões resultantes de pequeno livre caminho médio. Assim, o processo de difusão se estabelece e ocorre um espalhamento do enxame de íons no interior do tubo de deriva e é esse efeito que limita a resolução dos dispositivos IMS [1-3,18-21].

2.1.3. Seção de choque

Da teoria cinética, é apresentada a conexão entre a mobilidade iônica K e a seção de choque Ω , conforme equação (2.10) [18-21]:

$$K = \frac{3 \cdot e}{16 \cdot n} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \pi}{\mu \cdot k \cdot T_{\text{eff}}}} \cdot \frac{(1 + f_{\text{ion}})}{\Omega \cdot T_{\text{eff}}} \quad (2.10)$$

onde: μ é a massa relativa do par íon e molécula neutra definida como $\mu = m_{\text{ion}} \cdot M / (m_{\text{ion}} + M)$, T_{eff} é a temperatura efetiva dos íons, f_{ion} é um fator de correção, tipicamente da ordem de 0,02 para a condição onde $m_{\text{ion}} > M$ [18-21].

Na literatura é descrita a seção de choque como segue na equação (2.11) [18-21]:

$$\Omega = \pi \cdot r_m^2 \cdot \Omega_{\text{app}}(1,1) \cdot \frac{k \cdot T}{\varepsilon_0} \quad (2.11)$$

onde: ε_0 é a mínima energia potencial e r_m é a posição onde ocorre a mínima energia potencial entre um íon e partículas neutras do gás de arraste e, o termo $\Omega_{\text{app}}(1,1) \cdot (k \cdot T) / \varepsilon_0$ representa a aproximação da seção de choque que é função de interação do par íon-molécula na temperatura T [18-21]. O termo $\Omega_{\text{app}}(1,1) \cdot (k \cdot T) / \varepsilon_0$ representa um dos vários métodos que visam corrigir a seção de choque [1-3,19-21].

Além disso, a partir do conhecimento da mobilidade iônica K de um íon, ainda é necessário estimar a seção de choque Ω ou a massa do íon m_{ion} (representada pelo fator μ na equação (2.10), pois ambos são interdependentes). A Figura 4 representa a interdependência entre a mobilidade iônica K ($\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) por unidades de massa atômica (*unified atomic mass unit* - amu) para uma série de compostos orgânicos previamente caracterizados [1,3]:

Figura 4– Mobilidade iônica K versus a massa atômica de moléculas orgânicas.

FONTE: Adaptado de EICEMAN, KARPAS e HILL JR (2013) [1].

Uma situação similar, em relação à interdependência de parâmetros, pode ser observada no estudo de estruturas químicas e cristalografia [1,3,19-21]. Mesmo partindo de tabelas provenientes da caracterização atômica de espécies moleculares, que relacionam a massa atômica com a seção de choque, deve ser levado em conta que a seção de choque sofrerá variações para as condições de operação na pressão atmosférica e outras particularidades da operação de dispositivos IMS [1,3,19-21].

2.1.4. Velocidade média relativa entre íons e gás de arraste

Programas de simulação para mobilidade iônica empregam uma modelagem apropriada para o cálculo da velocidade média dos íons através do meio formado pelas moléculas do gás de arraste, onde deve ser levada em conta a probabilidade P_{col} de ocorrer uma colisão entre um íon e a molécula do gás de arraste, conforme equação (2.12)[22]:

$$P_{col} = 1 - e^{\left(-\frac{D}{\lambda}\right)}, \quad \text{onde: } D = v_{rel} \cdot t \quad (2.12)$$

onde: o valor D é o passo ou distância típica de voo do íon durante a computação de um intervalo de processamento t .

Assim, a velocidade média relativa v_{rel} entre íons e as moléculas do gás de arraste é obtida pela média da velocidade dos íons com relação a todas possíveis velocidades do gás de arraste v_{gas} na temperatura T_{gas} , conforme equação (2.13) [22]:

$$v_{rel} = \iiint |v_d - v_{gas}| \cdot \left(\frac{M}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T_{gas}} \right)^{3/2} \cdot e^{-\left(\frac{M \cdot v_{gas}^2}{2 \cdot k \cdot T_{gas}} \right)} \cdot dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z \quad (2.13)$$

A distribuição das velocidades das moléculas no gás de arraste segue uma distribuição Maxwelliana na temperatura T_{gas} , assim resulta na expressão conforme equação (2.14) [22]:

$$v_{rel} = v_0 \cdot \left[\left(s + \frac{1}{2 \cdot s} \right) \int_0^s e^{-x^2} dx + \frac{1}{2} e^{-s^2} \right], \quad (2.14)$$

Sendo

$$s = \frac{v_d}{v_T} \quad v_0 = \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T_{gas}}{\pi \cdot M}} \quad v_T = \sqrt{\frac{2 \cdot k \cdot T_{gas}}{M}}$$

onde: “ v_0 ” é a velocidade média do gás e “ v_T ” é a mediana da velocidade do gás [22].

A partir da resolução da equação (2.14) é possível chegar à seguinte expressão (2.15) [22]:

$$v_{rel} = v_0 \cdot \left[\left(s + \frac{1}{2 \cdot s} \right) \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \text{erf}(s) + \frac{1}{2} e^{-s^2} \right] \quad (2.15)$$

onde: $s = \frac{v_d}{v_T}$

A literatura reporta que é possível verificar que na equação (2.15) existem três condições notáveis: a primeira quando $v_d \rightarrow 0$ então $v_{rel} \rightarrow v_0$; a segunda quando $v_d \rightarrow \infty$ então $v_{rel} \rightarrow \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot v_0 \cdot s$ e a terceira quando $v_d = v_0$ então $v_{rel} \approx 1,379 \cdot v_0$ [22].

2.1.5. Modelo da esfera rígida

Tratamentos rigorosos sobre o modelo de esfera rígida foram propostos na literatura [16-20]. De acordo com este modelo, a colisão entre um íon e uma molécula é considerada como se ambos fossem esferas rígidas e que o íon pode ir para qualquer direção após cada colisão, assim [16-20]:

$$\frac{1}{2} \cdot m_{\text{ion}} \cdot v^2 = \frac{1}{2} \cdot M \cdot V^2 + \frac{1}{2} \cdot m_{\text{ion}} \cdot v_d^2 + \frac{1}{2} \cdot M \cdot v_d^2 \quad (2.16)$$

onde: v e V são as velocidades de um íon qualquer e a velocidade de uma molécula qualquer, respectivamente. O resultado apresentado se refere ao total de energia cinética obtida pelo íon, uma vez que é o resultado da soma dos seguintes termos: $(1/2) \cdot M \cdot V^2$ que representa a energia térmica adquirida pelo íon; $(1/2) \cdot m_{\text{ion}} \cdot v_d^2$ que é a energia cinética adquirida pelo íon em função do campo elétrico e $(1/2) \cdot M \cdot v_d^2$ representa a parcela do movimento aleatório absorvida pelas moléculas do gás a partir das colisões com íons na velocidade v_d .

As contribuições a partir movimento aleatório das moléculas como resultado de colisões com íons e da energia térmica adquirida pelo íon, resulta na energia total do movimento aleatório dos íons, que leva em conta a temperatura efetiva do íon T_{eff} , de acordo com a equação (2.17) [16-20]:

$$\frac{3 \cdot k \cdot T_{\text{eff}}}{2} = \frac{3 \cdot k \cdot T}{2} + \frac{1}{2} \cdot M \cdot V^2 \quad (2.17)$$

Assim, pelo modelo de esferas rígidas, partindo das equações (2.4) e (2.10) o coeficiente de mobilidade iônica K pode ser apresentado conforme equação (2.18) [16-20]:

$$K = \frac{v_d}{E} = \frac{3 \cdot e}{16 \cdot n} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \pi}{\mu \cdot k \cdot T}} \cdot \frac{1}{\Omega_D} \quad (2.18)$$

e

$$\Omega_D = \pi \cdot (r_1 + r_2)^2$$

onde: a seção de choque Ω_D pelo modelo de esferas rígidas é função dos raios r_1 e r_2 do íon e da partícula do gás de arraste, respectivamente.

Para um íon em meio a um gás neutro, as equações (2.17) e (2.18) representam completamente a teoria de transferência de momento baseado no modelo de esferas rígidas [16-20].

2.1.6. Simulação estatística da difusão

Muitos programas de simulação empregados nos estudos sobre IMS utilizam o método da simulação estatística da difusão (*Statistical Diffusion Simulation* – SDS) associado ao modelo de esferas rígidas, em especial o simulador SIMION versão 8.1 da Scientific Instrument Services (SIS) que foi empregado nas simulações do presente trabalho [16-19,23-26].

O método SDS permite simular o movimento de íons em uma atmosfera pressurizada sem recorrer ao elevado custo computacional da análise individual da colisão de inúmeros íons a cada iteração. Por outro lado, o método SDS emprega estatísticas de colisão para simular difusão baseada no modelo de esfera rígida dos íons (ver item 2.1.5), assim saltos estatísticos aleatórios são sobrepostos ao local de deriva do íon para combinar os efeitos de deriva e difusão [16,23-26]. O método SDS tem substituído com sucesso o método clássico de Monte Carlo em simulações com esse propósito [1,20,21].

Segue de maneira sucinta o processo executado pelo programa: o SDS usa a massa de íons (m_{ion}) associados a um diâmetro típico, juntamente com a massa do gás de arraste (M) e o diâmetro estimado das moléculas, bem como a temperatura e a pressão locais, para estimar a velocidade térmica média (ver item 2.1.3) e o livre caminho médio λ do íon. O SDS usa esses fatores em função do tempo de integração para prever o número de colisões esperadas ($\eta_{colisões}$) a cada instante (t_{step}) [16,23-26], conforme equação (2.19):

$$\eta_{colisões} = t_{step} \cdot \frac{v_d}{\lambda} \quad (2.19)$$

Para determinar a direção e a distância que o íon percorre a cada instante, primeiramente, a partir de um valor aleatório é obtido um raio padronizado do salto de íons a

partir da interpolação entre tabelas obtidas estatisticamente (que relacionam m_{ion}/M para as colisões nas relações de massa de 1 a 10.000). A partir deste raio padronizado ($r_{padronizado}$) é possível dimensionar o λ e o número esperado de colisões. Finalmente, um novo número aleatório é obtido para indicar a direção do salto conforme o raio padronizado obtido [16,23-26].

Então, a partir da equação (2.19), o valor de $\eta_{colisões}$ é comparado com as tabelas de colisões apropriadas [16,23-26] e então é extraída a distribuição da probabilidade de colisões $\eta_{distribuição}$ que permite calcular, conforme a equação (2.20) o comprimento do salto dos íons r_{salto} :

$$r_{salto} = \lambda \cdot r_{padronizado} \cdot \sqrt{\frac{\eta_{colisões}}{\eta_{distribuição}}} \quad (2.20)$$

Para obter o λ , primeiro se deve avaliar a velocidade média relativa entre os íons e as moléculas inertes do gás arraste v_{rel} (ver item 2.1.4): se v_{rel} está de acordo com a segunda condição a partir da equação (2.15), a taxa de colisões v_{taxa} (Hz) será conforme a equação (2.21) [16-19,23-26]:

$$v_{taxa} = \pi \cdot \left(\frac{d_{ion} + d_{gas}}{2} \right)^2 \cdot n \cdot v_d \quad (2.21)$$

onde: d_{ion} e d_{gas} são os diâmetros do íon e das moléculas do gás, respectivamente.

Porém, quando v_{rel} satisfaz a terceira condição da equação (2.15) a equação (2.21) deve ser corrigida conforme mostra a equação (2.22) [16-19,23-26]:

$$v_{taxa} = \pi \cdot \sqrt{2} \cdot \left(\frac{d_{ion} + d_{gas}}{2} \right)^2 \cdot n \cdot v_d \quad (2.22)$$

Assim, o λ pode ser calculado conforme equação (2.23):

$$\lambda = \frac{v_d}{v_{taxa}} \quad (2.23)$$

A importância desta discussão refere-se ao fato de que tais equações constituem a base de cálculos dos principais simuladores desenvolvidos para estudos de dispositivos IMS considerando a condição de pressão atmosférica [16-19,23-26].

2.2. RELAÇÃO ENTRE SINAL E RUÍDO (*SIGNAL-TO-NOISE RATIO* – SNR)

O SNR expressa a qualidade de um sinal instrumental qualquer, uma vez que representa a relação entre os níveis de sinal e do ruído oriundo da EMI [5]. O cálculo de SNR será empregado para realização dos experimentos ao longo deste trabalho, uma vez que dispositivos IMS são susceptíveis a EMI [4,7-12]. O valor SNR é calculado a partir da equação (2.24):

$$SNR = \left(\frac{A_{\text{sinal}}}{A_{\text{ruído}}} \right)^2 \quad (2.24)$$

onde: A_{sinal} e $A_{\text{ruído}}$ são os valores médios quadráticos (*Root Mean Square* - RMS) do sinal e do ruído medidos, respectivamente [4,5,15].

2.3. REVISÃO SOBRE O ESTADO DA ARTE PARA DISPOSITIVOS AIMS E DMA

Ao longo deste item será feita uma revisão sobre a evolução e o atual estado da arte em dispositivos aIMS e DMA.

Hewitt publicou em 1957 [27] um dispositivo DMA bastante semelhante aos atuais, porém, ao invés de haver um campo elétrico com sentido que favorecesse a mudança de trajetória de partículas em direção às paredes internas do tubo, o campo elétrico era tal que as partículas eram direcionadas contra um eletrodo central de referência (ECR) (que nesse caso é um tubo), mais especificamente, no ECR proposto por Hewitt há uma abertura estreita de forma que a variação do campo elétrico permite selecionar as massas de partículas que serão

aspiradas para o interior deste e então direcionadas a um detector conforme mostrado na Figura 5:

Figura 5– Analisador de mobilidade de partículas.

OBS.: As partículas são carregadas eletricamente a partir de um gerador de aerossol da amostra, então são direcionadas ao interior do analisador (cilíndrico) onde há um campo aplicado ajustável entre a parede externa e o ECR. O campo é ajustado até que uma determinada massa de partícula seja direcionada para a entrada 'A' que então passa por um descarregador elétrico e posteriormente chega a um analisador.

FONTE: Adaptado de HEWITT (1957) [27].

Knutson e Whitby (1975) [28] apresentaram uma modelagem do aIMS/DMA proposto por Hewitt [27], a Figura 6 ilustra o comportamento de partículas e íons no interior do tubo de deriva conforme interpretado por Knutson e Whitby (1975) [28].

Figura 6– Ilustração do conceito de seleção de partículas a partir do ajuste do campo elétrico.

A) as linhas de fluxo do gás de arraste;

B) Campo elétrico estabelecido entre ECR e a parede do DMA;

C) as partículas seguem uma trajetória que concorre entre a aceleração promovida pelo campo elétrico no sentido radial versus o fluxo promovido pelo gás de arraste no sentido axial.

FONTE: Adaptado de Knutson e Whitby (1975) [28].

Tammet, Mirme e Tamm (2002) [29] apresentaram o conceito básico para DMA com múltiplos detectores/eletrômetros dispostos ao longo do tubo de deriva na forma de anéis visando obter um espectrômetro de mobilidade de partículas e moléculas. Nessa configuração é aplicada uma alta tensão (*High Voltage Supply* – HVS) entre o ECR e os eletrômetros (E) visando produzir um campo elétrico adequado à faixa de mobilidades iônicas a serem investigadas. A colisão de partículas carregadas com os eletrômetros (E) produz uma medida do espectro a partir do qual é possível descrever os tipos de íons presentes, conforme ilustrado na Figura 7. Os autores também projetaram um aumento gradual de diâmetro do ECR ao longo da região de detecção com a finalidade aumentar a intensidade do campo elétrico e, portanto, ampliar a faixa de detecção para íons de menor mobilidade iônica que atingem os últimos eletrodos [29].

Figura 7– Vista em corte do espectrômetro de mobilidade de partículas.

Eletrômetros (E);

Amplificadores de corrente (A);

Fonte de alta tensão (HVS);

Medidor de fluxo (F).

FONTE: Adaptado de Tammet, Mirme e Tamm (2002) [29].

Reavell e Collings depositaram duas patentes [9,10] que descrevem as características do equipamento DMS500 da empresa CMBUSTION, ambas patentes apresentam mecanismos para elevar o nível do SNR em um dispositivo tipo DMA para pressões atmosféricas empregando fontes de ionização baseadas em descarga elétrica. A patente depositada em 2003 [9] apresenta quatorze contribuições sendo duas as principais: a primeira apresenta uma disposição de eletrômetros onde parte destes são conectados a um potencial elétrico diferente dos demais, visando promover uma distribuição do campo elétrico não uniforme no interior da região de deriva para melhorar a resolução do dispositivo; a segunda apresenta um ECR construído a partir de um material com alta resistividade, preferencialmente da ordem de 10^6 a $10^{12} \Omega \cdot m$. Os autores argumentam ser esta uma estratégia para estabelecer um campo elétrico apropriado para cada espécie de partícula a ser detectada, melhorando a resolução e o nível do SNR. Na Figura 8 são apresentados detalhes do dispositivo, observe que o ECR é conectado ao plano terra do circuito em um extremo (próximo à entrada da região de detecção) e no outro é conectado ao potencial U_{ECR} (próximo

ao final da região de detecção) da ordem de 10kV conforme descrito pelos autores [9]. A finalidade desse aumento gradual do campo elétrico é a mesma daquele aumento do diâmetro do tubo ECR proposto por Tammet, Mirme e Tamm [29], ou seja, o objetivo é aumentar a faixa de detecção para íons de menor mobilidade [9,29].

Figura 8– Vista em corte do dispositivo DMS500 da empresa Cambustion, apresentado na Patente n. 2.378.510.12 de 2003.

FONTE: Adaptado de REAVELL e COLLINGS (2003) [9].

A patente de Reavell e Collings depositada em 2004 [10] apresenta o emprego de uma malha metálica, uma configuração semelhante a gaiola de Faraday [5]. A finalidade da malha metálica é de proteger os eletrômetros contra EMI, visando assim melhorar o nível do SNR, uma vez que o EMI a partir da fonte de ionização causa degradações no nível de SNR, porém, a melhora do nível de SNR alcançada por esse método apresenta a desvantagem de que uma parte do enxame de íons fica retida na malha metálica, o que diminui a corrente iônica para cada eletrodo [10].

Contudo, para dimensões de 70 cm de comprimento por 5 cm de diâmetro, com uma malha metálica com espessura de fio de 0,2 mm e abertura de 2,0 mm, os autores conseguiram

obter bons resultados [10], alcançando correntes da ordem unidades de fA nos eletrômetros. A Figura 9 mostra o dispositivo:

Figura 9- Vista em corte do dispositivo DMS500 apresentado na Patente n. 6.828.794.7 de 2004..

OBS.: Reivindicação de malha metálica contra EMI proveniente da fonte de ionização

FONTE: Adaptado de REAVELL e COLLINGS (2004) [10].

O dispositivo aIMS apresentado por SOLIS e SACRISTÁN [11] realiza a medida diferencial entre dois eletrodos, que apresenta a vantagem de obter o espectro de uma ampla faixa de íons empregando para isso somente dois eletrodos conforme ilustrado na Figura 10 [11]. O funcionamento do dispositivo consiste de dois eletrodos de medição e um plano de referência, sendo os eletrodos de medição separados do plano de referência por uma distância h . Nessa configuração, o eletrodo frontal de comprimento X_b coleta íons com mobilidade iônica de até K_b , enquanto o eletrodo de detecção de comprimento $X_b - X_a$ coleta íons com mobilidade iônica de K_b até K_a . Os íons são submetidos ao fluxo em função do gás de arraste e são deslocados a uma velocidade de deriva v_d na direção do campo elétrico E . Dessa forma um amplificador no modo diferencial conectado a ambos os detectores, envia para um computador/controlador o sinal da amplificação diferencial, o computador/controlador por sua vez ajusta o potencial aplicado ao plano de referência visando sintonizar a faixa de

mobilidade iônica que se espera detectar, o espectro completo de uma faixa de mobilidade iônica é obtido a partir da varredura do campo elétrico E em função do tempo [11]. A Figura 10 mostra o esquema de funcionamento desta configuração:

Figura 10– Medidor diferencial plano tipo aIMS.

OBS.: A) Visão geral do dispositivo e o conceito de realimentação visando a sintonização da faixa de mobilidade iônica que se pretende detectar. B) Detalhe da célula de medida.

FONTE: Adaptado de SOLIS e SACRISTÁN (2006) [11].

Um dispositivo tipo aIMS proposto por KIRK, LAST e ZIMMERMANN (2017) [12] apresenta uma forma de medida diferencial, semelhante ao apresentado no dispositivo de SOLIS e SACRISTÁN [11], porém, com uma diferença fundamental, ao invés de apresentar uma medida diferencial que mostra como resultado o valor de corrente coletado no segmento X_b - X_a (veja Figura 10 - segmento esse que coleta uma faixa de íons com mobilidades K_b - K_a), nesta versão, KIRK, LAST e ZIMMERMANN (2017) [12] propõem uma forma de ajustar o potencial do plano de referência U_{AJUSTE} de maneira que a medida diferencial seja zero, ou seja, de tal modo que ambos detectores meçam a mesma corrente iônica. Assim, como a separação entre ambos eletrodos é estreita, é possível medir uma faixa estreita de mobilidades iônicas comparada ao dispositivo proposto por SOLIS e SACRISTÁN [11]. Além disso, o dispositivo emprega uma fonte de ionização baseada em descargas elétricas. Nesta configuração, o gás de arraste é direcionado à região de deriva entre a entrada da amostra e os eletrodos de detecção, visando retirar a umidade transportada junto à amostra. A Figura 11 ilustra esse tipo de dispositivo:

Figura 11– Operação básica do dispositivo

OBS.: Íons são formados por plasma sobre um dielétrico em frequências na faixa de kHz e direcionados para a câmara de deriva. O valor de U_{AJUSTE} é tal que a diferença entre as correntes medidas pelos amplificadores configurados no modo transimpedância seja nula.

FONTE: Adaptado de KIRK, LAST e ZIMMERMANN (2017) [12].

O dispositivo opera em conjunto com uma coluna cromatográfica [12]. Uma vez que sem a coluna para prover uma separação temporal das diferentes espécies, é possível que íons com diferentes mobilidades possam atingir ambos os eletrodos em suas bordas externas garantindo a condição de diferença nula na medida diferencial, o que acabaria sendo interpretado como um feixe de íons com mobilidade bem definida direcionada à região entre eletrodos [12].

2.4. RESOLUÇÃO DE BISKOS, REAVELL E COLLINGS

Biskos, Reavell e Collings apresentaram um modelo para determinação da resolução em dispositivos DMA [30] a partir das patentes de Reavell e Collings em 2003 [9] e 2004 [10]. O modelo é baseado no dispositivo ilustrado na Figura 12:

Figura 12– Região de separação/detecção do dispositivo aIMS. Vista em corte.

FONTE: Adaptado de Biskos, Reavell e Collings [30].

Um íon de mobilidade iônica K atinge o eletrômetro na posição Z de acordo com a equação (2.25) [30]:

$$Z = \sqrt{\frac{Q_t \cdot \ln\left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right) \cdot (\rho_2 - \rho_0) \cdot L}{K \cdot \pi \cdot (\rho_2 - \rho_1) \cdot U2_{ECR}}} \quad (2.25)$$

onde: Q_t é a vazão total, ρ_2 e ρ_1 são os raios interno dos eletrômetros e externo do ECR respectivamente, L é o comprimento da região de separação/detecção, a posição ρ_0 é a posição de origem radial do íon (veja detalhe na Figura 12). O ECR está conectado a um potencial elétrico $U1_{ECR}$ na extremidade próxima a entrada e $U2_{ECR}$ na extremidade próxima à saída da região de separação, enquanto os eletrômetros estão conectados a um potencial neutro $U_{eletrodos}$ [10,30]. A malha metálica é conectada no potencial elétrico U_{malha} , assim, $U_{eletrodos} < U_{malha} < U2_{ECR}$. Visando aumentar a resolução observada nos primeiros eletrômetros e reter íons de baixa mobilidade dentro do comprimento L , os autores aplicaram sobre o ECR a diferença de potencial $U1_{ECR}$ e $U2_{ECR}$, nesse caso, o ECR foi fabricado a partir de um material condutor polimérico [10,30].

Os autores também demonstraram que a probabilidade de colisão A_n para que um íon de mobilidade K atinja um eletrômetro n qualquer, de forma que o comprimento deste eletrômetro corresponda às mobilidades $K_{max,n}$ e $K_{min,n}$ (conforme indicado na Figura 12), pode ser escrito conforme a equação (2.26) [30]:

$$\Lambda_n = \max \left[0; \min \left(1; \frac{-Q_s + 2 \cdot \pi \cdot K \cdot \Phi_{Z_{\max}}}{Q_a}; \frac{Q_t - 2 \cdot \pi \cdot K \cdot \Phi_{Z_{\min}}}{Q_a} \right) \right]$$

onde,

$$\Phi_{Z_{\max}} = \frac{U_{\text{ECR}} \cdot Z_{\max}^2}{2 \cdot L \cdot \ln \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \right)} \quad (2.26)$$

$$\Phi_{Z_{\min}} = \frac{U_{\text{ECR}} \cdot Z_{\min}^2}{2 \cdot L \cdot \ln \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \right)}$$

$$Q_t = Q_a + Q_s$$

onde: Q_s é o fluxo do gás de arraste, Q_a é o fluxo das partículas ionizadas e, $\Phi_{Z_{\min}}$ e $\Phi_{Z_{\max}}$ representam o fluxo elétrico nas posições $Z_{\min}$ e $Z_{\max}$, respectivamente.

A forma da função de transferência da probabilidade de colisão Λ assemelha-se a um trapézio de altura máxima um ou a um retângulo com altura menor ou igual a um. A faixa de mobilidades que apresentam a máxima probabilidade Λ_n de colidir com o eletrômetro n é indicada como $\Delta K_{FWHM,n}$ (*full width of the transfer function at the half maximum - FWHM*), assim a resolução RES_n do eletrômetro n é dada pela equação (2.27):

$$RES_n = \frac{K^*}{\Delta K_{FWHM,n}} \quad (2.27)$$

onde: K^* é a mobilidade no ponto médio do eletrômetro conforme ilustrado na Figura 12.

Nesse caso, K^* é encontrado por meio da equação (2.25) para a posição central Z^* do eletrômetro n [30].

2.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA DE EXPERIMENTOS

Selecionar o melhor método para resolver um problema qualquer, entre os vários métodos possíveis, exige a aplicação de testes estatísticos [31-33]. Em geral, quando não se conhece todos os possíveis métodos que possam ser aplicados para resolver um determinado problema e, nem todos os resultados possíveis de cada método, é recomendado o uso de testes

estatísticos não paramétricos [31-33]. Além disso, o emprego de testes estatísticos não paramétricos permite testar vários conjuntos de dados de uma só vez, cujo resultado indica se há ou não diferenças estatísticas entre cada conjunto de dados provenientes de diferentes hipóteses testadas [31-33].

Cada abordagem com impactos sobre o nível do SNR em dispositivos IMS, conforme apresentados ao longo do item 2.3, por exemplo, representa um método ou hipótese. Adicionalmente, neste trabalho será proposta uma nova geometria com o objetivo de melhorar o SNR. Assim sendo, tanto o número de possíveis métodos (variações de geometrias de dispositivos IMS) quanto o número de dados avaliados de cada método é limitado, portanto, se justifica o emprego de testes estatísticos não paramétricos como suporte às argumentações.

É relevante destacar que o emprego de testes estatísticos não paramétricos limita-se ao emprego de médias e medianas para embasar as argumentações. Por outro lado, não se deve argumentar em termos de desvios ou erros padrões [31-33].

Quando as amostras de um determinado estudo apresentam grandes variações, é recomendado o uso da mediana ao invés da média, assim, os estimadores estatísticos não são afetados pelas distorções [31-33].

2.5.1 Testes estatísticos de Friedman e Iman-Davenport

O teste estatístico não paramétrico de Friedman responde à seguinte questão: “Considerando conjuntos de amostras, existem pelo menos dois conjuntos de amostras com medias diferentes?” [32,33]. Para uma maior compreensão dos métodos aqui apresentados, o Apêndice A ilustra um exemplo prático para realização deste teste.

A hipótese nula H_0 do teste de Friedman indica que as médias ou medianas dos conjuntos de amostras não podem ser considerados diferentes. Por outro lado, a hipótese alternativa H_1 é a negação de H_0 [32,33].

O teste de Friedman compreende as seguintes etapas: ordenação dos resultados $\bar{O}^i$, cálculo do valor crítico de Friedman F_f e comparação com o valor extraído a partir da distribuição cumulativa X^2 (lê-se distribuição cumulativa Chi-quadrado). Se ocorrer $F_f > X^2$

então a H_0 é rejeitada [32,33]. O cálculo do valor F_f é calculado de acordo com a equação (2.28) [32,33]:

$$F_F^2 = \frac{12 \cdot J}{I \cdot (I + 1)} \cdot \left[\sum_{i=1}^4 \bar{O}_i - \frac{I \cdot (I + 1)^2}{4} \right] \quad (2.28)$$

onde: I e J representam a quantidade de colunas e linhas de uma tabela de dados, respectivamente, i representa o índice de uma coluna. O teste de Friedman é recomendado para casos onde I e J são maiores do que 5 e 10, respectivamente [32,33]. Além disso, o teste de Friedman superestima o valor crítico [32,33], assim é recomendado que seja empregada a correção do valor pelo método de Iman-Davenport F_{ID} , conforme a equação (2.29) [32,33]:

$$F_{ID} = \frac{(J - 1) \cdot F_F^2}{J \cdot (I - 1) - F_F^2} \quad (2.29)$$

Nesse caso, o valor F_{ID} deve ser comparado com a função de distribuição cumulativa inversa F^{-1} , conforme equação (2.30) [32,33]:

$$F_{inv} = F^{-1} \cdot (\alpha \mid g_1, g_2) \quad (2.30)$$

onde: g_1 e g_2 são graus de liberdade $(I-1)$ e $(I-1) \cdot (J-1)$ [32,33], respectivamente, para a probabilidade α . Nesse caso, quando $F_{ID} > F^{-1}$ então H_0 é rejeitada.

2.5.2 Procedimento de múltiplas comparações de Holm

A partir da rejeição da hipótese nula H_0 do teste de Iman-Davenport, pode ser necessário executar uma classificação dos métodos em função de sua relevância para os propósitos de um determinado estudo [32,33]. O procedimento de múltiplas comparações de Holm atende esta necessidade [32,33].

Essencialmente, o procedimento de Holm elege o maior valor da classificação como a referência, a partir da classificação de cada método em função de cada condição de teste [32,33]. Na sequência, o procedimento de Holm compara cada valor de probabilidade p_{valor} com a significância estatística especificada α , conforme a posição i que cada método recebeu

após a classificação, ou seja, p_{valor} é comparado com α/i [32,33]. Assim, se $p_{valor} < \alpha/i$ então o método i não é significativamente diferente do método eleito como referência [32,33].

Para se calcular o valor de probabilidade p_{valor} é necessário primeiro calcular o valor Z_{TESTE} conforme a equação (2.31):

$$Z_{TESTE} = \frac{\bar{O}_{maior} - \bar{O}_i}{\sqrt{\frac{I \cdot (I + 1)}{6 \cdot J}}} \quad (2.31)$$

onde: $\bar{O}_{maior}$ é o valor de média da ordenação do maior conjunto de valores obtidos, enquanto que $\bar{O}_i$ é um valor médio da ordenação do conjunto i .

Na sequência, o valor Z_{TESTE} é usado para encontrar o valor de probabilidade p_{valor} a partir de uma tabela de distribuição normal [32,33]. O Apêndice B ilustra um exemplo prático para execução deste procedimento.

2.5.3 Procedimento de comparação pareada de Wilcoxon sinalizado

O teste não paramétrico de comparação pareada de Wilcoxon com sinalização é usado para testar se dois conjuntos de amostras relacionadas a um mesmo estudo apresentam diferença estatística, ou seja, a hipótese nula H_0 indica que ambos não podem ser considerados diferentes [31-33].

Para realização do teste pareado de Wilcoxon com sinalização, ambas as amostras são organizadas em uma tabela ocupando duas colunas. Na terceira coluna é feita a subtração linha a linha entre os valores das duas primeiras colunas referentes às amostras. Os dados da terceira coluna são copiados para uma quarta coluna e ordenados de forma crescente considerando os valores absolutos das diferenças da terceira coluna. Na quinta coluna os valores da quarta coluna são classificados partindo de 1 até a maior classificação. Para casos de empate é usado o valor médio da classificação [31-33].

Se em uma linha da terceira coluna ocorreu um valor negativo, então, o valor da respectiva linha na quinta coluna é multiplicado por -1 e esse resultado é armazenado em uma sexta coluna. Ainda, se o valor da respectiva linha na terceira coluna é positivo, o valor é multiplicado por 1 e também armazenado na sexta coluna [31-33].

Em uma variável $R+$ são somados os valores positivos da sexta coluna e, em outra variável $R-$ é armazenado o valor absoluto da soma dos valores negativos da sexta coluna. Uma variável W recebe o mínimo entre $R+$ e $R-$. O total de amostras é $n_{AMOSTRAS}$ e representa o grau de liberdade na função de distribuição normal para a probabilidade α [31-33].

O valor crítico Z_{TESTE} para o teste não paramétrico de comparação pareada de Wilcoxon com sinalização é calculado de acordo com a equação (2.32) [31-33]:

$$Z_{TESTE} = \frac{W - \frac{n_{AMOSTRAS} \cdot (n_{AMOSTRAS} + 1)}{4}}{\sqrt{\frac{n_{AMOSTRAS} \cdot (n_{AMOSTRAS} + 1) \cdot (2 \cdot n_{AMOSTRAS} + 1)}{24}}} \quad (2.32)$$

A partir do p_{valor} obtido da função de distribuição normal com Z_{TESTE} e $n_{AMOSTRAS}$, se $\alpha > p_{valor}$, então a H_0 é rejeitada [31-33].

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste trabalho foi proposta uma nova geometria que visa aumentar o valor de SNR em dispositivos aIMS e DMA em função de EMI provocada por fontes de ionização baseadas em descargas elétricas [4,7-12,30,34]. Assim, neste capítulo são apresentados detalhes sobre os procedimentos experimentais e métodos de análise dos dados obtidos a partir de simulações e experimentos.

O simulador SIMION versão 8.1 da Scientific Instrument Services (SIS) [16,23-25] foi empregado para realização das simulações das geometrias aqui testadas usando o pacote SDS conforme apresentado no item 2.1.6.

A geometria cilíndrica para estudos do dispositivo DMA foi escolhida em função de apresentar melhor uniformidade do fluxo de gases, reduzindo efeitos de turbulência e outros efeitos tipicamente verificados em dispositivos retangulares [1,2,9,10,27-30,34], contudo, o conceito aqui proposto também é válido para dispositivo retangulares.

Conforme exposto no item 2.5, quando não se conhecem todas as possíveis hipóteses de soluções a um determinado problema e, nem são conhecidas todas as amostras possíveis para as hipóteses estudadas, situação na qual se enquadra os estudos feitos no decorrer deste trabalho, é recomendado o uso de testes estatísticos não paramétricos [31-33]. Além disso, o emprego de testes estatísticos não paramétricos permite testar vários conjuntos de dados de uma só vez, cujo resultado indica se há ou não diferenças estatísticas entre cada conjunto de dados provenientes de diferentes hipóteses testadas [31-33].

Outro fator importante, proveniente dos testes estatísticos não paramétricos, é que o cálculo da mediana das amostras permite obter resultados com confiança estatística a partir de 25 amostras avaliadas, conforme pode ser verificado na literatura [32,33]. No presente caso, os testes estatísticos foram parametrizados com confiança estatística de $\alpha=95\%$ de acordo com os procedimentos apresentados no item 2.5 usando 25 amostras [32,33].

3.1. NOVA GEOMETRIA PARA DISPOSITIVOS AIMS

Ao longo deste item será apresentada uma geometria inédita e, portanto, foi reivindicada como objeto de uma patente de invenção [35].

A Figura 13 apresenta uma visão esquemática da geometria proposta (observe que o eixo axial das figuras que são apresentadas ao longo deste item é representado por Z , lê-se zeta, enquanto que no SIMION, o Z foi alinhado ao eixo z):

Figura 13– Esquema de funcionamento da nova geometria para dispositivos aIMS e DMA.

FONTE: Autor.

No interior de um dispositivo IMS os eletrodos são dispostos de forma a serem atingidos por íons e, portanto, para medirem a corrente iônica I_{ions} , contudo, também captam o ruído proveniente da EMI provocado pelas fontes de ionização ou fontes externas. Dessa forma, também medem uma componente $I_{ruído}$, resultando em $I_{total} = I_{ions} + I_{ruído}$. Na Figura 13, os íons entram na câmara de detecção com velocidade v_z e desenvolvem uma velocidade de deriva v_d no sentido do eixo ρ . Os íons colidem com os eletrodos de detecção, porém, um degrau δ (veja detalhe na Figura 13) é projetado de forma que os íons não colidam com os eletrodos de compensação. Assim, considerando que o ambiente eletromagnético é homogêneo na região compreendida pelo par de eletrodos de detecção e compensação, ambos

os eletrodos de detecção e compensação estão susceptíveis a medir a mesma corrente elétrica $I_{ruído}$ (devido a EMI). Porém, somente os eletrodos de detecção podem detectar a corrente iônica I_{ions} .

Na Figura 13 é apresentado um circuito de compensação de acordo com a disposição proposta de eletrodos. O circuito emprega o amplificador para eletrômetros ADA4530 da ANALOG DEVICES TM [36,37] e um amplificador de saída TL081 [38]. O circuito opera como um transdutor e amplificador, de corrente para tensão, a saída U_{ions} de cada par de eletrodos segue a equação (3.1):

$$U_{ions} = \frac{R_2}{R_1} \cdot R_{ganho} \cdot (I_{total} - I_{ruído}) \quad (3.1)$$

onde: R_{ganho} , R_2 e R_1 são resistores do circuito de amplificação.

3.2. PROCEDIMENTO PARA O CÁLCULO DO DEGRAU δ

Considerando o dispositivo DMA ilustrado na Figura 13, ao entrar na câmara de separação, um íon parte com uma velocidade inicial v_{d0} nula no sentido radial ρ e com velocidade v_z no sentido Z , sendo v_z influenciada pelo processo de ionização e pelo fluxo do gás de arraste Q_t . O íon é acelerado no sentido radial ρ devido o campo elétrico E_ρ , de acordo com as equações (2.1) e (2.2). Ao longo da trajetória percorrida pelo íon, ocorrem colisões com certa probabilidade P_{col} (veja equação (2.12)) a cada λ percorrido (veja equação (2.7)), ou seja, a cada percurso λ , o íon parte de uma velocidade nula e acelera até obter uma energia cinética $q_{ion} \cdot E \cdot \lambda$ (veja comentários sobre equação (2.7) no item 2.1.2). Assim, é o movimento coletivo do enxame de íons que descreve uma velocidade de deriva v_d [1,3,18,19,28,34]. Nas literaturas consultadas sobre dispositivos DMA, o campo elétrico axial E_z é considerado idealmente nulo [1,27-30,34] uma vez que o campo elétrico é aplicado radialmente.

Portanto, a velocidade v_d está relacionada ao campo elétrico E_ρ e com a mobilidade iônica K conforme equações (2.3) e (2.4).

Considerando o preâmbulo, neste trabalho foi tomada como aceleração de deriva a_d no sentido radial ρ , descrita conforme a equação de Torricelli:

$$a_d = \frac{v_d^2 - v_{d0}^2}{2 \cdot (\rho_2 - \rho_1)} \quad (3.2)$$

Partindo da equação de Torricelli, considerando a velocidade v_{d0} nula, o deslocamento ρ (conforme Figura 14) do íon a partir de uma posição inicial ρ_0 (aqui considerada nula, veja detalhe na Figura 15) pode ser calculado conforme a equação (3.3):

$$\rho = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{v_d^2}{2 \cdot (\rho_2 - \rho_1)} \right) \cdot t^2 + \rho_0 \quad (3.3)$$

Figura 14— Ilustração da câmara de separação/detecção do dispositivo aIMS proposto.

FONTE: Autor.

O deslocamento ρ em função da posição Z pode ser escrito como:

$$\rho = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{v_d^2}{2 \cdot (\rho_2 - \rho_1)} \right) \cdot \left(\frac{Z}{v_Z} \right)^2 + \rho_0 \quad (3.4)$$

Observe que como E_p não influencia a velocidade v_Z , a relação Z/v_Z pôde ser usada como base de tempo t , na equação (3.4). O ângulo φ indicado na

Figura 15 é obtido a partir da derivação de Z a partir da equação (3.4), resultando na equação (3.5):

$$\tan(\varphi) = \frac{Z}{v_z^2} \cdot \left(\frac{v_d^2}{2 \cdot (\rho_2 - \rho_1)} \right) \quad (3.5)$$

Figura 15– Detalhe do degrau δ calculado em função do ângulo φ e espessura do eletrodo de compensação Δ_z e o espaçador de espessura Δ'_z .

FONTE: Autor.

Quanto o íon completa a trajetória radial $\rho_2\text{-}\rho_1$ (veja detalhe na Figura 14), então ρ pode ser substituído por $\rho_2\text{-}\rho_1$ na equação (3.4) e Z pode ser isolado para ser substituído na equação (3.5) (veja APÊNDICE C), resultando na equação (3.6):

$$\tan(\varphi) = \frac{1}{(\rho_2 - \rho_1)} \cdot \frac{v_d}{v_z} \cdot \sqrt{(\rho_2 - \rho_1) \cdot (\rho - \rho_0)} \quad (3.6)$$

Assim, o degrau δ pode ser calculado pela equação (3.7):

$$\delta = \tan(\varphi) \cdot \Delta''_z \quad (3.7)$$

onde: Δ''_z é o espaço entre eletrodos de detecção.

Se for isolada a velocidade v_d da (2.4) e substituída na equação (3.6), o degrau δ pode ser calculado em função do campo elétrico E_p e da mobilidade iônica K . O campo elétrico E_p

pode ser calculado para a geometria cilíndrica do dispositivo a partir da Lei de Gauss, conforme a equação (3.8) [5]:

$$E_\rho = \frac{U_{ECR}}{\ln(\rho_2/\rho_1) \cdot \rho} \quad (3.8)$$

A equação (3.8) é compatível com a distribuição do campo elétrico obtido por Biskos, Reavell e Collings [30] se for considerado o caso particular onde $U_{2ECR} = UI_{ECR}$ (veja explicação sobre a Figura 12).

O simulador SIMION 8.1 retorna como resultado das simulações, valores projetados nos eixos x , y e z sobre o ponto de colisão de cada íon, tais como: posição, velocidade, aceleração, fluxo elétrico e campo elétrico [16,23-25].

Neste trabalho, o valor do degrau δ foi obtido a partir de E_ρ , v_d e v_z provenientes dos resultados obtidos pelas simulações no SIMION. Mais especificamente, E_ρ foi extraído a partir de E_x e E_y como $(E_x^2 + E_y^2)^{0.5}$, analogamente, v_d foi extraído a partir de v_x e v_y como $(v_x^2 + v_y^2)^{0.5}$, ou seja, no ponto onde um íon tocou um dado eletrodo, enquanto que $v_z = v_z$.

Assim, os valores $v_d = (v_x^2 + v_y^2)^{0.5}$ e $v_z = v_z$ foram usados na equação (3.6) para encontrar o δ conforme equação (3.7). A mobilidade iônica K^* também foi calculada a partir dos resultados obtidos das simulações realizadas no SIMION, sendo $E_\rho = (E_x^2 + E_y^2)^{0.5}$ e $v_d = (v_x^2 + v_y^2)^{0.5}$ substituídos na equação (2.4).

Da mesma forma, os fluxos elétricos Φ_{Zmin} e Φ_{Zmax} foram extraídos dos resultados das simulações e usados para o cálculo da equação (2.26) junto com a mobilidade iônica K , visando determinar a probabilidade de colisão A para cada eletrodo n (A_n).

Importa que δ seja calculado levando em conta a mobilidade iônica K^* que apresente a mínima probabilidade A de colisão, não nula, em relação às bordas externas dos eletrodos de detecção (veja detalhe na Figura 15). Isso significa assumir um ângulo φ superestimado, visando proteger os eletrodos de compensação da detecção de íons (conforme discutido no item 3.1). Portanto, as respectivas velocidades v_d e v_z usadas na equação (2.26) são extraídas do ponto em Z que apresenta a mobilidade iônica K^* (veja detalhe da função de probabilidade A na Figura 15).

Outros fatores que podem, favoravelmente, superestimar o valor de δ são: considerar o valor da posição inicial ρ_0 como nulo e, substituir o valor Δ''_Z na equação (3.7) por Δ_Z se $\Delta_Z > \Delta''_Z$. Contudo, superestimar o valor de δ pode resultar em um aumento substancial das dimensões da geometria do dispositivo.

Neste trabalho, primeiro foi simulada a geometria com eletrodos de compensação com $\delta=0$. Na sequência, a partir dos valores obtidos das simulações foram calculados os valores de δ para os eletrodos.

3.3. GEOMETRIAS SIMULADAS

Foram selecionadas duas geometrias do estado-da-arte (veja item 2.3) para serem comparadas com os resultados da geometria proposta neste trabalho, conforme segue:

- A geometria de Tammet, Mirme e Tamm (2002) [29] por representar o modelo básico de DMA com eletrômetros instalados ao longo da câmara de separação.
- A geometria de Reavell e Collings (2004) [10] por conter avanços no sentido de melhorar o nível do SNR a partir de uma malha metálica instalada entre o ECR e os eletrodos conectados aos eletrômetros.

A geometria de Tammet, Mirme e Tamm (2002) [29] é especialmente interessante para comparações, uma vez que representa uma geometria cilíndrica, com eletrodos dispostos ao longo da câmara de detecção e, não apresenta modificações estruturais que interceptem os íons.

Por outro lado, o dispositivo de Reavell e Collings (2004) [10] trata especialmente de EMI proveniente da fonte de ionização [10,30]. O dispositivo proposto por Reavell e Collings (2003) [9] segue o mesmo conceito do dispositivo de Tammet, Mirme e Tamm (2002) [29], com a diferença de que o ECR do primeiro apresenta um gradiente de potencial elétrico.

Destarte, para efeito de comparação, neste trabalho será aplicado um único potencial elétrico sobre o ECR nas três geometrias. A fim de comprovar o efeito do degrau δ proposto.

Outro ponto importante a ser destacado nos procedimentos experimentais adotados é que, partindo das dimensões especificadas no trabalho de Biskos, Reavell e Collings [30]

(veja Tabela 2), é possível testar: a geometria de Tammet, Mirme e Tamm [29] retirando a malha de proteção, a geometria de Reavell e Collings (2004) [10] ao aplicar a malha e, a geometria proposta neste trabalho a partir da inserção de eletrodos de compensação sem a malha.

Os parâmetros geométricos empregados visando realizar a comparação entre as geometrias acima mencionadas são apresentados na Tabela 2 e, são adaptados a partir dos trabalhos de Tammet, Mirme e Tamm [29] e Reavell e Collings [9,10,30]:

Tabela 2– Parâmetros geométricos empregados na simulação das geometrias avaliadas.

Parâmetro	Valor	Unidade
ρ_1	12,0	mm
ρ_2	27,0	mm
L	200,0	mm

FONTE: Autor.

Uma observação importante é que existem autores que denominam de DMS dispositivos com geometria cilíndrica como as verificadas em DMA, além disso, com potenciais elétricos constantes [30].

3.4. SIMULAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Para realizar simulações no SIMION versão 8.1, são necessários basicamente três tipos de arquivos [39]:

- LUA é uma linguagem de programação e orientada a objetos, projetada para permitir descrição de dados a partir de programação de processos (*scripts*) para qualquer linguagem de programação, bastando apenas inserir a biblioteca .lua escrita em ANSI C e C++ [40]. No contexto do SIMION, o arquivo LUA é usado para especificar os parâmetros das simulações (potenciais elétricos, pressão, temperatura, vazão do gás de arraste, especificação do pacote de simulação, tal como SDS etc.). Além disso, é possível usar API (*Application Programming Interface*) para envio de dados ao Microsoft Office Excel entre outros. No caso da vazão do gás de arraste, é importante notar que nas

simulações por meio do SIMION versão 8.1 o fluxo é considerado laminar, e todo o processo é isobárico e isotérmico [39].

- O arquivo tipo FLY2 se tornou padrão no SIMION a partir da versão 8.0.4-TEST2 do SIMION. Trata-se de um arquivo escrito em código LUA com a finalidade principal de especificar enxames de íons que farão parte da simulação. É possível especificar os seguintes parâmetros por enxame: quantidade de íons por enxame, massa atômica em amu dos íons, a quantidade de cargas elétricas elementares para cada íon, a posição inicial no espaço de simulação e uma função de distribuição espacial dos íons no ponto de origem [39].
- No arquivo GEM são escritas instruções de definição da geometria: forma e posição de cada elemento da geometria;

É possível simular a trajetória de vários enxames em uma mesma simulação, contudo, a seção de choque Ω será a mesma para todas as partículas de todos os enxames e deve ser especificada no arquivo LUA [39]. Por outro lado, caso o valor Ω não seja especificado pelo usuário, será usado o valor de referência $\Omega=227 \text{ \AA}^2$ [39]. Este valor de referência é tipicamente empregado em simulações numéricas de enxames de íons em pressões atmosféricas, para validação dos modelos baseados em esferas rígidas e, se refere à seção de choque calculada para a colisão entre um átomo de hélio e uma partícula do gás de arraste com dimensão típica das partículas encontradas do ar ambiente [39,41-44]. O valor de $\Omega=227 \text{ \AA}^2$ foi mantido nas simulações deste trabalho.

No APÊNDICE D é apresentado o código fonte do programa escrito em LUA. Foram realizadas 25 simulações para cada combinação de parâmetros, conforme na Tabela 3:

Tabela 3– Combinação de parâmetros simulados para cada geometria.

Pressão (P) (Torr)	Parâmetros		
	Vazão total - Q_t (usado na equação (2.26)) (l/minuto)	Vazão na região de origem dos íons – Q_a (usado na equação (2.26)) (l/minuto)	UECR (Volts)
760	40	5,0	1000
760	40	5,0	500
760	20	2,5	1000
380	40	5,0	1000

FONTE: Autor.

Conforme a equação (2.6) o impacto da pressão P é inversamente proporcional à temperatura T sobre a mobilidade iônica, e esta correção está de acordo com as simulações do SIMION versão 8.1 [39].

No caso específico da geometria de Reavell e Collings (2004) [10] foi adotado o valor $U_{MALHA}=0,01 \cdot U_{ECR}$ [30].

3.4.1. Configuração do enxame de íons

Na Tabela 4 é apresentado um resumo dos parâmetros usados no arquivo FLY2:

Tabela 4– Resumo dos parâmetros especificados no arquivo FLY2.

Parâmetro	Valor	Unidade
Massas iônicas testadas para cada enxame (míon). Veja equações (2.8), (2.9) e (2.10).	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100 e 110.	amu
Quantidade de enxames	29	-
Quantidade de íons por enxame	100	-
Carga elétrica por íon (q_{ion}). Veja equações (2.8), (2.9) e (2.10).	1	e (carga elementar do elétron) ($e=1,60217662 \times 10^{-19}$ C)
Massa da partícula do gás de arraste (M). Veja equações (2.8), (2.9) e (2.10).	28.94515	amu
Tipo de distribuição dos íons por enxame	Uniforme	-
Raio da distribuição circular do feixe de íons na origem	8	mm

FONTE: Autor.

No APÊNDICE E é apresentado o programa escrito para o arquivo FLY2.

As diferentes massas especificadas na Tabela 4 permite relacionar a massa iônica do íon com o ponto de colisão ao longo do eixo Z , considerando a faixa de interesse para as massas do tolueno (92,14 amu), propanol (60,09 amu) e água (18,01). Além disso, a mediana da posição da colisão de 100 íons de cada massa permite encontrar o ponto típico de colisão para cada massa iônica, considerando que todos os íons possuem a mesma seção de choque, conforme será discutido adiante.

Para focar os íons próximos a um valor de ρ_0 (veja Figura 15) foi usada nas simulações uma geometria de entrada para entrada dos íons na câmara de detecção, conforme Figura 16:

Figura 16– Conjunto de eletrodos para foco dos íons usado como região de ionização.

FONTE: Autor.

O catodo e o anodo possuem a finalidade de direcionar e garantir que o feixe seja focado para o interior da câmara de detecção que será apresentada. Os anéis de foco permitem colimar o feixe de enxame de íons para uma entrada rasante ao ECR [1-3].

Por outro lado, o campo estabelecido entre catodo e anodo deforma o campo E_Z no interior da câmara de detecção, influenciando na trajetória dos íons. Assim uma tela ideal foi colocada antes da entrada da câmara de detecção e afastada, respeitando o compromisso de manter o foco do feixe sem interferir no campo E_Z , isso foi feito por meio de sucessivos ajustes e simulações. Uma tela ideal é parametrizada com um potencial associado, nesse caso com o potencial U_{ECR} , porém, são totalmente transparentes à passagem de íons, ou seja, nenhum íon é retido na tela ideal [39]. Por outro lado, uma tela real retém íons, assim como a malha proposta no trabalho de Reavell e Collings [10,30]. Essa configuração foi usada para todas as geometrias testadas.

Nas figuras do SIMION, cores diferentes representam potenciais elétricos diferentes, e cores iguais equivale a potenciais elétricos iguais. Além disso, a resolução gráfica do SIMION é limitada a unidades de grades, no caso 1 mm, porém, isso não afeta resolução das simulações [39].

3.4.2. Geometria de Tammet, Mirme e Tamm (2002)

A Figura 17 mostra a geometria simulada para o dispositivo de Tammet, Mirme e Tamm (2002) [29]:

Figura 17– Geometria gerada para simulação do dispositivo de Tammet, Mirme e Tamm (2002).

FONTE: Autor.

Cada eletrodo possui largura de 9,0 mm, o espaço entre eletrodos é de 1,0 mm para um total de 20 eletrodos. As demais dimensões foram especificadas na Tabela 2. As dimensões foram adotadas para coincidir com as dimensões apresentadas na literatura [10].

No APÊNDICE F é apresentado o arquivo GEM escrito para gerar a geometria.

3.4.3. Geometria de Reavell e Collings (2004)

A Figura 18 mostra a geometria simulada para o dispositivo de Reavell e Collings (2004) [10]:

Figura 18- Geometria gerada para simulação do dispositivo de Reavell e Collings (2004).

FONTE: Autor.

Cada eletrodo possui largura de 9,0 mm, o espaço entre eletrodos é de 1,0 mm para um total de 20 eletrodos. O diâmetro interno da malha é de 24,0 mm, fio com espessura de 0,5 mm e passagens de 2,0 mm, foi configurado como tela não ideal. As demais dimensões foram especificadas na Tabela 2.

No APÊNDICE F é apresentado o arquivo GEM escrito para gerar a geometria.

3.4.4. Geometria apresentada por este trabalho

A Figura 19 mostra a geometria simulada para o dispositivo proposto neste trabalho:

Figura 19- Geometria gerada para simulação do dispositivo proposto neste trabalho.

FONTE: Autor.

Cada eletrodo de detecção possui largura de 7,0 mm, o eletrodo de compensação possui largura de 1,0 mm, o espaço entre eletrodos é de 1,0 mm. As demais dimensões foram especificadas na Tabela 2. O degrau δ será apresentado no item 4.1. Para manter a distância entre eletrodos de detecção conforme ao apresentado no item 3.4.2, a espessura do eletrodo de detecção foi reduzida a 7,0 mm nesta geometria, permitindo assim acomodar o eletrodo de compensação com 1,0 mm de espessura.

No APÊNDICE F é apresentado o arquivo GEM escrito para gerar a geometria.

3.5. CÁLCULO DO PSEUDO_SNR

Visando simular e estimar o impacto das geometrias aqui testadas sobre o SNR (discutido no item 2.2), partindo dos valores fornecidos pelo SIMION como resultados das simulações (conforme discutido no item 3.4), foi definido o parâmetro *PSEUDO_SNR* conforme equação (3.9):

$$PSEUSO_SNR = \frac{N_{COLIS\tilde{O}ES}}{A_{CAMPO_OSC}} \quad (3.9)$$

onde: $N_{COLIS\tilde{O}ES}$ é o número de íons que colidiram com o eletrodo e, A_{CAMPO_OSC} , é a oscilação do campo detectado dado por $A_{CAMPO_OSC} = (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2)^{0,5}$.

O valor $PSEUSO_SNR$ parte de uma adaptação das informações que o simulador SIMION fornece para prover uma avaliação estimada e qualitativa do SNR em função da geometria, ou seja, as informações sobre a região de colisão de cada íon durante as simulações e do campo elétrico local (o simulador SIMION, até a versão 8.1, utilizada neste trabalho, apresenta informações exclusivamente das posições de colisão dos íons [16,23-25,39,44]). Como o SIMION fornece a posição de colisão dos íons, é possível determinar o número de íons que colidem com cada eletrodo, o que serve como estimador de uma corrente I_{ions} (veja item 3.1), adicionalmente, a componente alternada do campo elétrico também é fornecida e é útil como um indicador do $I_{ruído}$, também definido no item 3.1.

A equação (2.24), representa essencialmente a relação entre potência de sinal e potência de ruído [5], por outro lado, na equação (3.9) foi efetuada uma relação simples entre cada variável, visando apresentar um resultado mais robusto durante as comparações multivariadas que foram realizadas. Destarte, partindo das considerações supramencionadas, o $PSEUSO_SNR$ não possui um significado físico real, porém, foi empregado como um indicador.

Para o caso da geometria apresentada neste trabalho, de acordo com o conceito discutido sobre a Figura 13, o termo $N_{COLIS\tilde{O}ES} = |N_{COLIS\tilde{O}ES_ELT_DETEC\tilde{C}\tilde{A}O} - N_{COLIS\tilde{O}ES_ELT_COMPENSA\tilde{C}\tilde{A}O}|$, ou seja, $N_{COLIS\tilde{O}ES}$ é diferença entre o número de colisões ocorridas no eletrodo de detecção e o número de colisões ocorridas no eletrodo de compensação. Por outro lado, $A_{CAMPO_OSC} = |A_{CAMPO_OSC_DETEC\tilde{C}\tilde{A}O} - A_{CAMPO_OSC_COMPENSA\tilde{C}\tilde{A}O}|$, ou seja, A_{CAMPO_OSC} é análogo a $I_{ruído}$ e $N_{COLIS\tilde{O}ES}$ é análogo a I_{ions} .

Para caracterizar o valor $PSEUDO_SNR$, foi somado ao potencial DC (*direct current*) U_{ECR} do ECR e da tela ideal (conforme Figura 16) um potencial AC (*alternating current*) de $0,01 \cdot U_{ECR}$ com frequência de 10 kHz. Produzindo assim, oscilação nas componentes do campo elétrico E_p e E_z .

Esta frequência foi escolhida para garantir completa atenuação deste campo alternado quando associado à malha proposta por Reavell e Collings (2004) [10,30]. O EMI, de acordo com o exposto no item 1, é proveniente das oscilações de campo elétrico [5]. Para o cálculo foi considerada uma malha com passagens na forma de furos, conforme ilustrado na Figura 20, a equação (3.10) foi empregada para cálculo da atenuação provocada pela malha [45], conforme segue:

$$T_{dB} = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{3 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot \lambda_0}{2 \cdot \pi \cdot d^3 \cdot \cos \theta_i} \right) \quad (3.10)$$

onde: T_{dB} é o nível de atenuação de um campo elétrico incidente a um ângulo de incidência θ_i aqui considerado como 90° , x_1 e x_2 são as distâncias entre centros das passagens de diâmetro d , λ_0 é o comprimento de onda da frequência do campo, calculado como $\lambda_0 = c/10.000 \text{ Hz}$, resultando em $\lambda_0 = 2,998 \times 10^4$ metros, onde c é a velocidade da luz (299.792.458 m/s). Uma boa condição de projeto para atenuação de campo por uma malha é $d < x_1, x_2 < \lambda_0$ [45].

Para o cálculo de T_{dB} foram considerados os valores apresentados no item 3.4.3, ou seja, $d=2,0 \text{ mm}$, x_1 e x_2 ambos iguais a $2,5 \text{ mm}$, resultando em $T_{dB}=178,914$, o que representa, em níveis práticos, a completa atenuação do campo proveniente do potencial alternado.

Figura 20– Geometria bidimensional de uma malha projetada para atenuação de campos elétricos.

FONTE: Autor.

No final do APÊNDICE D é descrito o trecho de programa LUA referente à componente AC adicionada ao ECR e à tela ideal.

3.6. INDICADORES USADOS NOS TESTES ESTATÍSTICOS

Foram selecionados quatro indicadores para caracterizar as geometrias, eles são:

- A capacidade de determinar a seção de choque Ω a partir das colisões detectadas em cada eletrodo. Conforme discutido no item 2.1.3 é um fator fundamental para determinar as espécies presentes no enxame de íons [1,3].
- A resolução RES_n (conforme equação (2.27)) do n -ésimo eletrodo de detecção.
- O valor $PSEUDO_SNR$ observado em cada geometria, conforme discutido no item 3.5.
- A fração de íons que colidiram com eletrodos, designada como η_{IONS} .

Conforme Tabela 4, foram empregados 29 enxames (com diferentes massas m_{ion}), sendo que a seção de choque foi a mesma para todos os enxames, no caso $\Omega=227 \text{ \AA}^2$ (conforme discutido no item 3.4). O cálculo da seção de choque a partir dos dados obtidos das simulações foi realizado de acordo com a equação (3.11) [1,3]:

$$\frac{\Omega}{z} = 0.265 \cdot \left(\frac{\pi}{k \cdot T} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{m_{ion}} + \frac{1}{M} \right)^{1/2} \cdot \frac{E}{v_d} \cdot \frac{760}{P} \cdot \frac{T}{273,15} \cdot \frac{e}{N_0} \quad (3.11)$$

A equação (3.11) é deduzida a partir das equações (2.5), (2.6) e (2.18). Observe que $E/v_d = K^{-1}$. Para computar o desvio na determinação de Ω ao longo de toda a câmara de detecção das geometrias aqui testadas, foi calculado a soma dos quadrados dos resíduos $R^2\Omega$. Cada valor observado v_{obs_i} recebeu o i -ésimo valor de seção de choque calculada conforme equação (2.18) a partir dos resultados obtidos pelas simulações e, $v_{esperado}$ recebeu o valor de $227 \text{ \AA}^2$. Assim, $R^2\Omega$ pôde ser calculado para cada geometria como segue na equação (3.12):

$$R^2\Omega = \sum_{i=1}^n (v_{obs_i} - v_{esperado})^2 \quad (3.12)$$

A resolução RES_n é diferente para cada eletrodo ao longo da câmara de detecção (conforme equação (2.27)). Como poderá ser observado no capítulo 4, as resoluções dos

primeiros eletrodos são menores do que as resoluções dos últimos eletrodos em até duas ordens de magnitude. Assim, para expressar em um único valor a resolução de uma geometria em cada condição testada, será calculada a mediana das resoluções, representada por $RES_{mediana}$.

Analogamente, foi calculada a mediana do $PSEUDO_SNR$, expressando assim, em uma única variável $PSEUDO_SNR_{mediana}$ o valor obtido em cada geometria para cada condição.

Após serem calculadas as médias de colisões por eletrodos para as 25 rodadas em cada geometria, a soma das médias de colisões por eletrodo foi realizada, o total dessa soma foi dividido por 2900 (total de íons simulados de acordo com a Tabela 4) para expressar a fração η_{IONS} de íons que efetivamente atingiram os eletrodos na câmara de detecção.

O procedimento aqui descrito permitiu comparar as geometrias testadas em relação a cada um dos quatro parâmetros ($R^2\Omega$, $RES_{mediana}$, $PSEUDO_SNR_{mediana}$ e η_{IONS}) de maneira simultânea, por meio dos testes estatísticos multivariados descritos nos itens 2.5.1 e 2.5.2. Para todos os cálculos de medianas, foram desconsiderados aqueles eletrodos que não sofreram nenhuma colisão para cada condição, como poderá ser observado nos resultados no capítulo 4.

3.7. VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DA NOVA GEOMETRIA

Para uso do ADA4530 foram adquiridas duas placas de demonstração da ANALOG DEVICES [36,37]. As placas foram configuradas no modo de amplificação de transimpedância com R_{ganho} de 10 G Ω . O circuito de amplificação (de acordo com a Figura 13) no modo diferencial foi montado com um amplificador operacional TL081A da TEXAS INSTRUMENTS [38], onde R_2 tem o valor de 10M Ω e R_I com valor de 1 K Ω . O ganho do circuito foi $\log(\text{amplificação do circuito})=14\text{dB}$.

A geometria aqui simulada e validada experimentalmente possui dimensões diferentes daquelas discutidas ao longo do item 3.4 e, em especial, diferente da geometria simulada no item 3.4.4. O motivo é que aquelas geometrias foram selecionadas para comparar a geometria proposta por este trabalho em condições aproximadas ao apresentado por Tammet, Mirme e

Tamm (2002) [29] e Reavell e Collings (2004) [10,30]. Na Figura 21 é apresentada uma vista em corte do projeto do dispositivo aIMS que foi fabricado, o desenho foi feito em SOLID EDGE versão ST7 da SIEMENS:

Figura 21– Vista esquemática em corte do dispositivo DMA fabricado.

FONTE: Autor.

Os eletrodos foram fabricados em cobre com objetivo de minimizar resistência de contato entre estes e as pontas de osciloscópio usadas para conectar os eletrodos às entradas das placas ADA4530 (veja detalhe da Figura 24) conforme recomendado pela ANALOG DEVICES [36,36]. A câmara de ionização foi fabricada em aço inox 304, a agulha cirúrgica usada possui diâmetro interno de 1,85 mm. Na Tabela 5 são apresentados os valores dos parâmetros geométricos usados na fabricação:

Tabela 5 – Parâmetros geométricos do dispositivo fabricado.

Parâmetro	Valor	Unidade
ρ_1	0,5	mm
ρ_2	2,5	mm
L	40,0	mm
Eletrodos de detecção	20	Peças
Eletrodos de compensação	20	Peças
Δ_z e Δ'_z	2,0	mm
Diâmetro da agulha	1,85	mm
Vazão da bomba de sucção TYAP127 da PUMTIP	11	l/min

FONTE: Autor.

Na Figura 22 é indicada a forma de conexão entre a câmara de ionização onde é aplicado o potencial U_{anodo} na agulha em relação à câmara de ionização, eletrodos e amplificadores de transimpedância:

Figura 22– Conexão elétrica entre câmara de ionização e circuitos de detecção.

FONTE: Autor.

Deve ser observado que a câmara de ionização é conectada eletricamente ao ECR, analogamente aos comentários sobre a tela ideal no item 3.4.1. As tensões U_{anodo} e U_{ECR} foram geradas por conversores DC-DC com isolamento óptica entre entrada e saída da VOLGEN-KAGA ELECTRONICS INC (entrada de tensão contínua de 12 Volts e saída

regulada com tensão contínua que pode ser ajustada entre 400 a 6.000 Volts). A tensão em U_{ECR} foi configurada em 1000 Volts.

Entre a câmara de ionização e a câmara de detecção foram feitos furos de 0,5 mm de diâmetro no corpo da câmara de ionização, formando uma peneira que atuou como tela de proteção, de forma análoga ao empregado nas simulações por meio de telas ideais.

A entrada do conversor DC-DC conectado a U_{ANODO} foi conectada a uma fonte de tensão de corrente contínua modelo MPS-3005 da MINIPA, com precisão de regulação de carga em corrente de 0,2%, ou seja, o MPS-3005 ajusta a tensão de saída para manter a corrente de carga fixa. Para calibrar a fonte U_{ANODO} , no início do processo, o negativo do U_{ANODO} foi conectado ao terra por meio de um resistor de $470\ \Omega - 5\ W$, a tensão sobre o resistor foi monitorada com um voltímetro de precisão. Foi ajustada manualmente a corrente na fonte MSP-3005 até que uma tensão de 470 mV foi medida sobre o resistor, indicando a corrente de 1,0 mA, nessa etapa a corrente da fonte foi fixada para controle automático. Na sequência, U_{ANODO} foi conectado ao circuito de acordo com a Figura 22, nessa configuração a corrente de ionização foi mantida fixa em aproximadamente 1,0 mA.

Na Figura 23 é apresentada a geometria simulada no SIMION versão 8.1:

Figura 23- Geometria gerada para simulação do dispositivo proposto neste trabalho para validação experimental.

FONTE: Autor.

Na Figura 24 é apresentado o dispositivo DMA fabricado e montado no interior de uma caixa metálica.

A saída do circuito de amplificação foi conectada a um osciloscópio digital MINIPA SÉRIE MVB-DSO – 100 MHz. Este osciloscópio apresenta a decomposição da amplitude RMS do sinal nas suas componentes DC e AC, ou seja, por meio das medidas foi possível obter os parâmetros A_{sinal} e $A_{ruído}$ da equação (2.24).

Figura 24– Configuração da montagem do dispositivo DMA.

OBS.: Todo o sistema foi montado no interior de uma caixa metálica aterrada como forma de prover blindagem contra EMI proveniente do ambiente externo.

FONTE: Autor.

Como foram usadas duas placas ADA4530, uma foi conectada a um eletrodo de detecção e outra, ao respectivo eletrodo de compensação e, os demais eletrodos foram conectados ao terra do circuito enquanto não eram medidos. Esse procedimento foi repetido ao longo da medição de todos os eletrodos.

Com o eletrodo de detecção conectado à entrada do circuito da placa ADA4530 correspondente, a entrada da segunda placa ADA4530 ora foi conectada ao eletrodo de compensação ora foi conectada ao terra. Isso foi feito para comparar o impacto da compensação em cada medida e viabilizar a caracterização do SNR.

A simulação no SIMION foi realizada com vistas à detecção de: tolueno, propanol e água. Tais espécies são biomarcadores de enfermidades como câncer de mama, pulmão e outros [1,3,13,14]. Na Figura 25 é apresentada a configuração para geração e entrada de vapores:

Figura 25– Configuração da entrada de vapores gerados.

FONTE: Autor.

Foi feito o cálculo das concentrações destes solventes pela equação de Antoine [41,46,47]:

$$\log_{10} P_{\text{parcial}} = A - \frac{B}{C + T} \quad (3.13)$$

onde: P_{parcial} é a pressão parcial (kPa) do solvente, A , B e C são coeficientes de cada solvente (conforme) [46,47] e T (K) é a temperatura do solvente, neste trabalho fixada em 333,15 K (60 °C). Após o cálculo de P_{parcial} , pela Lei das pressões parciais de Dalton [41,46,47], foi estimada a concentração das espécies para a atmosfera de 101,325 kPa (pressão atmosférica), conforme Tabela 6:

Tabela 6– Valores dos coeficientes usados na equação de Antoine (3.13) na temperatura de 60 °C (333,15 K).

Solvente	A	B	C	Concentração (ppm)
Tolueno	4,07827	1343,9430	-53,7730	1828
Propanol	4,86100	1357,4270	-75,8140	3805
Água	6,20963	2354,73100	7,5590	1962

FONTE: Autor.

A literatura reporta que em pressão e temperatura ambiente, correntes de ionização na faixa 0,5 a 2,0 mA fornecem energias na faixa de 90 a 200 eV/íon [6,46-54], energia suficiente para fragmentar e ionizar as moléculas de tolueno (C_7H_8), propanol (C_3H_8O) e água (H_2O) [6,46-54]. Na Tabela 7 são apresentados os íons esperados para cada espécie e suas respectivas massas iônicas m_{ion} :

Tabela 7 – Íons de água, propanol e tolueno.

Molécula	Fragmentos após ionização	m_{ion} (amu)
Água (H_2O)	H^+	1
	HO^+	17
	H_2^+	2
	O^+	16
Propanol (C_3H_8O)	CH_3^+	15
	CH_3O^+	31
	$C_2H_3^+$	27
	$C_2H_4O^+$	44
	$C_2H_5O^+$	45
	$C_3H_6^+$	42
	$C_3H_7^+$	43
	$C_3H_7O^+$	59
Tolueno (C_7H_8)	$C_5H_5^+$	65
	$C_6H_5^+$	77
	$C_7H_7^+$	91

FONTE: Autor.

Para as simulações desta geometria, foram usados enxames de 100 partículas para cada íon, a seção de choque $\Omega=227 \text{ \AA}^2$ (conforme discutido no item 3.4) foi mantida constante.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentadas discussões sobre os resultados obtidos.

4.1. RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES

Após as primeiras simulações com degrau $\delta = 0$, foi calculada a função de transferência Λ de probabilidade de colisão para cada eletrodo conforme discutido no item 3.2 para as condições de projeto em pressão e temperatura atmosférica, para potencial U_{ECR} de 1000 Volts e vazão de 40 l/min, a função de transferência é apresentada na Figura 26:

Figura 26– Probabilidade de colisão de íons que apresentem a mobilidade iônica K com cada eletrodo de detecção (equação (2.26)) para a geometria proposta neste trabalho.

OBS.: Pressão de 760 Torr, U_{ECR} aplicado de 1000 Volts e Vazão de 40 l/min. (Da direita para esquerda, a partir do quarto eletrodo).

FONTE: Autor.

O resultado corrobora com a literatura [30], ou seja, existe uma faixa maior de probabilidade de colisão para os primeiros eletrodos onde existem íons com maior mobilidade, e essa probabilidade é reduzida no sentido do avanço de Z , estreitando a forma de trapézio das funções de transferência dos últimos eletrodos.

A partir do resultado, foi calculado o degrau δ para o quarto eletrodo (o qual apresentou probabilidade de colisão para as maiores mobilidades iônica) partindo da maior probabilidade de colisão, ou seja, para a maior mobilidade iônica K^* (veja comentários sobre a Figura 15 no item 3.2). A partir disso foi calculado o ângulo φ e finalmente o degrau δ para todos os eletrodos onde foi indicada probabilidade de colisões, conforme apresentado na Figura 27:

Figura 27– Valores calculados do degrau δ (equação (3.7)) e ângulo φ (equação (3.6)) para a geometria proposta neste trabalho.

OBS.: Pressão de 760 Torr, U_{ECR} aplicado de 1000 Volts e Vazão de 40 l/min

FONTE: Autor.

Como esperado, uma vez que os íons com maior mobilidade descrevem uma trajetória com menor raio nesse tipo de dispositivo DMA [1,3,9,10,29,30], o maior ângulo de colisão calculado foi de $9,8^\circ$ resultando em um degrau δ de 1,24mm.

Na Figura 28 é apresentado o resultado de uma simulação com 20 íons (esta quantidade foi escolhida para permitir uma menor densidade de linhas na Figura 28 o que facilita a análise das trajetórias dos íons) para massas de 1, 10, 50 e 100 amu com objetivo de destacar o ângulo φ (nesta simulação o δ já está configurado com 1,24 mm), segue:

Figura 28– Simulação de um enxame de 80 íons com quatro massas diferentes (20 íons de cada para cada massa): 1 amu (preto), 10 amu (vermelho), 50 amu (verde) e 100 amu (azul).

OBS.: Pressão de 760 Torr, U_{ECR} aplicado de 1000 Volts e Vazão de 40 l/min.

FONTE: Autor.

É possível verificar na Figura 28 que os anéis colimadores da entrada de íons promoveram uma trajetória focada dos íons de forma a permitir que estes entrassem na câmara de ionização de forma rasante junto ao ECR, aproximadamente com ρ_0 nulo. O dispositivo de entrada dos íons descrito no item 3.4.1 permitiu uma redução gradual do potencial elétrico entre a origem dos íons e a câmara de detecção, o que pode ser verificado na Figura 29 onde é apresentada a distribuição superficial da energia potencial da geometria simulada - o SIMION versão 8.1 apresenta esse resultado por meio da aplicação da equação de Poisson [16,23,39]:

Figura 29– Distribuição do potencial elétrico ao longo do dispositivo simulado.

OBS.: Simulação de um enxame de 80 íons com quatro massas diferentes (20 íons de cada para cada massa): 1 amu (preto), 10 amu (vermelho), 50 amu (verde) e 100 amu (azul). Pressão de 760 Torr, U_{ECR} aplicado de 1000 Volts e Vazão de 40 l/min.

FONTE: Autor.

De acordo com a Tabela 4, todos os íons foram configurados com uma unidade de carga elétrica, assim, por meio da Figura 29 é possível evidenciar o impacto da massa dos íons nas suas respectivas mobilidades iônica K . Também pode ser verificado que ocorre um maior espalhamento nas posições de colisão no eixo Z para as partículas de maior massa. É esse espalhamento que levou a Tammet, Mirme e Tamm (2002) [29] a proporem o aumento gradual do diâmetro do ECR ao longo da câmara de detecção (veja comentários sobre a Figura 7) e posteriormente a Reavell e Collings (2004) [10] a apresentarem a invenção sobre a variação do gradiente do potencial elétrico aplicado ao longo do ECR (veja comentários sobre a Figura 8).

A partir dos resultados das simulações, as massas dos íons puderam ser relacionadas com a posição de colisão no eixo Z , com a velocidade de deriva v_d e o campo elétrico E local. No APÊNDICE G é apresentada a organização dos dados em função da massa atômica, ou seja, as medianas das variáveis foram calculadas e indexadas por massa, o uso da mediana de uma variável oferece a vantagem de não ser susceptível às distorções nos dados obtidos [31,33], de acordo com o discutido no item 3. A partir dos dados obtidos e por meio da equação (3.11) foi elaborado o gráfico apresentado na Figura 30:

Figura 30– Apresentação das posições médias de colisão ao longo do eixo axial Z por: massa do íon m_{ion} , velocidade de deriva v_d , seção de choque pela carga unitária Ω/q_{ion} e mobilidade iônica K, para a geometria proposta neste trabalho.

OBS.: Pressão de 760 Torr, U_{ECR} aplicado de 1000 Volts e Vazão de 40 l/min.

FONTE: Autor.

Partindo da Figura 30 em diante, todas as análises resultam da média de 25 simulações em cada condição (de acordo com a Tabela 3) para exames de acordo com a Tabela 4.

Na análise prática de resultados obtidos de dispositivos IMS, as correntes iônicas por eletrodo, ou no caso das simulações, o número de colisões por eletrodo é relacionado às massas m_{ion} esperadas e ao número cargas típicas dos íons esperados z [3,55], assim a relação Ω/z é obtida, o que permite caracterizar o analito inserido no dispositivo IMS. A seção de choque representa o parâmetro que melhor caracteriza o íon analisado, pois esta relacionado à morfologia deste e ao conhecimento de sua interação com o gás de arraste, o que inclui o conhecimento sobre as reações deste com o gás de arraste na região de deriva e sua polaridade, por isso têm recebido atenção de inúmeros trabalhos que visam apresentar métodos que permitam relacionar o espectro obtido com a seção de choque em condições atmosféricas [1,3,19,20,48,49,55]. Na Figura 30 pode ser verificado que ocorreu um desvio em relação ao valor esperado de $\Omega = 227 \text{ Å}^2$, o valor máximo, médio e mínimo foi de $287,2 \text{ Å}^2$, $234,3 \text{ Å}^2$ e $199,3 \text{ Å}^2$, respectivamente. O campo elétrico no centro do eixo Z da região de detecção é predominantemente radial (E_p), por outro lado, nas extremidades existe uma

composição de campo axial (E_z) e radial (E_r), o que contribui para a compreensão dos desvios acentuados nas extremidades da curva Ω/z observada na Figura 30 [5,10,29,30].

A velocidade de deriva v_d e a mobilidade iônica K são proporcionais, o que corrobora com a equação (2.4), enquanto que a relação entre massa e a mobilidade, para um caso de Ω/z ($z=1$) constante esta de acordo com a equação (3.11), ou seja, $m_{ion}^{-1/2} \propto K^{-1}$.

O cálculo teórico da resolução RES_n proposto por Biskos, Reavell e Collings [30], conforme equação (2.27) foi realizado para todos os eletrodos e é apresentado na Figura 31:

Figura 31– Resolução por eletrodo de acordo com a equação (2.27) para a geometria proposta neste trabalho.

OBS.: Pressão de 760 Torr, U_{ECR} aplicado de 1000 Volts e Vazão de 40 l/min.

FONTES: Autor.

A resolução aumenta linearmente para os últimos eletrodos, o que corrobora com a literatura [30]. Os primeiros eletrodos estão expostos a receber colisões de íons para uma faixa maior de mobilidades iônicas K (veja Figura 26), o que resulta em um maior ΔK_{FWHM} , na sequência essa faixa diminui o que aumenta o valor da resolução, o que está de acordo com a equação (2.27), ou seja, o valor da resolução de um eletrodo indica se a faixa de mobilidades iônicas que podem o atingir é larga ou estreita.

Na Figura 32 é apresentado o número de colisões por eletrodo de detecção e por eletrodo de compensação:

Figura 32– Número de colisões por eletrodo de detecção e por eletrodo de compensação para a geometria proposta neste trabalho.

OBS.: Pressão de 760 Torr, U_{ECR} aplicado de 1000 Volts e Vazão de 40 l/min.

FONTE: Autor.

Para o quarto eletrodo houve uma média de 0,6 colisões durante 25 simulações para o enxame especificado na Tabela 4, o que indica que o procedimento (descrito no item 3.2) para o cálculo do degrau δ atingiu o objetivo de proteger o eletrodo de compensação contra colisões de íons em condição de simulação.

Parte dos íons colide com a face do ECR na entrada da câmara de detecção, em função da entrada rasante junto ao ECR promovida pelos colimadores. Na Figura 33 a tensão do ECR foi reduzida para 500 Volts:

Figura 33- Número de colisões por eletrodo de detecção e por eletrodo de compensação para a geometria proposta neste trabalho.

OBS.: Pressão de 760 Torr, U_{ECR} aplicado de 500 Volts e Vazão de 40 l/min.

FONTE: Autor.

Pode ser analisado que o número de colisões foi deslocado para os eletrodos mais ao final da câmara de detecção, o que está de acordo com as equações (2.1) até (2.4), ou seja, houve um enfraquecimento do campo elétrico radial E_r , diminuindo assim a mobilidade dos íons, por outro lado, não houve nenhum eletrodo de compensação atingido nessa condição, o que é conveniente para que dispositivo possa sofrer ajustes em tempo de operação no potencial aplicado no ECR, para rastrear por faixas de mobilidades iônicas além daquela indicada na Figura 26. Assim como fizeram Solis e Sacristán [11] (veja comentários sobre a Figura 10).

Na Figura 34 a vazão Q_t foi reduzida (veja Tabela 3) para 20 l/min:

Figura 34- Número de colisões por eletrodo de detecção e por eletrodo de compensação para a geometria proposta neste trabalho.

OBS.: Pressão de 760 Torr, U_{ECR} aplicado de 1000 Volts e Vazão de 20 l/min.

FONTE: Autor.

Considerando que a pressão foi mantida constante em relação à Figura 32 e, portanto, o caminho livre λ também constante, a redução da vazão Q_t , implica na redução da velocidade do gás de arraste, v_{gas} na equação (2.13), o que faz com que a velocidade relativa v_{rel} aumente, assim por sua vez, resulta no aumento do passo D na equação (2.12), finalmente implicando em uma probabilidade de colisão P_{col} maior dos íons com as partículas à jusante [22,39]. Também é possível interpretar o efeito observado na Figura 34 por meio da equação (2.26), que permite verificar que uma menor vazão no gás de arraste diminui a probabilidade de colisões com os últimos eletrodos.

Por outro lado, o resultado observado na Figura 34 indica que um novo degrau δ deve ser dimensionado para diferentes vazões.

Na Figura 35 é apresentado o resultado para uma pressão de 380 Torr:

Figura 35- Número de colisões por eletrodo de detecção e por eletrodo de compensação para a geometria proposta neste trabalho.

OBS.: Pressão de 380 Torr, U_{ECR} aplicado de 1000 Volts e Vazão de 40 l/min.

FONTE: Autor.

Analogamente ao resultado da Figura 34, as colisões ficaram concentradas nos primeiros eletrodos como indicado na Figura 35, ocorrendo também maior quantidade de colisões com os eletrodos de compensação, principalmente com o segundo eletrodo de compensação. Esse comportamento é descrito pelas equações (2.5) e (2.6), ou seja, para uma pressão P menor a mobilidade iônica K aumenta de maneira proporcional, veja comentários ao final do item 2.1.1. Assim, em condições de mudança de pressão o degrau δ deve ser recalculado.

Na sequência, é apresentada a distribuição da quantidade de colisões da geometria de Tammet, Mirme e Tamm [29] nas mesmas condições da Figura 32 (Pressão de 760 Torr, U_{ECR} aplicado de 1000 Volts e Vazão de 40 l/min):

Figura 36- Número de colisões por eletrodo de detecção para a geometria de Tammet, Mirme e Tamm (2002) [29] modificada e simulada.

OBS.: Pressão de 760 Torr, U_{ECR} aplicado de 1000 Volts e Vazão de 40 l/min.

FONTE: Autor.

Por meio da comparação entre a Figura 32 e a Figura 36, é possível verificar que o degrau δ inserido, bem como a redução da largura nos eletrodos de detecção, de 9,0 mm para 7,0 mm (veja especificações nos itens 3.4.2 e 3.4.4), não resultou em grandes diferenças, porém, houve um número de colisões sensivelmente maior para a maioria dos eletrodos de detecção na geometria de Tammet, Mirme e Tamm [29] em relação ao que foi observado na Figura 32.

A importância de comparar o número de colisões entre as geometrias aqui simuladas, deve-se ao fato de que a ocorrência de colisões de íons com eletrodos é diretamente relacionado à corrente elétrica que será medida em cada eletrômetro, impactando diretamente na qualidade da análise [1-3,8,10-14,28,30].

Na sequência, é apresentada na Figura 37 a distribuição de colisões ocorridas na geometria de Reavell e Collings (2004) [10,30] nas mesmas condições da Figura 32 (Pressão de 760 Torr, U_{ECR} aplicado de 1000 Volts e Vazão de 40 l/min):

Figura 37- Número de colisões por eletrodo de detecção e por segmento de eletrodo na malha de proteção da geometria de Reavell e Collings (2004) [10] modificada e simulada.

OBS.: Pressão de 760 Torr, U_{ECR} aplicado de 1000 Volts e Vazão de 40 l/min.

FONTE: Autor.

Conforme pode ser verificado na Figura 37, ocorreu uma redução significativa no número de colisões de íons com eletrodos de detecção, ao mesmo tempo, houve um grande número de colisões com a malha de proteção da geometria, na Figura 37, o número de colisões na malha foi contabilizado por região de eletrodo, ou seja, é possível verificar que a maior parte do enxame que seria direcionada para dado eletrodo acabou ficando retida na malha de proteção. Isso corrobora com o que os idealizadores da geometria observaram [10] e justifica a fato de Biskos, Reavell e Collings terem dobrado a largura dos eletrodos ao longo da câmara de detecção [30], ou seja, como forma de aumentar a área de colisão de íons visando aumentar a corrente iônica detectada [30].

Finalmente, as geometrias devem ser comparadas em termos dos indicadores propostos no item 3.6 em todas as condições indicadas na Tabela 3, visando verificar se há diferenças entre as geometrias aqui simuladas em um nível de confiança estatística de 95 %. Na Tabela 8 os indicadores são apresentados por condição e por geometria:

Tabela 8– Resumo dos valores de indicadores para comparação entre as geometrias simuladas nas diferentes condições (*Geometria proposta neste trabalho).

Pressão (Torr)	Vazão (l/min)	U _{ECR} (Volts)	Indicador	TAMMET	REAVELL	PROPOSTA*
760	40	1000	R ² Ω	1.64E+04	5.63E+04	2.27E+04
			RES _{mediana}	21.10	4.65	18.00
			PSEUDO_SNR _{mediana}	2.24E+02	7.29E+04	2.78E+05
			η _{IONS}	0.75	0.04	0.72
760	40	500	R ² Ω	3.74E+04	7.37E+05	1.37E+05
			RES _{mediana}	19.66	16.70	14.78
			PSEUDO_SNR _{mediana}	3.59E+02	1.35E+05	8.62E+03
			η _{IONS}	0.33	0.01	0.32
760	20	1000	R ² Ω	2.20E+04	5.77E+04	2.82E+04
			RES _{mediana}	10.01	7.61	9.25
			PSEUDO_SNR _{mediana}	2.57E+02	2.65E+05	8.35E+04
			η _{IONS}	0.74	0.09	0.75
380	40	1000	R ² Ω	2.17E+04	6.33E+04	4.32E+04
			RES _{mediana}	9.63	6.96	12.03
			PSEUDO_SNR _{mediana}	2.18E+02	2.15E+05	7.54E+05
			η _{IONS}	0.75	0.08	0.75

FONTE: Autor.

Na sequência, seguindo o que foi exposto no item 2.5, foi calculado o teste de Iman-Davenport para verificar se existe diferença significativa a 95 % de certeza entre os dados apresentados na Tabela 8.

O coeficiente de F_{ID} foi de 4.9 enquanto a função de distribuição cumulativa inversa F^{-1} retornou o valor de 2.9, o que indica que a hipótese nula pode ser rejeitada, ou seja, existe evidência estatística suficiente a 95 % para afirmar que há diferença entre os indicadores das geometrias apresentados na Tabela 8.

Assim o teste de múltiplas comparações de Holm foi executado, conforme pode ser verificado na Tabela 9:

Tabela 9- Teste de múltiplas comparações de Holm para as geometrias testadas. Pelo teste de Holm a geometria de TAMMET foi classificada como referência (* geometria proposta por este trabalho).

Classificação	GEOMETRIA	Z_{TESTE}	p_{valor}	$\alpha_{valor/i}$	Sig. Dif.?
2	REAVELL	2.6517	0.008	0.025	Sim
1	PROPOSTA*	0.5303	0.5959	0.05	Não

FONTE: Autor.

A partir do resultado apresentado na Tabela 9, pode ser afirmado com evidência estatística suficiente a 95 % de certeza de que as qualidades da geometria de Tammet, Mirme e Tamm [29] são compatíveis as da geometria proposta por este trabalho, mesmo que nesta última foram feitas modificações geométricas visando aumentar o SNR (*PSEUDO_SNR* em tempo de simulação). A geometria de Reavell e Collings (2004) [10,30], porém, foi descartada em relação à referência.

Para amparar melhor o resultado indicado na Tabela 9, na Tabela 10 é apresentada a classificação média das geometrias, por indicador e para todas as condições:

Tabela 10 – Classificação por indicador das geometrias comparadas. A classificação foi feita de 1 a 3, do melhor para o pior resultado, respectivamente (* geometria proposta por este trabalho).

Pressão	Vazão	UECR	Parâmetro	TAMMET	REAVELL	PROPOSTA*
760	40	1000	$R^2\Omega$	1	3	2
			RES_{mediana}	1	3	2
			$PSEUDO_SNR_{\text{mediana}}$	3	2	1
			η_{IONS}	1	3	2
760	40	500	$R^2\Omega$	1	3	2
			RES_{mediana}	1	2	3
			$PSEUDO_SNR_{\text{mediana}}$	3	1	2
			η_{IONS}	1	3	2
760	20	1000	$R^2\Omega$	1	3	2
			RES_{mediana}	1	3	2
			$PSEUDO_SNR_{\text{mediana}}$	3	1	2
			η_{IONS}	2	3	1
380	40	1000	$R^2\Omega$	1	3	2
			RES_{mediana}	2	3	1
			$PSEUDO_SNR_{\text{mediana}}$	3	2	1
			η_{IONS}	1	3	2
Classificação média				1,63	2,56	1,81

FONTE: Autor.

De posse da Tabela 10 é possível verificar que a geometria de Tammet, Mirme e Tamm [29] em geral apresenta um menor valor para $R^2\Omega$ e maior valor para η_{IONS} , o que é bom para o instrumento. Somente na condição de vazão de 20 l/min é que a geometria aqui proposta foi melhor do que a de Tammet, Mirme e Tamm [29] no indicador η_{IONS} . A análise de η_{IONS} é relevante, pois em todas as condições testadas, a geometria aqui proposta alcançou maior η_{IONS} do que a geometria de Reavell e Collings (2004) [10,30], o que indica que a proposta do degrau não interfere na coleta de íons. Também é possível verificar por meio da Tabela 10 que houve uma pequena diferença na classificação média entre a geometria de Tammet, Mirme e Tamm [29] e a geometria aqui proposta. No caso do indicador $PSEUDO_SNR$, atingiu valores maiores do que a geometria de Tammet, Mirme e Tamm [29], o que representa uma grande vantagem. Por outro lado, esse indicador foi compatível com a geometria de Reavell e Collings (2004) [10,30], apesar de que esta última perder em todas as condições na classificação por η_{IONS} para manter o $PSEUDO_SNR$ elevado.

4.2. RESULTADOS DO DISPOSITIVO FABRICADO

Partindo do exposto no item 4.1, foi simulada a geometria apresentada no item 3.7 visando prover parâmetros de comparação para os experimentos e para realização do cálculo do degrau δ . Inicialmente, foi calculada a função de transferência de probabilidades de colisão para os eletrodos na condição de pressão e temperatura atmosférica conforme Figura 38:

Figura 38- Probabilidade de colisão de íons que apresentem a mobilidade iônica K com cada eletrodo de detecção (equação (2.26)) para a geometria proposta neste trabalho.

OBS.: Pressão de 760 Torr, U_{ECR} aplicado de 1000 Volts e Vazão de 11 l/min. (Da direita para esquerda, a partir do terceiro eletrodo).

FONTE: Autor.

O máximo degrau δ obtido foi de 1,63 mm, conforme Figura 39. Para fabricação do experimento foi usado o valor de $\delta = 2$ mm.

Figura 39- Valores calculados do degrau δ (equação (3.7)) e ângulo φ (equação (3.6)) para a geometria proposta neste trabalho.

OBS.: Pressão de 760 Torr, U_{ECR} aplicado de 1000 Volts e Vazão de 11 l/min.

FONTE: Autor.

No APÊNDICE G os dados organizados por massa da simulação desta geometria são apresentados.

Os ângulos de colisão foram maiores, o que corrobora com a maior intensidade de campo elétrico. Uma simulação do enxame conforme especificado na Tabela 4 foi realizado para verificar a distribuição das posições de colisão dos íons ao longo da câmara de detecção, conforme Figura 40:

Figura 40- Simulação do enxame descrito na Tabela 4.

OBS.: Pressão de 760 Torr, U_{ECR} aplicado de 1000 Volts e Vazão de 11 l/min.

FONTE: Autor.

Na Figura 41 é apresentada a distribuição superficial da energia potencial da geometria simulada e, como pode ser observado, os íons partem de um elevado potencial em relação aos eletrodos da câmara de detecção. Além disso, é possível verificar que os íons não foram distribuídos uniformemente ao longo do eixo Z, ou seja, se concentraram nas posições de eletrodos de detecção e ausências de colisão são observadas nas regiões de eletrodos de compensação.

Figura 41- Distribuição do potencial elétrico ao longo do dispositivo simulado.

OBS.: Simulação do enxame descrito na Tabela 4. Pressão de 760 Torr, U_{ECR} aplicado de 1000 Volts e Vazão de 11 l/min.

FONTE: Autor.

A resolução do dispositivo simulado é apresentada na Figura 42. A geometria simulada descreve uma região de detecção entre os eletrodos 3 e 9, atingindo uma resolução máxima de 17,6 no eletrodo 9.

Figura 42– Resolução por eletrodo de acordo com a equação (2.27) para a geometria proposta neste trabalho.

OBS.: Pressão de 760 Torr, U_{ECR} aplicado de 1000 Volts e Vazão de 11 l/min.

FONTE: Autor.

A geometria foi simulada para os íons de água apresentados na Tabela 7 e, os resultados da simulação foram comparados com os resultados medidos experimentalmente conforme descrito no item 3.7, o resultado é apresentado na Figura 43:

Figura 43– Número de colisões por eletrodo obtido a partir da simulação dos íons de água apresentados na Tabela 7 comparado com a tensão medida na saída do circuito de amplificação a partir do experimento real com água.

FONTE: Autor.

Para obter valores significativos de corrente, foi feita a conexão em paralelo a cada três eletrodos de detecção e a cada três eletrodos de compensação, assim, com uma maior área para colisões de íons, maiores componentes de corrente DC foram obtidas [30]. Apesar disso, a curva descrita para a tensão medida na saída do circuito amplificador (conforme apresentado na Figura 13) apresentou posições de picos aproximadamente coerentes com as colisões simuladas no SIMION. Por outro lado, certo sinal de fundo para toda a região do dispositivo, contudo é um sinal relativamente pequeno em relação aos picos observados na região dos eletrodos de 1 a 6. Íons de menor massa apresentam maior mobilidade iônica K^* (veja Figura 4), o que explica o pico próximo dos primeiros eletrodos.

De maneira análoga, foi realizada a simulação do propanol e comparado com os dados obtidos experimentalmente conforme indicado na Figura 44:

Figura 44- Número de colisões por eletrodo obtido a partir da simulação dos íons de propanol apresentados na Tabela 7 comparado com a tensão medida na saída do circuito de amplificação a partir do experimento real com propanol.

FONTE: Autor.

Novamente, houve coerência na posição dos picos obtidos entre simulação e medição experimental. O propanol possui íons com massas entre 15 a 59 amu, o que explica o deslocamento do pico para os eletrodos 4 a 5 na simulação e 4 a 9 nos resultados obtidos experimentalmente.

Finalmente, na Figura 45 é apresentada a simulação para os íons de tolueno e confrontado com os dados obtidos experimentalmente:

Figura 45- Número de colisões por eletrodo obtido a partir da simulação dos íons de tolueno apresentados na Tabela 7 comparado com a tensão medida na saída do circuito de amplificação a partir do experimento real com tolueno.

FONTE: Autor.

O tolueno, conforme apresentado na Tabela 7 apresenta íons com massas entre 65 e 91 amu, o que explicou o deslocamento do pico simulado para os eletrodos 5 a 7. Houve uma concordância em termos de posição de colisão de íons entre a simulação e o valor obtido experimentalmente, ou seja, os resultados da simulação indicaram colisões para a região compreendida pelos eletrodos 3 e 9, enquanto que para o resultado experimental essa região ficou compreendida entre os eletrodos 1 a 12. Por outro lado, deve ser considerado que neste experimento os eletrodos estão conectados eletricamente em trios, assim, a colisão ocorrida no eletrodo 3 é projetada para os eletrodos 1 e 2 (no experimento), da mesma forma que o que é detectado no eletrodo 10 é projetado para os eletrodos 11 e 12.

Também pode ser observado que o pico obtido por meio da simulação se concentra no eletrodo 6, por outro lado, o pico obtido experimentalmente indica a presença de um pico entre os eletrodos 7, 8 e 9. Ou seja, houve uma concordância qualitativa em termos de posição das colisões. As simulações no SIMION não consideram efeitos de vórtices ou turbulências na vazão próximos aos degraus dos eletrodos, assim, o desacordo observado em relação ao pico principal obtido na simulação (eletrodo 6) para o pico principal obtido experimentalmente (7 a 9) provem do fato de que nem todos os parâmetros físicos estão sendo

simulados no SIMION. Contudo, existe um acordo qualitativo em relação às posições das colisões.

Conforme explicado no item 3.7, o valor do SNR (conforme item 2.2) foi computado para as condições com e sem compensação, dessa forma, os valores obtidos experimentalmente e apresentados nas figuras acima foram resumidos na Tabela 11:

Tabela 11– Medidas experimentais. Foram formados conjuntos de três eletrodos consecutivos de detecção e três eletrodos consecutivos de compensação. A frequência da componente AC do sinal foi de 80 kHz. Os valores SNR foram calculados de acordo com a equação (2.24) para medidas compensadas e não compensadas.

VOC	Eletrodos	Posição	Componente DC (mV)	Sinal compensado		Sinal não compensado	
				Componente AC (mV)	SNR	Componente AC (mV)	SNR
Tolueno	1 a 3	1	270	54,76	2,43E+01	3425,19	6,21E-03
	4 a 6	2	1160	72,07	2,59E+02	2704,26	1,84E-01
	7 a 9	3	2150	44,45	2,34E+03	1032,77	4,33E+00
	10 a 12	4	540	47,97	1,27E+02	2664,18	4,11E-02
	13 a 15	5	60	52,50	1,31E+00	3050,40	3,87E-04
	16 a 18	6	90	37,70	5,70E+00	1593,38	3,19E-03
	19 e 20	7	80	66,43	1,45E+00	641,78	1,55E-02
Propanol	1 a 3	1	830	74,71	1,23E+02	3955,36	4,40E-02
	4 a 6	2	2710	66,14	1,68E+03	3965,56	4,67E-01
	7 a 9	3	1640	56,30	8,48E+02	2015,83	6,62E-01
	10 a 12	4	210	62,98	1,11E+01	3570,76	3,46E-03
	13 a 15	5	90	67,39	1,78E+00	2963,67	9,22E-04
	16 a 18	6	120	44,07	7,41E+00	4020,00	8,91E-04
	19 e 20	7	140	47,72	8,61E+00	684,71	4,18E-02
Água	1 a 3	1	1810	63,07	8,24E+02	889,79	4,14E+00
	4 a 6	2	500	39,27	1,62E+02	2122,62	5,55E-02
	7 a 9	3	120	73,06	2,70E+00	2818,54	1,81E-03
	10 a 12	4	100	63,57	2,47E+00	2532,95	1,56E-03
	13 a 15	5	50	63,20	6,26E-01	704,51	5,04E-03
	16 a 18	6	150	42,66	1,24E+01	736,18	4,15E-02
	19 e 20	7	120	58,27	4,24E+00	2459,93	2,38E-03

FONTE: Autor.

Na Figura 46 os dados apresentados na Tabela 11 são organizados em forma de um gráfico, este foi organizado para apresentar os valores de SNR obtidos para cada VOC nas condições de medida com e sem compensação:

Figura 46– Gráficos dos valores de SNR obtidos para cada conjunto de três eletrodos organizados por condições de compensação e sem compensação, para tolueno, propanol e água.

FONTE: Autor.

Por meio da Figura 46 é possível observar que houve um aumento significativo do valor de SNR para condição de compensação do sinal para todos os VOCs testados. Além disso, o resultado das medições expresso na Figura 46 corrobora com os resultados das simulações apresentados na Tabela 10, especialmente sobre o indicador *PSEUDO_SNR* empregado durante as avaliações dos resultados das simulações.

O osciloscópio indicou uma frequência de 80 kHz para a principal componente AC do sinal medido, essa frequência está de dentro da faixa de frequência de chaveamento dos conversores DC-DC usados para gerar alta tensão (40 a 120 kHz para a faixa de ajuste). Durante os testes foram adicionados 10 capacitores com 1000 pF - 4 kV, classe NP0 em paralelo com U_{anodo} e com U_{ECR} visando minimizar a oscilação devido a frequência de chaveamento das fontes. Em função da carga consumida na fonte conectada a U_{ECR} ser desprezível, após a instalação dos capacitores não foram observados mais oscilações, por outro lado, as oscilações na fonte conectada a U_{anodo} foram atenuadas.

Com o eletrodo de detecção e de compensação conectados às suas respectivas entradas nas placas ADA4530, foram anotados os valores da coluna de “sinal compensado” (veja Tabela 11), em um segundo momento, a entrada da placa ADA4530 destinada aos respectivos

eletrodos de compensação foi conectada ao terra do circuito, produzindo os valores anotados na coluna “sinal não compensado” (veja Tabela 11).

Aplicando o teste não paramétrico de comparação pareada de Wilcoxon (conforme item 2.5.3) com sinalização para $\alpha=0,05$, o p_{valor} retornado é de $5,957 \times 10^{-5}$, o que significa que existe evidência estatística suficiente a um nível de certeza de 95 % de que os valores obtidos para SNR na condição de compensação são diferentes das medidas não compensadas. Em outras palavras, o emprego da comparação pareada com sinalização de Wilcoxon permite afirmar que os resultados verificados na Tabela 11 e na Figura 46 são diferentes com certeza estatística de 95 % independentemente do número de amostras, ou seja, existem apenas 5 % de chances de esses resultados serem influenciados por heteroestaticidade proveniente das medidas para este conjunto de amostras.

Como podem ser observados, os valores de SNR para a condição de compensação foram maiores do que a condição sem compensação, o que indica que o ruído foi atenuado e que a geometria proposta neste trabalho atende ao requisito de aumentar o SNR do dispositivo IMS quando associado a fontes ionização baseadas em descargas elétricas.

Foram identificados pontos de oxidação na agulha e na câmara de ionização, o que é previsto na literatura para geometrias de ionização nessa configuração [6]. Na Figura 47 são indicados os pontos de oxidação observados.

Figura 47– Oxidação da agulha, na câmara interna de ionização e nos eletrodos de medida do dispositivo fabricado.

FONTE: Autor.

Novos materiais ou tratamentos superficiais devem ser empregados nos materiais do dispositivo, a literatura reporta eletrodos fabricados em aço inox 316L, deposição de filmes finos de ouro e outros tratamentos para evitar a oxidação nos eletrodos, já no caso dos materiais da região de ionização, deposição de filmes finos de titânio são recomendados [1,3,8,10-12].

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste capítulo são apresentadas as conclusões finais a partir dos objetivos inicialmente estabelecidos para a realização do presente trabalho e, na sequência são apresentadas as perspectivas futuras.

5.1. CONCLUSÕES A PARTIR DOS OBJETIVOS PROPOSTOS

Uma nova geometria e disposição de eletrodos ao longo da câmara de detecção e separação de um dispositivo DMA foi apresentada.

De acordo com o primeiro objetivo deste trabalho, a geometria proposta foi simulada e comparada com as simulações de geometrias estado-da-arte. Foi possível afirmar com 95 % de confiança estatística que a geometria proposta apresenta compatibilidade com a geometria de Tammet, Mirme e Tamm [29] quando comparados os seguintes indicadores: capacidade de determinar a seção de choque Ω a partir das colisões detectadas em cada eletrodo, a resolução por eletrodo, o valor *PSEUDO_SNR* observado em cada geometria e a fração de íons que colidiram com eletrodos. Além disso, por meio do teste não paramétrico de Holm, a geometria aqui proposta apresentou ser superior à geometria de Reavell e Collings [10] com 95 % de certeza estatística.

De acordo com o segundo objetivo deste trabalho, a geometria proposta foi fabricada e caracterizada a partir do degrau δ calculado. A caracterização consistiu em comparar os resultados simulados com os experimentais e foi possível verificar a coerência nas posições entre os picos de colisões simuladas e dos picos de correntes elétricas medidas.

Os íons de tolueno – C_7H_8 ($C_5H_5^+$, $C_6H_5^+$, $C_7H_7^+$) ficaram predominantemente concentrados entre os eletrodos de 7 e 9, o que é compatível com íons de maior massa e portanto menor mobilidade iônica e é coerente com o pico dos íons de propanol – C_3H_8O (CH_3^+ , CH_3O^+ , $C_2H_3^+$, $C_2H_4O^+$, $C_2H_5O^+$, $C_3H_6^+$, $C_3H_7^+$, $C_3H_7O^+$) que foi mais pronunciado entre os eletrodos 4 e 6, compatível com a massa dos íons CH_3^+ , CH_3O^+ e $C_2H_3^+$ e um segundo pico de menor intensidade nos eletrodos 7 a 9 foi observado, o que é compatível com os íons $C_2H_4O^+$, $C_2H_5O^+$, $C_3H_6^+$, $C_3H_7^+$ e $C_3H_7O^+$, finalmente, os íons de água – H_2O (H^+ , HO^+ , H_2^+ , O^+) apresentaram uma maior abundância para o primeiro conjunto de eletrodos (1 a 3), o que é esperado devido suas baixas massas e portanto, maiores mobilidades iônicas.

Com relação ao terceiro objetivo deste trabalho, houve evidência estatística suficiente com 95 % de certeza para afirmar que a geometria proposta permitiu obter sinais com menor ruído, conforme caracterizado pelo aumento do valor do SNR calculado a partir das medições quando associado a uma fonte de ionização baseada em descarga elétrica.

De acordo com o quarto objetivo do presente trabalho, um modelo e procedimento de cálculo para o projeto do degrau δ proposto no presente trabalho foi apresentado e validado por meio das simulações, testes estatísticos não paramétricos de Iman-Davenport, Holm e Wilcoxon e, pela validação dos experimentos realizados.

5.2. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras para o presente trabalho, seguem pontos que devem ser desenvolvidos visando aprimorar os resultados aqui propostos:

- Projetar e caracterizar fontes de ionização na condição de pressão e temperatura atmosférica, tais como: fonte de íons Kaufman, catodo-oco, fonte iônica de Zinn baseada em arco elétrico e fonte iônica de Freeman. Para estes tipos de fontes, deve ser feito um esforço no sentido de reduzir a EMI irradiada para a câmara de ionização, buscar a alta eficiência da fonte iônica associado a materiais resistentes contra oxidação causada pelo plasma e reagentes presentes no analito;
- Avaliar o emprego de ionização ESI, DESI, DART e MALDI;
- Avaliar o emprego de desumidificadores e filtros contra contaminantes e particulados do ar ambiente usado como gás de arraste;
- Empregar materiais e tratamentos superficiais nos materiais dos eletrodos da câmara de detecção como forma de aumentar a vida útil do dispositivo;
- Utilizar bombas de aspiração que promovam fluxos mais estáveis e livres de pulsação, visando menor interferência na trajetória dos íons;
- Desenvolver um sistema de medição para femtoamperes multiplexado visando permitir a leitura simultânea da corrente de todos os eletrodos;

- Emprego de pré-concentração das amostras por meio de materiais absorvedores como o Tenax[®] ou o Carbosieve[®] visando aumentar a capacidade de detecção do dispositivo;
- Desenvolvimento de protocolos de coleta de VOCs provenientes do corpo humano, ou seja, do ar exalado ou outras partes, como forma de permitir o acompanhamento do comportamento metabólico de medicamentos ou enfermidades de maneira personalizada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 EICEMAN, G. A.; KARPAS, Z.; HILL JR, H. H. **Ion mobility spectrometry**. CRC press, 2013.
- 2 CUMERAS, R. et al. Review on ion mobility spectrometry. Part 1: current instrumentation. **Analyst**, v. 140, n. 5, p. 1376-1390, 2015.
- 3 WILKINS, C. L.; TRIMPIN, S. (Ed.). **Ion mobility spectrometry-mass spectrometry: theory and applications**. CRC press, 2010.
- 4 TABRIZCHI, M.; KHAYAMIAN, T.; TAJ, N. Design and optimization of a corona discharge ionization source for ion mobility spectrometry. **Review of scientific instruments**, v. 71, n. 6, p. 2321-2328, 2000.
- 5 WENTWORTH, S. M. **Applied electromagnetics: early transmission lines approach**. John Wiley & Sons, 2007.
- 6 ROTH, J. R. **Industrial Plasma Engineering: Applications to Nonthermal Plasma Processing**, v.1. CRC press, 2001.
- 7 PUUMALAINEN, P. **Method for detection of foreign matter contents in gases**. U.S. **Patent n. 5,047,723**, 10 set. 1991.
- 8 SACRISTAN, E. **Ion mobility method and device for gas analysis**. U.S. **Patent n. 5,455,417**, 3 out. 1995.
- 9 REAVELL, K. St J.; COLLINGS, N. **Method to improve electrostatic particle measurement**. U.K. **Patent n. 2,378,510**, 12 feb. 2003.
- 10 REAVELL, K. St J.; COLLINGS, N. **Electrostatic particle measurement**. U.S. **Patent n. 6,828,794**, 7 dez. 2004.
- 11 SOLIS, A. A.; SACRISTÁN, E. Designing the measurement cell of a swept-field differential aspiration condenser. **Revista mexicana de física**, v. 52, n. 4, p. 322-328, 2006.
- 12 KIRK, A. T.; LAST, T.; ZIMMERMANN, S. A sensitive gas chromatography detector based on atmospheric pressure chemical ionization by a dielectric barrier discharge. **Journal of Chromatography A**, v. 1483, p. 120-126, 2017.
- 13 PELED, N. et al. Detection of volatile organic compounds in cattle naturally infected with *Mycobacterium bovis*. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 171, p. 588-594, 2012.

- 14 MOCHALSKI, P. et al. Monitoring of selected skin-and breath-borne volatile organic compounds emitted from the human body using gas chromatography ion mobility spectrometry (GC-IMS). **Journal of Chromatography B**, 2018.
- 15 SADIKU, M. NO. **Elements of electromagnetics**. Oxford University press, 2014.
- 16 LAI, H. et al. The predictive power of SIMION/SDS simulation software for modeling ion mobility spectrometry instruments. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 276, n. 1, p. 1-8, 2008.
- 17 HAN, F. et al. A simulation model study of the coupled field in the IMS drift tube. **International Journal for Ion Mobility Spectrometry**, v. 19, n. 4, p. 219-226, 2016.
- 18 MCDANIEL, E. W.; MASON, E. A. **The mobility and diffusion of ions in gases**. 1973.
- 19 MASON, E. A.; MCDANIEL, E. W. **Transport properties of ions in gases**. New York: Wiley, 1988.
- 20 MASON, E. A. **Ion mobility: its role in plasma chromatography**. In: Plasma Chromatography. 1984.
- 21 REVERCOMB, H. E.; MASON, E. A. Theory of plasma chromatography/gaseous electrophoresis. **Review. Analytical Chemistry**, v. 47, n. 7, p. 970-983, 1975.
- 22 DING, L.; SUDAKOV, M.; KUMASHIRO, S. A simulation study of the digital ion trap mass spectrometer. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 221, n. 2, p. 117-138, 2002.
- 23 APPELHANS, A. D.; DAHL, D. A. SIMION ion optics simulations at atmospheric pressure. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 244, n. 1, p. 1-14, 2005.
- 24 DAHL, D. A.; MCJUNKIN, T. R.; SCOTT, J. R. Comparison of ion trajectories in vacuum and viscous environments using SIMION: Insights for instrument design. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 266, n. 1-3, p. 156-165, 2007.
- 25 PRASAD, S. et al. Simulation of ion motion in FAIMS through combined use of SIMION and modified SDS. **Analytical chemistry**, v. 81, n. 21, p. 8749-8757, 2009.
- 26 WISSDORF, Walter et al. Simulation of ion motion at atmospheric pressure: particle tracing versus electrokinetic flow. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 23, n. 2, p. 397-406, 2012.
- 27 HEWITT, G. W. The charging of small particles for electrostatic precipitation. **Transactions of the American Institute of Electrical Engineers, Part I: Communication and Electronics**, v. 76, n. 3, p. 300-306, 1957.

- 28 KNUTSON, E. O.; WHITBY, K. T. Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications. **Journal of Aerosol Science**, v. 6, n. 6, p. 443-451, 1975.
- 29 TAMMET, H.; MIRME, A.; TAMM, E. Electrical aerosol spectrometer of Tartu University. **Atmospheric Research**, v. 62, n. 3-4, p. 315-324, 2002.
- 30 BISKOS, G.; REAVELL, K.; COLLINGS, N. Description and theoretical analysis of a differential mobility spectrometer. **Aerosol Science and Technology**, v. 39, n. 6, p. 527-541, 2005.
- 31 CAMPOS, G. M. **Estatística prática para docentes e pós-graduandos**. São Paulo: Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, 2001. Disponível em: <http://143.107.206.201/restauradora/gmc/gmc_livro/gmc_livro.html>. Acesso em: 07 de fev. 2018.
- 32 DERRAC, J. et al. A practical tutorial on the use of nonparametric statistical tests as a methodology for comparing evolutionary and swarm intelligence algorithms. **Swarm and Evolutionary Computation**, v. 1, n. 1, p. 3-18, 2011.
- 33 SHESKIN, D. J. **Handbook of parametric and nonparametric statistical procedures**. CRC Press, 2003.
- 34 MULHOLLAND, G. W. et al. Measurement of 100 nm and 60 nm particle standards by differential mobility analysis. **Journal of research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 111, n. 4, p. 257, 2006.
- 35 MOREIRA, R. G.; HIGA MOREIRA, L. H.; SANTOS FILHO, S. G. **Espectrômetro de mobilidade iônica para detecção de íons de diferentes espécies, sistema para detecção de íons de diferentes espécies e método de detecção de íons de diferentes espécies em um espectrômetro de mobilidade iônica**. Patente de Invenção. Número do registro: BR1020170211215, 03 out. 2017.
- 36 FEMTOAMPERE INPUT BIAS CURRENT ELECTROMETER AMPLIFIER, **ADA4530-1, ANALOG DEVICES**. Disponível em: <<http://www.analog.com/en/products/amplifiers/operational-amplifiers/ada4530-1.html#product-overview>>. Acesso em: 14 fev. 2018.
- 37 KRAUSE, C.; DRUNG, D.; SCHERER, H. Measurement of sub-picoampere direct currents with uncertainties below ten attoamperes. **Review of Scientific Instruments**, v. 88, n. 2, p. 024711, 2017.

- 38 **JFET-Input Operational Amplifier, TL081A**, TEXAS INSTRUMENTS. Disponível em: <<http://www.ti.com/product/TL081A/technicaldocuments>>. Acesso em: 14 fev. 2018.
- 39 MANURA, D. J. **Scientific Instruments Services, Inc.** 1027 Old York Rd. Ringoes, NJ 08551. www.sisweb.com / www.simion.com.
- 40 IERUSALIMSKY, R.; FIGUEIREDO, L. H.; CELES FILHO, W. Lua-an extensible extension language. **Softw., Pract. Exper.**, v. 26, n. 6, p. 635-652, 1996.
- 41 ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**, 6th ed., Oxford: Oxford, 1998
- 42 APPELHANS, A. D.; DAHL, D. A. Measurement of external ion injection and trapping efficiency in the ion trap mass spectrometer and comparison with a predictive model. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 216, n. 3, p. 269-284, 2002.
- 43 DING, L.; SUDAKOV, M.; KUMASHIRO, S. A simulation study of the digital ion trap mass spectrometer. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 221, n. 2, p. 117-138, 2002.
- 44 HE, L.; LUBMAN, D. M. **Simulation of external ion injection, cooling and extraction processes with SIMION 6.0 for the ion trap/reflectron time-of-flight mass spectrometer.** 1997.
- 45 OTOSHI, T. Y. A Study of Microwave Leakage through Perforated Flat Plates (Short Papers). **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 20, n. 3, p. 235-236, 1972.
- 46 LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. **NIST Chemistry webbook; NIST standard reference database No. 69.** 2001.
- 47 HAYNES, W. M. (Ed.). **CRC handbook of chemistry and physics.** CRC press, 2014.
- 48 OTVOS, J. W.; STEVENSON, D. P. Cross-sections of molecules for ionization by electrons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n. 3, p. 546-551, 1956.
- 49 HWANG, W.; KIM, Y.-K.; RUDD, M. E. New model for electron-impact ionization cross sections of molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 104, n. 8, p. 2956-2966, 1996.
- 50 SCHUTZE, A. et al. The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources. **IEEE transactions on plasma science**, v. 26, n. 6, p. 1685-1694, 1998.
- 51 STARK, R. H.; SCHOENBACH, K. H. Direct current glow discharges in atmospheric air. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 25, p. 3770-3772, 1999.

- 52 MOHAMED, A.-AH; BLOCK, R.; SCHOENBACH, K. H. Direct current glow discharges in atmospheric air. **IEEE transactions on plasma science**, v. 30, n. 1, p. 182-183, 2002.
- 53 BECKER, K. H. et al. (Ed.). **Non-equilibrium air plasmas at atmospheric pressure**. CRC press, 2004.
- 54 KOLB, J. F. et al. Cold atmospheric pressure air plasma jet for medical applications. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 24, p. 241501, 2008.
- 55 BLEIHOLDER, Christian et al. Molecular structures and ion mobility cross sections: analysis of the effects of He and N₂ buffer gas. **Analytical chemistry**, v. 87, n. 14, p. 7196-7203, 2015.
- 56 BIJLSMA, L. et al. Prediction of collision cross-section values for small molecules: application to pesticide residue analysis. **Analytical chemistry**, v. 89, n. 12, p. 6583-6589, 2017.
- 57 SCHMIDHUBER, J. Deep learning in neural networks: An overview. **Neural networks**, v. 61, p. 85-117, 2015.
- 58 MAREN, A. J.; HARSTON, C. T.; PAP, R. M. **Handbook of neural computing applications**. Academic Press, 2014.
- 59 KOTENKO, I. et al. Neural network approach to forecast the state of the internet of things elements. In: SOFT COMPUTING AND MEASUREMENTS (SCM), 2015 INTERNATIONAL CONFERENCE ON, 18. **Proceedings...** IEEE, 2015. p. 133-135.
- 60 DAS, G.; PATTNAIK, P. K.; PADHY, S. K. Artificial neural network trained by particle swarm optimization for non-linear channel equalization. **Expert Systems with Applications**, v. 41, n. 7, p. 3491-3496, 2014.

APÊNDICE A – EXEMPLO DO EMPREGO DOS TESTES ESTATÍSTICOS DE FRIEDMAN E IMAN-DAVENPORT

Pra exemplificar o teste de Friedman, seja considerado um conjunto hipotético de métodos M^i , onde cada método M^i retorna resultados para distintas condições de teste C_j , conforme Tabela 12:

Tabela 12 – Métodos M^i apresentam resultados para condições de teste C_j .

Condições de teste (C_j para $1 \leq j \leq 5$)	Método (M^i para $1 \leq i \leq 4$)			
	M^1	M^2	M^3	M^4
C_1	0,23	0,45	0,02	0,64
C_2	0,12	0,41	0,32	0,44
C_3	0,19	0,35	0,08	0,53
C_4	0,16	0,48	0,28	0,67
C_5	0,04	0,38	0,27	0,24

FONTE: Autor.

A Tabela 12 possui quatro métodos, $I = 4$, e cinco condições de testes, $J = 5$. Os métodos M^i devem ser ordenados por condições de teste C_j , ou seja, em linha. A ordenação segue a seguinte regra: a primeira posição representa o melhor resultado para cada C_j e a última posição J é o pior resultado obtido em C_j [32,33], conforme exemplo apresentado na Tabela 13:

Tabela 13 – Dados ordenados a partir da Tabela 12.

Condições de teste (C_j para $1 \leq j \leq 5$)	Método (M^i para $1 \leq i \leq 4$)			
	M^1	M^2	M^3	M^4
C_1	3	2	4	1
C_2	4	2	3	1
C_3	3	2	4	1
C_4	4	2	3	1
C_5	4	1	2	3
$\bar{O}^i = \frac{1}{5} \cdot \sum_{j=1}^5 C_j^i$	3,6	1,8	3,2	1,4

FONTE: Autor.

Após o processo de ordenação, a ordem média $\bar{O}^i$ para cada método M^i é calculada (em coluna) [32,33] conforme apresentado na última linha da Tabela 13.

De posse dos valores $\bar{O}^i$, é possível realizar o cálculo do valor crítico de Friedman F_f conforme a equação (2.28). Posteriormente, o valor é comparado com a distribuição X^2 (lê-se distribuição Chi-quadrado) com $(I-1)$ graus de liberdade.

No caso do exemplo, o valor crítico de Friedman é $F_f = 10,2$. O valor obtido de X^2 usando o valor F_f com 3 graus de liberdade é 0,9831. Para testar a hipótese com $\alpha = 95\%$ de certeza, ou seja, a um nível de significância de 0,05, deve ser feito o seguinte teste: Se $0,05 > (1,0 - 0,9831)$, então a H_0 é rejeitada.

Como o teste de Friedman superestima o valor crítico^{32 33}, é necessário corrigir o valor pelo método de Iman-Davenport, conforme a equação (2.29).

No caso do exemplo, $F_{ID} = 8,5$. O teste é concluído a partir da função de distribuição cumulativa inversa F^{-1} , conforme equação (2.30). Para $\alpha = 95\%$, no caso do exemplo o resultado é $F^{-1} = 3,49$. O que significa que seria possível observar valores espúrios maiores do que 3,49 com uma chance de 5%.

Nesse caso, como $F_{ID} > F^{-1}$ então H_0 é rejeitada, ou seja, existe evidência estatística suficiente a um nível de 95% de certeza para se afirmar que há diferenças entre os métodos apresentados na Tabela 12.

APÊNDICE B – EXEMPLO DO EMPREGO DO PROCEDIMENTO ESTATÍSTICO DE MULTICOMPARAÇÃO DE HOLM

A partir dos cálculos realizados no Apêndice A, é necessário agora verificar qual a melhor método e realizar uma classificação entre os métodos avaliados em função de sua relevância para os propósitos do estudo realizado, ou seja, será tomado o M^1 como referência, porém, deve ser notado que referência representa apenas um extremo, dependendo da forma como a classificação for executada na Tabela 12 [32,33].

A Tabela 14 apresenta o resultado do procedimento de Holm a partir da classificação efetuada na Tabela 13. O valor de significância estatística α especificado é de 95% (que é um valor indicado na literatura [32,33]), segue:

Tabela 14 – Procedimento de Holm para o conjunto de dados apresentados na Tabela 12. O método M^1 é a referência.

classificação	Método	Z_{TESTE}	p_{valor}	α_{valor}/i	Sig. Dif.?
3	M^4	2,694	0,007	0,017	Sim
2	M^2	2,205	0,027	0,025	Não
1	M^3	0,490	0,624	0,050	Não

FONTE: Autor.

Os valores apresentados na Tabela 14 foram calculados de acordo com o exposto no item 2.5.2. A coluna “Sig. Dif.?” indica se o método i é significativamente diferente da referência.

A Tabela 15 apresenta o resultado do procedimento de Holm a partir da classificação ascendente da Tabela 12:

Tabela 15 - Procedimento de Holm para o conjunto de dados apresentados na Tabela 12. O método M^4 é a referência.

classificação	método	Z_{TESTE}	p_{valor}	α_{valor}/i	Sig. Dif.?
3	M^1	2,694	0,007	0,017	Sim
2	M^3	2,205	0,027	0,025	Não
1	M^2	0,490	0,624	0,050	Não

FONTE: Autor.

APÊNDICE C – PROCEDIMENTO PARA CÁLCULO DE $\tan(\varphi)$

Isolando Z da equação (3.4), resulta em:

$$Z = \frac{2 \cdot v_z}{v_d} \cdot \sqrt{(\rho - \rho_0) \cdot (\rho_2 - \rho_1)} \quad (\text{C.1})$$

Substituindo Z da equação (C.1) em (3.5):

$$\tan(\varphi) = \frac{2 \cdot v_z}{v_d} \cdot \sqrt{(\rho - \rho_0) \cdot (\rho_2 - \rho_1)} \cdot \frac{v_d^2}{v_z^2} \cdot \left(\frac{1}{2 \cdot (\rho_2 - \rho_1)} \right) \quad (\text{C.2})$$

Após as simplificações dos termos é obtida a equação (3.6):

$$\tan(\varphi) = \frac{1}{(\rho_2 - \rho_1)} \cdot \frac{v_d}{v_z} \cdot \sqrt{(\rho_2 - \rho_1) \cdot (\rho - \rho_0)} \quad (3.6)$$

APÊNDICE D – ARQUIVO LUA PARA PARAMETRIZAÇÃO DAS SIMULAÇÕES

Na sequência é apresentado o código do procedimento de simulação escrito em linguagem LUA [39,40]. A parte inicial do programa é a mesma para todas as geometrias, porém, o número de eletrodos irá mudar, assim é necessário usar o conjunto de comandos respectivos para cada geometria, conforme será apresentado ao longo deste apêndice, conforme segue:

```
simion.workbench_program()
local SDS = simion.import("collision_sds.lua")
function SDS.init()
    local CON = simion.import '../contour/contourlib81.lua'
    CON.plot{func=SDS.velocity, npoints=20, z=0, mark=true}
end
local transfFILE, wb, ws
local function ensure_excel_open()
    if not transfFILE then
        transfFILE = luacom.CObject("Application")
        transfFILE.Visible = true
        wb = transfFILE.Workbooks:Add()
        ws = wb.Worksheet(1)
    end
end
end

-- Número de rodadas:
local nRuns = 25
local countnRuns = 0
local contaRun = 0
local ColInfo = 0
local particle_count = 0
local Udetec_comp = 0
```

local UECR = “tensão do eletrodo de referência U_{ECR} ”

local Umalha = 0.01*UECR

-- Variáveis: Pressão, Temperatura e Vazão:

adjustable SDS_enable = 1

adjustable SDS_diffusion = 1

adjustable SDS_pressure_torr = “PRESSAO”

adjustable SDS_temperature_K = 298.15

adjustable SDS_qx_m_per_sec = 0.0

adjustable SDS_qy_m_per_sec = 0.0

adjustable SDS_qz_m_per_sec = “Vazões especificadas”

adjustable SDS_P_field_scale_factor = 1.0

adjustable SDS_T_field_scale_factor = 1.0

adjustable SDS_v_field_scale_factor = 1.0

function segment.flym()

for countnRuns = 1,nRuns,1

do

contaRun = countnRuns

ColInfo = 1 + (countnRuns - 1) * 10

particle_count = 0

run()

end

end

function segment.terminate()

ensure_transfFILE_open()

particle_count = particle_count + 1

ws.Cells(particle_count,0 + ColInfo).Value2 = ion_number

ws.Cells(particle_count,1 + ColInfo).Value2 = ion_mass

ws.Cells(particle_count,2 + ColInfo).Value2 = math.sqrt(math.pow(ion_px_mm - Xcentro, 2) + math.pow(ion_py_mm - Ycentro, 2))*1e-1 --cm

ws.Cells(particle_count,3 + ColInfo).Value2 = Zorigem - ion_pz_mm --mm

ws.Cells(particle_count,4 + ColInfo).Value2 = math.sqrt (math.pow ((ion_vx_mm),2) + math.pow ((ion_vy_mm),2))*100000

```

ws.Cells(particle_count,5 + ColInfo).Value2 = -ion_vz_mm*100000
ws.Cells(particle_count,6 + ColInfo).Value2 = ion_dvoltsx_mm*10 --V/cm
ws.Cells(particle_count,7 + ColInfo).Value2 = ion_dvoltsy_mm*10 --V/cm
ws.Cells(particle_count,8 + ColInfo).Value2 = ion_dvoltsz_mm*10 --V/cm
end

```

```

function segment.terminate_run()
    sim_retain_changed_potentials = 1
end

```

```

function segment.init_p_values()

```

■ POTENCIAIS MOREIRA (Ajuste para estes parâmetros):

```

adj_elect01 = simion.import('adj_electXX.lua', fion(UECR))
adj_elect02 = simion.import('adj_electXX.lua', fion(UECR))
adj_elect03 = simion.import('adj_electXX.lua', fion(UECR))
adj_elect04 = simion.import('adj_electXX.lua', fion(UECR))
adj_elect05 = simion.import('adj_electXX.lua', fion(UECR))
adj_elect06 = simion.import('adj_electXX.lua', fion(UECR))
adj_elect07 = simion.import('adj_electXX.lua', fion(UECR))
adj_elect08 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect09 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect10 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect11 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect12 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect13 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect14 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect15 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect16 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect17 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect18 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect19 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect20 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect21 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)

```



```

adj_elect22 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect23 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect24 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect25 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect26 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect27 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect28 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect29 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect30 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect31 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect32 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect33 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect34 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect35 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect36 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect37 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect38 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect39 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect40 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect41 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect42 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect43 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect44 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect45 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect46 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect47 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect48 = simion.import('adj_electXX.lua', UECR)
adj_elect49 = simion.import('adj_electXX.lua', UECR)

```

■ POTENCIAIS TAMMET (Ajuste para estes parâmetros):

```

adj_elect01 = simion.import('adj_electXX.lua', fion(UECR))
adj_elect02 = simion.import('adj_electXX.lua', fion(UECR))
adj_elect03 = simion.import('adj_electXX.lua', fion(UECR))
adj_elect04 = simion.import('adj_electXX.lua', fion(UECR))

```

```

adj_elect05 = simion.import('adj_electXX.lua', fion(UECR))
adj_elect06 = simion.import('adj_electXX.lua', fion(UECR))
adj_elect07 = simion.import('adj_electXX.lua', fion(UECR))
adj_elect08 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect09 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect10 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect11 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect12 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect13 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect14 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect15 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect16 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect17 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect18 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect19 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect20 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect21 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect22 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect23 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect24 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect25 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect26 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect27 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect28 = simion.import('adj_electXX.lua', UECR)
adj_elect29 = simion.import('adj_electXX.lua', UECR)

```

■ POTENCIAIS REAVELL (Ajuste para estes parâmetros):

```

adj_elect01 = simion.import('adj_electXX.lua', fion(UECR))
adj_elect02 = simion.import('adj_electXX.lua', fion(UECR))
adj_elect03 = simion.import('adj_electXX.lua', fion(UECR))
adj_elect04 = simion.import('adj_electXX.lua', fion(UECR))
adj_elect05 = simion.import('adj_electXX.lua', fion(UECR))
adj_elect06 = simion.import('adj_electXX.lua', fion(UECR))
adj_elect07 = simion.import('adj_electXX.lua', fion(UECR))

```

```

adj_elect08 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect09 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect10 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect11 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect12 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect13 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect14 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect15 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect16 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect17 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect18 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect19 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect20 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect21 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect22 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect23 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect24 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect25 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect26 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect27 = simion.import('adj_electXX.lua', Udetec_comp)
adj_elect28 = simion.import('adj_electXX.lua', UECR)
adj_elect29 = simion.import('adj_electXX.lua', Umalha)
adj_elect30 = simion.import('adj_electXX.lua', UECR)
end

```

Para aplicar o potencial com uma componente alternada no ECR, visando caracterizar o PSEUDO_SNR, conforme discutido no item 3.5, o trecho abaixo foi adicionado aos códigos de cada geometria.

```

simion.workbench_program()
adjustable ac_voltage = UECR*0.01
adjustable dc_voltage = UECR
adjustable omega = 2.0*3.14*10000
function segment.fast_adjust()

```

```
adj_elect28 = ac_voltage * sin(omega * ion_time_of_flight) + dc_voltage
--ADJ da tela ideal "adj_tela" de cada geometria:
adj_tela = adj_elect28
end
```

APÊNDICE E – ARQUIVO FLY2 PARA ESPECIFICAÇÃO DOS ENXAMES DE ÍONS

Na sequência são apresentados os comandos usados no arquivo FLY2 para especificação dos enxames de íons. É possível especificar uma cor para cada tipo de enxame, a cor pode variar de 0 a 15 no parâmetro *color* do comando *standard_beam*, como segue:

x = “especificar origem”

y = “especificar origem”

z = “especificar origem”

raio = “raio”

n_particle = 100

particles {

coordinates = 0,

standard_beam {

n = n_particle,

mass = 1,

charge = 1,

color = 0,

direction = vector(0, 0, -1),

position = circle_distribution {

center = vector(x, y, z),

normal = vector(0, 0, -1),

radius = raio,

fill = false

}

},

standard_beam {

n = n_particle,

mass = 2,

charge = 1,

```

color = 1,
direction = vector(0, 0, -1),
position = circle_distribution {
  center = vector(x, y, z),
  normal = vector(0, 0, -1),
  radius = raio,
  fill = false
}
},
...

```

Repetir o comando `standard_beam{...parâmetros...}` para todas as massas a serem testadas, de acordo com a Tabela 4, até a especificação do último enxame, como segue:

```

...
standard_beam {
  n = n_particle,
  mass = 110,
  charge = 1,
  color = 0,
  direction = vector(0, 0, -1),
  position = circle_distribution {
    center = vector(x, y, z),
    normal = vector(0, 0, -1),
    radius = raio,
    fill = false
  }
}
}

```

APÊNDICE F – ARQUIVO GEM PARA DEFINIÇÃO DAS GEOMETRIAS

Neste apêndice é apresentado o código do arquivo GEM usado para geração das geometrias simuladas³⁹. Na quarta linha do código abaixo é declarada a variável OPCAOSIM que pode ser configurada como 1, 2 ou 3. Isso permite gerar a geometria proposta neste trabalho (OPCAOSIM = 1), a geometria de Tammet, Mirme e Tamm (2002)²⁹ (OPCAOSIM = 2) e a geometria de Reavell e Collings (2004)¹⁰ (OPCAOSIM = 3), conforme segue:

```
# local MOREIRA = 1
# local TAMMET = 2
# local REAVELL = 3
# local OPCAOSIM = 1
```

```
# local DIM = 0
# local posicao = 0
# local nEletrodo = 0
# local n = 0
# local iEletrodo = 0
# local DeltaERRO_pos = 1
```

```
;Raio externo máximo
# local raioExt = 35
```

```
;saída CORONA
# local flag_HC = 1
# local HCri = 8
# local HCre = HCri + 1
# local HCmm = 5
```

```
;Anodo de saída
```

```

# local flag_AA = 1
# local AAri = HCri + 2
# local AAre = raioExt
# local AAori = 3
# local AAm = 1

;Aneis para foco
# local flag_AF = 1
# local AFri = raioExt-8
# local AFre = raioExt
# local AFori = 5
# local AFmm = 3-DeltaERRO_pos
# local AFos = 3-DeltaERRO_pos
# local AFtotal = 5

;Eletrodos
# local EDri = raioExt-8
# local EDre = raioExt
# local EDori = 1+DeltaERRO_pos
# local EDmm = 7-DeltaERRO_pos
# local EDos = 1
# local EDtotal = 40
# local EDdefasaTideal = 20

;Eletrodos de compensação na geometria MOREIRA
# local ERflag = 1
# local ERos = 6
# local ERosWt = 1-DeltaERRO_pos
# local ERimpar = 0

;Tela Ideal: Todas geometrias
# local TIori = 0
# local TIre = raioExt
# local TIspess = 0.1

```



```

# DIM = 2 * raioExt + 10
# DIMz= HCmm + (AAori + AAm) + (AFori + AFtotal * (AFmm + AFos)) + (EDori +
EDtotal * (EDmm + EDos)) + 10

# local flag_MM = 1
;-----
# if(OPCAO_SIM == MOREIRA)
# then -----MOREIRA:
# flag_MM = 0
# ERflag = 1
# elseif(OPCAO_SIM == TAMMET)
# then -----TAMMET:
# flag_MM = 0
# ERflag = 0
# EDmm = (EDmm + EDos + ERosWt + DeltaERRO_pos)
# EDtotal = math.floor (EDtotal/2)
# else -----REAVELL:
# flag_MM = 1
# ERflag = 0
# EDmm = (EDmm + EDos + ERosWt + DeltaERRO_pos)
# EDtotal = math.floor (EDtotal/2)
# end
;-----
;Eletrodo Central
# local DeltaED = 0
# local ECposicao = 0
# local ECre = 8
# local ECori = HCmm + AAori + AAm + AFori + (AFmm + AFos) * AFtotal -
DeltaERRO_pos
# local ECmm = 0
# if (ERflag == 1)
# then

```

```
# ECmm = AFmm + EDori + math.floor(EDtotal/2) * ((EDmm+DeltaERRO_pos) + EDos +
(ERosWt+DeltaERRO_pos) + DeltaERRO_pos) + DeltaED
# else
# ECmm = AFmm + EDori + EDtotal * (EDmm + EDos + DeltaERRO_pos) + DeltaED
# end
```

;Malha Metálica:

```
# local MMri = EDri-2
# local MMre = MMri+1
# local MMori = ECori
# local MMmm = 0
# if (ERflag == 1)
# then
# MMmm = AFmm + EDori + math.floor(EDtotal/2) * ((EDmm+DeltaERRO_pos) + EDos +
(ERosWt+DeltaERRO_pos) + DeltaERRO_pos) + DeltaED
# else
# MMmm = AFmm + EDori + EDtotal * (EDmm + EDos + DeltaERRO_pos) + DeltaED
# end
```

```
pa_define$(DIM), $(DIM), $(DIMz), planar, non-mirrored, E, 1)
```

```
# print("DIM x y, centro=" .. DIM/2)
```

```
# print("DIM z na ponta do catodo oco =" .. DIMz - HCmm)
```

```
locate$(DIM/2), $(DIM/2), $(DIMz), 1, 0, 0, 0) {
```

```
# print("INICIO.....")
```

```
# if (flag_HC == 1)
```

```
# then
```

```
    ;Catodo Oco
```

```
# nEleetrodo = nEleetrodo + 1
```

```
# print("nEleetrodo=" .. nEleetrodo)
```

```
# posicao = 0
```

```
    electrode$(nEleetrodo)) {
```

```

        fill {
            within{cylinder(0, 0, $(-posicao), $(HCre), $(HCre), $(HCmm))}
            notin {cylinder(0, 0, $(-posicao), $(HCri), $(HCri), $(HCmm))}
        }
    }
# posicao = posicao + HCmm
# end

# if (flag_AA == 1)
# then
    ;Anel Anodo
# nEletrodo = nEletrodo + 1
# print("nEletrodo=" .. nEletrodo)
# posicao = posicao + AAori
    electrode($(nEletrodo)) {
        fill {
            within{cylinder(0, 0, $(-posicao), $(AAre), $(AAre), $(AAmm))}
            notin {cylinder(0, 0, $(-posicao), $(AAri), $(AAri), $(AAmm))}
        }
    }
# posicao = posicao + AAm
# end

# if (flag_AF == 1)
# then
    ;Anel Focal
# posicao = posicao + AFori
# for n = 1, AFtotal do
# iEletrodo = nEletrodo + n
# print("Anel FOCAL: iEletrodo=" .. iEletrodo)
    electrode($(iEletrodo)) {
        fill {
            within{cylinder(0, 0, $(-posicao), $(AFre), $(AFre), $(AFmm))}

```

```

        notin {cylinder(0, 0, $(-posicao), $(AFri), $(AFri), $(AFmm))}
    }
}

# posicao = posicao + AFmm + AFos
# end

# nEletrodo = iEletrodo
# print("ATUALIZA nEletrodo FIM ANEL FOCAL =" .. nEletrodo)
# end

;Eletrodos de Detecção
# nEletrodo = nEletrodo
# ECposicao = posicao - AFos + EDdefasaTideal
# posicao = posicao + EDori - AFos + EDdefasaTideal
# for n = 1, EDtotal do
# iEletrodo = nEletrodo + n
# print("Eletrodo de Detecção: iEletrodo=" .. iEletrodo)
    electrode($(iEletrodo)) {
        fill {
# if ((ERflag == 1) and ((n%2)==ERimpar))
# then
            within{cylinder(0, 0, $(-posicao), $(EDre), $(EDre),
$(ERosWt))}
            notin {cylinder(0, 0, $(-posicao), $(EDri+ERos), $(EDri+ERos),
$(ERosWt))}
# posicao = posicao + ERosWt
# else
            within{cylinder(0, 0, $(-posicao), $(EDre), $(EDre), $(EDmm))}
            notin {cylinder(0, 0, $(-posicao), $(EDri), $(EDri), $(EDmm))}
# posicao = posicao + EDmm
# end
        }
    }

# posicao = posicao + EDos + DeltaERRO_pos
# end

```

```

# nEletrodo = iEletrodo
# print("ATUALIZA nEletrodo FIM ELETRODO DETECCAO =" .. nEletrodo)
      ;Eletrodo Central
# nEletrodo = nEletrodo + 1
# print("nEletrodo=" .. nEletrodo)
# TIori = ECori + 5
# posicao = ECori + EDdefasaTideal + 1
      electrode($(nEletrodo)) {
          fill {
              within{cylinder(0, 0, $(-posicao), $(ECre), $(ECre), $(ECmm))}
          }
      }
# if (flag_MM == 1)
# then
      ;Malha Metálica:
# print("Malha Metalica")
# nEletrodo = nEletrodo + 1
# print("nEletrodo=" .. nEletrodo)
# posicao = MMori
      electrode($(nEletrodo)) {
          fill {
              within{cylinder(0, 0, $(-posicao), $(MMre), $(MMre), $(MMmm))}
              notin {cylinder(0, 0, $(-posicao), $(MMri), $(MMri), $(MMmm))}
          }
      }
# end
      ;Tela IDEAL:
      electrode($(nEletrodo+1)) {
          fill {
              within{cylinder(0, 0, $(-TIori), $(TIre), $(TIre), $(Tlespess))}
          }
      }
}

```

APÊNDICE G – ORGANIZAÇÃO DOS DADOS SIMULADOS

Na Tabela 16 são apresentados os dados que originaram a Figura 30.

Na Tabela 17 são apresentados os dados da simulação da geometria fabricada.

Tabela 16 – Parâmetros obtidos da simulação de um enxame, conforme especificado na Tabela 4. Pressão de 760 Torr, U_{ECR} aplicado de 1000 Volts e Vazão de 40 l/min.

massa (amu)	Mediana da posição Z	v_d (cm/s)	v_z (cm/s)	E_p (V/cm)	E_z (V/cm)	K (m²/V.s)	Ω/z (Å²/z)
1	3.19E+01	1.58E+02	7.58E+02	3.64E+01	6.28E+00	4.33E-04	2.75E+02
2	3.99E+01	1.27E+02	8.55E+02	3.64E+01	5.80E+00	3.50E-04	2.44E+02
3	4.35E+01	1.17E+02	7.60E+02	3.64E+01	5.61E+00	3.23E-04	2.20E+02
4	4.99E+01	1.03E+02	8.24E+02	3.63E+01	5.32E+00	2.83E-04	2.20E+02
5	5.18E+01	9.95E+01	7.72E+02	3.63E+01	5.24E+00	2.74E-04	2.07E+02
6	5.87E+01	8.82E+01	7.91E+02	3.63E+01	4.96E+00	2.43E-04	2.16E+02
7	5.99E+01	8.66E+01	8.00E+02	3.63E+01	4.92E+00	2.39E-04	2.06E+02
8	6.16E+01	8.44E+01	7.82E+02	3.63E+01	4.86E+00	2.32E-04	2.01E+02
9	6.40E+01	8.13E+01	7.71E+02	3.63E+01	4.78E+00	2.24E-04	1.99E+02
10	6.97E+01	7.49E+01	7.85E+02	3.63E+01	4.59E+00	2.06E-04	2.08E+02
15	7.97E+01	6.59E+01	7.73E+02	3.63E+01	4.30E+00	1.82E-04	2.05E+02
20	8.85E+01	5.97E+01	7.68E+02	3.62E+01	4.08E+00	1.65E-04	2.06E+02
25	9.47E+01	5.59E+01	7.67E+02	3.62E+01	3.93E+00	1.54E-04	2.07E+02
30	1.01E+02	5.25E+01	7.66E+02	3.62E+01	3.78E+00	1.45E-04	2.10E+02
35	1.10E+02	4.86E+01	7.64E+02	3.62E+01	3.61E+00	1.34E-04	2.19E+02
40	1.14E+02	4.71E+01	7.64E+02	3.62E+01	3.54E+00	1.30E-04	2.19E+02
45	1.20E+02	4.45E+01	7.62E+02	3.62E+01	3.41E+00	1.23E-04	2.26E+02
50	1.28E+02	4.21E+01	7.62E+02	3.62E+01	3.28E+00	1.16E-04	2.35E+02
55	1.31E+02	4.11E+01	7.62E+02	3.62E+01	3.23E+00	1.14E-04	2.36E+02
60	1.38E+02	3.91E+01	7.62E+02	3.61E+01	3.11E+00	1.08E-04	2.45E+02
65	1.41E+02	3.83E+01	7.61E+02	3.61E+01	3.07E+00	1.06E-04	2.46E+02
70	1.46E+02	3.71E+01	7.61E+02	3.61E+01	2.99E+00	1.03E-04	2.52E+02
75	1.50E+02	3.61E+01	7.61E+02	3.61E+01	2.94E+00	1.00E-04	2.56E+02
80	1.53E+02	3.55E+01	7.60E+02	3.61E+01	2.90E+00	9.84E-05	2.58E+02
85	1.60E+02	3.40E+01	7.60E+02	3.61E+01	2.80E+00	9.41E-05	2.67E+02
90	1.62E+02	3.35E+01	7.59E+02	3.61E+01	2.76E+00	9.28E-05	2.69E+02
95	1.69E+02	3.23E+01	7.59E+02	3.61E+01	2.68E+00	8.94E-05	2.78E+02
100	1.70E+02	3.20E+01	7.59E+02	3.61E+01	2.66E+00	8.87E-05	2.78E+02
110	1.78E+02	3.07E+01	7.58E+02	3.61E+01	2.57E+00	8.51E-05	2.87E+02

FONTE: Autor.

Tabela 17 – Parâmetros obtidos da simulação de um enxame, conforme especificado na Tabela 4 para a geometria proposta por este trabalho.

massa (amu)	Mediana da posição Z	vd (cm/s)	vZ (cm/s)	E_p (V/cm)	EZ (V/cm)	K (m²/V.s)	Ω/z (Å²/z)
1	7.81E+00	6.18E+02	6.66E+02	1.63E+02	7.28E+00	3.79E-04	3.14E+02
2	7.80E+00	6.19E+02	6.53E+02	1.63E+02	7.29E+00	3.80E-04	2.25E+02
3	8.20E+00	5.93E+02	6.40E+02	1.64E+02	7.23E+00	3.61E-04	1.97E+02
4	1.16E+01	4.38E+02	6.37E+02	1.73E+02	6.82E+00	2.54E-04	2.46E+02
5	1.17E+01	4.35E+02	6.32E+02	1.73E+02	6.81E+00	2.52E-04	2.25E+02
6	1.17E+01	4.34E+02	6.29E+02	1.73E+02	6.81E+00	2.51E-04	2.09E+02
7	1.18E+01	4.33E+02	6.28E+02	1.73E+02	6.80E+00	2.50E-04	1.97E+02
8	1.17E+01	4.35E+02	6.23E+02	1.73E+02	6.81E+00	2.51E-04	1.86E+02
9	1.18E+01	4.33E+02	6.15E+02	1.73E+02	6.80E+00	2.50E-04	1.78E+02
10	1.19E+01	4.29E+02	6.17E+02	1.73E+02	6.79E+00	2.47E-04	1.73E+02
15	1.56E+01	3.40E+02	6.09E+02	1.80E+02	6.48E+00	1.89E-04	1.97E+02
20	1.58E+01	3.37E+02	6.06E+02	1.80E+02	6.47E+00	1.87E-04	1.82E+02
25	1.61E+01	3.30E+02	6.04E+02	1.81E+02	6.44E+00	1.83E-04	1.75E+02
30	1.94E+01	2.81E+02	6.03E+02	1.85E+02	6.22E+00	1.52E-04	2.00E+02
35	1.95E+01	2.80E+02	6.03E+02	1.85E+02	6.22E+00	1.52E-04	1.94E+02
40	1.99E+01	2.76E+02	6.03E+02	1.86E+02	6.20E+00	1.49E-04	1.92E+02
45	2.03E+01	2.71E+02	6.04E+02	1.86E+02	6.17E+00	1.46E-04	1.91E+02
50	2.33E+01	2.40E+02	6.03E+02	1.89E+02	6.01E+00	1.27E-04	2.16E+02
55	2.36E+01	2.37E+02	6.03E+02	1.90E+02	5.99E+00	1.25E-04	2.15E+02
60	2.44E+01	2.30E+02	6.03E+02	1.91E+02	5.95E+00	1.21E-04	2.19E+02
65	2.72E+01	2.10E+02	6.04E+02	1.93E+02	5.83E+00	1.09E-04	2.40E+02
70	2.75E+01	2.08E+02	6.03E+02	1.93E+02	5.82E+00	1.08E-04	2.40E+02
75	2.77E+01	2.07E+02	6.03E+02	1.94E+02	5.81E+00	1.07E-04	2.39E+02
80	2.81E+01	2.04E+02	6.04E+02	1.94E+02	5.79E+00	1.05E-04	2.41E+02
85	2.85E+01	2.02E+02	6.03E+02	1.94E+02	5.77E+00	1.04E-04	2.43E+02
90	3.12E+01	1.86E+02	6.03E+02	1.96E+02	5.67E+00	9.48E-05	2.63E+02
95	3.00E+01	1.93E+02	6.03E+02	1.96E+02	5.71E+00	9.86E-05	2.52E+02
100	2.77E+01	2.07E+02	6.03E+02	1.94E+02	5.81E+00	1.07E-04	2.31E+02
110	3.17E+01	1.84E+02	6.03E+02	1.97E+02	5.65E+00	9.35E-05	2.61E+02

FONTE: Autor.

APÊNDICE H – ARTIGO SUBMETIDO

A literatura tem reportado o emprego de redes neurais artificiais como forma de superar as dificuldades que especialistas humanos encontram em interpretar os espectros obtidos a partir dos dispositivos IMS, visando relacionar mobilidade iônica e seção de choque [56], conforme a discussão sobre a Figura 4 realizada no item 2.1.3.

Atualmente, estão sendo reportados esforços visando diminuir o tempo de processamento e consumo de memória empregada no treinamento de redes neurais, especialmente para aquelas que operam em aplicações embarcadas [57-59]. Entre os tipos de algoritmos investigados para treinamento de redes neurais, se destacam os algoritmos baseados em inteligência de enxame de partículas [60].

Durante a realização deste trabalho, foi desenvolvido um novo algoritmo baseado em inteligência de enxame de partículas. Este apresentou menor tempo de processamento e consumo memória para minimizar erros em funções padronizadas [32], além disso, foram efetuados testes estatísticos a 95 % de confiança estatística visando afastar a possibilidade de resultados falsos, oriundos da heteroestaticidade presente nos dados obtidos a partir das simulações [31 -33].

Como sequência deste trabalho, os espectros obtidos a partir da nova geometria proposta neste trabalho serão interpretados por redes neurais artificiais, estas serão treinadas pelo novo algoritmo de enxame de partículas denominado de PSOir-vm (*Particle Swarm Optimization with Individual Restarting and Velocity Modulation*):

A new particle swarm optimization algorithm using local restart of entrapped individuals to achieve low computational costs

Raphael Garcia Moreira^{a,*}, Lucia Hiromi Higa Moreira^a, Emilio Del-Moral-Hernandez^a, Sebastião Gomes dos Santos Filho^a

^a LSI/PSI/USP, University of São Paulo, Av. Prof. Luciano Gualberto, Trav. 3 no. 158, 05508-010 São Paulo, Brazil

* Corresponding author. Tel.: +55 11 3091 9733; fax: +55 11 3091 1722.

* E-mail address: raphaelgarciamoreira@gmail.com (MOREIRA, RAPHAEL GARCIA).

ABSTRACT

Particle Swarm Optimization (PSO) is a very simple and effective method for continuous optimization of a large number of problems. However, the method is affected by premature convergences and swarm traps and to overcome these constraints, a new PSO algorithm using local restart of entrapped individuals was proposed in this work in order to achieve low costs associated with very limited computational and memory resources. The proposed algorithm uses local restart of entrapped individuals at local minima and leaves the remaining particles to follow their convergence paths. It was evaluated using two sets of tests: the first one had the objective of running the PSOir-vm and selected state-of-art algorithms to obtain the global solutions of padronized benchmark functions using non parametrical statistical tests with a significance level of 5% for comparison of the calculated mean errors previously obtained for PSOir-vm and selected state-of-art algorithms, while the second set of tests allowed evaluating the processing time and the memory consumption. As a result, it was shown for the proposed PSO algorithm a decrease of the processing time and memory consumption while maintaining the mean error of the achieved global minima for a set of benchmark functions compared to the selected state-of-the-art algorithms.

KEYWORDS

Particle Swarm Optimization. Low-cost embedded systems. Local minima. Trapped particles.

1 INTRODUCTION

Nowadays, faster and more memory-intensive machines have been fabricated and the complexity of the algorithms has become one of the main constraints to achieve low processing time and memory space results [1-3]. In the embedded algorithms, it is usual to minimize the convergence error and decrease the complexity of the algorithm for controlling and monitoring physical parameters [4-6]. Many of these embedded algorithms have been implemented in low-cost devices for IoT (Internet of Things) [7]. An important set of low-cost embedded systems uses processors and microcontrollers with processing speed less than 100 MIPS (Millions of Instructions Per Second), program memory less than 1MB and RAM memory not exceeding about 100KB [4-7] so that, the complexity of the algorithm becomes an important issue to deal with [4-7].

Optimization algorithms based on the Swarm Intelligence (SI) technique have been used in applications such as: solution for planning or scheduling, artificial neural network (ANN) optimization parameters, data mining, control systems and in several other applications in the field of science and engineering. The SI is based on the social behavior of flocks of birds, bees, ants and others, as a way to find in nature inspiration for algorithms with the lowest possible complexity, which aim to find the optimal solution for multidimensional problems [8-12]. Particle swarm optimization (PSO) algorithms are based on SI techniques, with the objective of presenting the best solution for a problem, that is, the one with the smallest error [13].

Applications using PSO algorithms should lead to solutions with low errors taking into account the available resources and problem specifications [14]. There are five categories of PSO approaches: the first category is related to adaptive control strategies, the second category refers to the hybrid PSO, the third category represents new topological structures in neighborhood control to enhance swarm diversity, the fourth category refers to the multi-swarm PSO and the fifth category refers to PSO alternatives designed for applications with limited computational resources [6,8,10,11,14]. Optimization algorithms have been evaluated using a padronized set of

benchmark functions from which the global minima are obtained by following an experimental framework procedure that takes into account the scalability of metaheuristics for large scale continuous optimization algorithms [15,16].

In this work, it is presented a new particle swarm optimization algorithm PSOir-vm that uses the restart of entrapped individuals at local minima and leaves the remaining particles to follow their convergence paths. Using this new algorithm, it will be shown a decrease of the processing time and memory consumption while maintaining the error of the achieved global minima compared to selected state-of-art algorithms, which are frequently employed in literature [15,16].

2 EVALUATION PROCEDURES OF THE NEW PSO ALGORITHM

It is presented in the following the procedures to evaluate the new algorithm PSOir-vm proposed in this article.

2.1 Convergence and trapping criteria

The error level of a given global solution was assumed as: $f(x) - f^*$, where f^* is the optimum fitness of the function, and $f(x)$ is a function in the domain of real numbers that represents an optimization function to be achieved, where $x = \{x^1, x^2, \dots, x^{DIM}\}$ represents the solution found by the proposed optimization algorithm and the dimension DIM represents the number of variables or dimensions of the problem, so that $1 \leq j \leq DIM$.

Premature convergence or trapping at local minima are considered the main constraint of SI techniques and especially for PSO algorithms, which may demand very complex codes [8-12]. On the other hand, the complexity increase of the algorithms is undesirable if limited computational resources are available [3,17]. **Fig. 1** illustrates possible local minima of a function $f(x)$ for which particles may converge.

Fig. 1. Illustration of a swarm of trapped particles at local minima (x_1, x_2, x_3).

The premature convergence to a local minimum may occur when the diversity of swarm positions is limited to a region, as illustrated in **Fig. 1** for the particles at position x_3 [11,12,18]. The trapping represents the situation at which the particle or particles are unable to escape from the region to where they are attracted, as in the case of the particle trapped at the position x_2 [11,12,18]. These definitions (premature convergence and trapping) often overlap as descriptions of the same event [11,12,18]. Since the conception of the PSO technique [13,14], many forms of describing the velocity and position equations of particle swarms have emerged in order to overcome the problem of premature convergence or trapping at local minima. There is a set of equations that present both velocity and position estimations, respectively, with lower complexity [19] and it has been recurrently employed in many algorithms [20,21], as follows:

$$v_i^j(t) = \omega(t) \cdot v_i^j(t-1) + \varphi_1 \cdot UN \cdot (p_i^j(t-1) - x_i^j(t-1)) + \varphi_2 \cdot UN \cdot (b^j(t-1) - x_i^j(t-1)) \text{ Eq. 14}$$

$$x_i^j(t) = x_i^j(t-1) + v_i^j(t) \text{ Eq. 15}$$

$$\omega(t) = \frac{\omega_{max} - ((\omega_{max} - \omega_{min}) \cdot t)}{maximum_t} \text{ Eq. 16}$$

Each particle i is part of the swarm S and has a number of variables DIM , where $p_i(t)$ is the best solution obtained by the particle i during its history until the time t , $b(t)$ is the best solution found considering all the particles from the swarm till to the time t , that is, b is the leading particle of the swarm. At each iteration (or increment) of t , the position of the particle i is updated to $x_i(t)$ with a velocity $v_i(t)$. The factor $\omega(t)$

represents the inertial weight that typically decreases from 0.9 (ω_{max}) to 0.4 (ω_{min}) at each increment of t [19]. The factors φ_1 and φ_2 represent the local and global social influences, respectively, and are typically set to 1.5 [19]. The UN function returns a uniform random value between 0 and 1 and is updated at each new function call.

The proposed algorithm PSOir-vm is formed by a new individual restarting strategy of particles and two other routines already implemented in some PSO approaches [13,15,19,21], they are: velocity modulation (**Algorithm 1**) and search space limitation (see **Algorithm 2**, lines 9 through 14), the latter being originally proposed based on the premise that when the maximum limits of the search region for a target are previously known, it does not make sense to seek or target in a region beyond these limits [19].

Algorithm 1. Pseudocode of velocity modulation (velmod).

```

1:  if  $x_{low}^j > v_{aux}^j$  then
2:     $v_i^j(t+1) \leftarrow x_{low}^j$ 
3:  else if  $v_{aux}^j \geq x_{upp}^j$  then
4:     $v_i^j(t+1) \leftarrow x_{upp}^j$ 
5:  end if
6:  Output:  $v_i^j(t+1)$ 

```

Equations 1, 2 and 3 were implemented in the **Algorithm 2** (lines 5 to 9) together the search-space-limitation block.

Algorithm 2. Pseudocode of position, velocity and search space limitation.

```

1:   $t \leftarrow 0$ 
2:  initialize( $S(t)$ )
3:  while not stop condition is met (MAXIMUM( $t$ )) do
4:    /***** PSO-vm *****/
5:    for each particle position  $x_i(t)$  of the swarm  $S(t)$  do
6:      for each variable  $j$  of the particle position  $x_i(t)$  do
7:         $v_{aux}^j \leftarrow \omega(t) \cdot v_i^j(t) + \varphi_1 \cdot UN \cdot (p_i^j(t) - x_i^j(t))$ 
           $+ \varphi_2 \cdot UN \cdot (b^j(t) - x_i^j(t))$ 
8:         $v_i^j(t+1) \leftarrow velmod(v_{aux}^j)$ 
9:         $x_{aux}^j \leftarrow x_i^j(t) + v_i^j(t+1)$ 
10:       if  $x_{low}^j < x_i^j(t) < x_{upp}^j$  then
11:          $x_i^j(t+1) \leftarrow x_{aux}^j$ 
12:       else

```

```

13:          $x_i^j(t+1) \leftarrow x_i^j(t) - v_i^j(t+1)$ 
14:     end if
15: end for
16: end for

```

Either for velocity modulation (**Algorithm 1**) or for limiting the solution search region (see **Algorithm 2**, lines 9 through 14), it is common to employ a single x_{low} value for all variables of x_{low}^j and similarly the value x_{upp} is assigned to all variables of x_{upp}^j (see the $[x_{low}, x_{upp}]$ field of the Table 1).

2.2 Proposal of the new algorithm PSOir-vm

The proposed new PSO algorithm (PSOir-vm) based on the history of each individual rather than based on the history of the collective [21] was structured as presented in **Algorithm 3**:

Algorithm 3. Pseudocode of the part of the restarting code of the PSOir-vm algorithm (continuation of **Algorithm 2**, see that **Algorithm 2** ended on line 16).

```

17: /***** Restarting PSOir-vm *****/
18: for each particle position  $x_i(t)$  of  $S(t)$  (with  $p_i(t) \neq b(t)$ ) do
19:     if  $change(fit(p_i)) == 0$  for  $(10 \cdot DIM)/size(S)$  steps then
20:         for each variable  $j$  of the particle position  $x_i(t)$  do
21:             /***** Restart strategy *****/
22:             if  $UN < \gamma \cdot \delta$  then
23:                  $x_i^j(t+1) \leftarrow (b^j(t) - x_i^j(t))/2$ 
24:             else if  $UN < \gamma \cdot (1 - \delta)$  then
25:                  $x_i^j(t+1) \leftarrow min^j(t) + UN \cdot (max^j(t) - min^j(t))$ 
26:             end if
27:         end for
28:     end if
29: end for
30:  $t \leftarrow t + 1$ 
31: end while
32: Output: b /*The best solution found*/

```

The PSOir-vm has only one detection mechanism which refers to the detection of individual stagnation of any particle except the leading particle (see lines 18 and 19

of **Algorithm 3**). As this approach deals with stagnation individually, consequently, it also deals with collective stagnation, but selectively, only for stagnant individuals. Stagnation of the particles error may indicate the premature convergence of the swarm as well as the trapping of isolated particles as shown in **Fig. 1**, moreover, it may indicate that the particle is drifting on a plateau on which it is trapped. This event may occur in Rosenbrock's function, Schwefel's function and others where the presence of plateaus are observed [15,16,21,22].

The factor $(10 \cdot \text{DIM})/\text{size}(S)$ is a function of the problem's dimensions number (DIM) and particle swarm size ($\text{size}(S)$) and refers to the maximum number of iterations which the particle should show some convergence toward the global minimum (see line 19 of **Algorithm 3**) [21]. This factor was employed once already was tested as strategy in order to achieve algorithm's scalability [21].

When the stagnation of a particle is detected by PSOir-vm, each variable j of particle i can be shifted according to line 23 of **Algorithm 3** with a probability $\gamma \cdot \delta$, or it can be restarted according to line 25 of **Algorithm 3** with a probability $\gamma \cdot (1 - \delta)$. It should be noted that only a fraction γ of the particle variables will be repositioned and the rest will be maintained; this represents a strategy of maintaining the accumulated knowledge of each particle. Another important feature of the algorithm PSOir-vm is presented in the line 25 of **Algorithm 3**, since, instead of establishing as boundary the fixed limits x_{low} and x_{upp} for the new position that will be generated randomly (line 25 of **Algorithm 3**), the limits are dynamic and represented by $\min^j(t)$ and $\max^j(t)$. They represent functions that return respectively the minimum and the maximum of the variable j between all particles i at the time t . This mean that restarting the variable j of the particle within a more limited region, according to the knowledge accumulated for that variable, represents an advantage in the maintenance of accumulated knowledge in view of the need to provide greater diversity to the swarm. After restarting the particle, it can again explore the regions bounded by x_{low} and x_{upp} .

By means of the analysis of the equation presented in the line 25 of the **Algorithm 3**, it is possible to observe in **Fig. 1** that a restart of the particle positioned at x_1 promoted by the equation at line 25 would take it to a region between x_1 and x_3 , excluding the possibility of a restart closer to $x_{optimum}$. However, the PSOir-vm would not affect the evolution of other particles, so, the strategy of limiting the restarting space between $\min^j(t)$ and $\max^j(t)$ is generally a good assumption for delimiting the

restarting region for a stagnant particle. For example, considering the individual restarting of one the six particles near the position x_3 , this procedure would take it to the region between x_1 and x_3 . The main feature of the PSOir-vm is focused in handling the stagnant particles by treating them individually, without interfering with the other particles of the swarm. The code presented between lines 20 and 27 of **Algorithm 3**, including how to characterize individual, as presented in line 19 of **Algorithm 3**, can be represented according to the **Algorithm 4**, which is the conceptual framework of the proposed PSOir-vm, composed of two main steps: the individual stagnation detection and the individual stagnation handling.

Algorithm 4. Conceptual framework of PSOir-vm (continuation of **Algorithm 2**, see that **Algorithm 2** ended on line 16).

```

17:  /*****Essential concept - PSOir-vm*****/
18:  Individual stagnation detection strategy
...:  Individual recovery strategy
...:  End Individual stagnation handling strategy
...:   $t \leftarrow t + 1$ 
...:  end while
...:  Output: b /*The best solution found*/

```

2.3 Benchmark Functions and tests

The proposed PSOir-vm algorithm was evaluated using a padronized set of 19 benchmark functions from which the global minima were obtained by following an experimental framework procedure which will be described in the following. The 19 benchmark functions are summarized in Table 1 and they were previously described in the literature [15,16].

The evaluation consisted of running the PSOir-vm and the selected state-of-art algorithms (to be described below) to obtain the global solutions over the benchmark functions using statistical criteria of comparison with level of confidence calculated from the error level previously obtained for each algorithm. The first eleven functions in the Table 1 are shifted functions (S-functions) where the position x_i^j of the particle i is shifted by a o^j value, thus generating a y^j value. It is this value, y^j (in the case of S-functions) that will be used as x in the function $f(x)$ in Fig. 1 where the minimum error will be sought. On the other hand, there is no shift for the NS-functions and x_i^j is a given position to be used in the function. For example, for the case of function 1 (S-

spherical function), there will be a sequence of sums of $(y^j)^2$ for $1 \leq j \leq DIM$ and the result of the sums shall be added to the expected optimal fitness, f^* , which in the particular case of the spherical function is set as -450, thus, it is expected that the swarm algorithm will find x_i^j values that at the end of the S-spherical function calculation be +450, presenting a null error, that is, $f(x) - f^*$. Functions 12 to 19 are hybrid functions and, for example, function 12 is $NS f9 \oplus f1$ (0.25) (see the Table 1), which means that the NS-function 9 (NS f9) will be switched with S-function 1 for 25% of the first variables j [15,16].

Table 1. Benchmark function.

Function	Name	Definition	$[x_{low}, x_{upp}]$	f^*
$f1$	Shifted Sphere Function	$\sum_{j=1}^{DIM} (y^j)^2 + f^*, y^j = x^j - o^j$	$[-100, 100]$	-450
$f2$	Shifted Schwefel 2.21	$\max_j \{ y^j , 1 \leq j \leq DIM\} + f^*, y^j = x^j - o^j$	$[-100, 100]$	-450
$f3$	Shifted Rosenbrock	$\sum_{j=1}^{DIM-1} (100((y^j)^2 + y^{j+1})^2 + (y^j - 1)^2) + f^*, y^j = x^j - o^j$	$[-100, 100]$	390
$f4$	Shifted Rastrigin	$\sum_{j=1}^{DIM} ((y^j)^2 - 10 \cos(2\pi y^j) + 10) + f^*, y^j = x^j - o^j$	$[-5, 5]$	-330
$f5$	Shifted Griewank	$\sum_{j=1}^{DIM} \frac{(y^j)^2}{4000} - \prod_{j=1}^{DIM} \cos\left(\frac{y^j}{\sqrt{j}}\right) + 1 + f^*, y^j = x^j - o^j$	$[-600, 600]$	-180
$f6$	Shifted Ackley	$-20 \exp\left(-0.2 \sqrt{\frac{1}{DIM} \sum_{j=1}^{DIM} (y^j)^2}\right) - \exp\left(\frac{1}{DIM} \sum_{j=1}^{DIM} \cos(2\pi y^j)\right) + 20 + e + f^*, y^j = x^j - o^j$	$[-32, 32]$	-140
$f7$	Shifted Schwefel 2.22	$\sum_{j=1}^{DIM} y^j + \prod_{j=1}^{DIM} y^j , y^j = x^j - o^j$	$[-10, 10]$	0
$f8$	Shifted Schwefel 1.2	$\sum_{k=1}^{DIM} \left(\sum_{j=1}^k y^j\right)^2, y^j = x^j - o^j$	$[-65.536, 65.536]$	0
$f9$	Shifted Extended f10	$\left(\sum_{j=1}^{DIM-1} f_{10}(y^j, y^{j+1})\right) + f_{10}(y^{DIM}, y^1), y^j = x^j - o^j$ $f_{10} = (x^2 + y^2)^{0.25} (\sin^2(50(x^2 + y^2)^{0.1}) + 1)$	$[-100, 100]$	0
$f10$	Shifted Bohachevsky	$\sum_{j=1}^{DIM} ((y^j)^2 + 2(y^{j+1})^2 - 0.3 \cos(3\pi y^j) - 0.4 \cos(4\pi(y^{j+1})^2) + 0.7), y^j = x^j - o^j$	$[-15, 15]$	0
$f11$	Shifted Schaffer	$\sum_{j=1}^{DIM-1} ((y^j)^2 + (y^{j+1})^2)^{0.25} (\sin^2(50((y^j)^2 + (y^{j+1})^2)^{0.1}) + 1), y^j = x^j - o^j$	$[-100, 100]$	0
$f12$	Hybrid NS f9⊕f1 (0.25)	NS f9⊕f1 (0.25)	$[-100, 100]$	0
$f13$	Hybrid NS f9⊕f3 (0.25)	NS f9⊕f3 (0.25)	$[-100, 100]$	0
$f14$	Hybrid NS f9⊕f4 (0.25)	NS f9⊕f4 (0.25)	$[-5, 5]$	0
$f15$	Hybrid NS f10⊕NS f7 (0.25)	NS f10⊕NS f7 (0.25)	$[-10, 10]$	0
$f16$	Hybrid NS f9⊕f1 (0.50)	NS f9⊕f1 (0.50)	$[-100, 100]$	0
$f17$	Hybrid NS f9⊕f3 (0.75)	NS f9⊕f3 (0.75)	$[-100, 100]$	0
$f18$	Hybrid NS f9⊕f4 (0.75)	NS f9⊕f4 (0.75)	$[-5, 5]$	0
$f19$	Hybrid NS f10⊕NS f7 (0.75)	NS f10⊕NS f7 (0.75)	$[-10, 10]$	0

The PSOir-vm algorithm was subjected to two sets of evaluation tests using the benchmark functions shown in Table 1 from which the global minima were obtained as described in the following:

- The first set of tests consisted of comparing PSOir-vm with state-of-art algorithms, for 50, 100, 200, 500 and 1000 dimensions, using MATLAB

(version R2015a) running in eight clusters totaling 160 cores of the Cluster Aguia of the High Performance Computing resources provided by the Information Technology Superintendency of the Universidade de São Paulo (the Cluster Aguia consists of 64 physical servers with 20 cores and 512 GB of RAM each, using the processor Intel(R) Xeon(R) CPU E7- 2870 @ 2.40GHz).

- The second set of tests consisted of evaluating the execution time of the PSOir-vm for 50 and 100 dimensions running in a DSPIC33EP512MU810 microcontroller manufactured by Microchip Technology Inc. operating at 60 MIPS. This microcontroller features 512 KB of program memory and 52 KB of RAM and the recommended maximum speed is 70MIPS according to the manufacturer, which means a low-cost device frequently used for embedded applications with limited computational resources [6,8,10,11,14]. The employed compiler was XC16 in the MPLAB X IDE v3.05 environment developed by Microchip Technology Inc. [4,5]. Eleven microcontroller printed-circuits boards were used for the tests containing the DSPIC33EP512MU810, which was observed to be faster to supply the processing time compared with the simulation of the microcontrollers using the MPLAB X IDE v3.05 environment.

The first set of evaluation tests had the objective of running the PSOir-vm and the selected state-of-art algorithms (to be described below) to obtain the global solutions of padronized benchmark functions using non parametrical statistical tests with a significance level of 5% for comparison of the calculated mean errors previously obtained for PSOir-vm and selected state-of-art algorithms, while the second test had the objective of evaluating the processing time and the memory consumption. An application with limited computational resources was chosen in order to illustrate a low-cost scenario. In addition, it is important to highlight that this choice is feasible for the purpose for which is intended as well as a high performance computation also could be chosen.

For the first of evaluation tests, the following selected algorithms were used for comparison:

- RPSO-vm is a Restart Particle Swarm Optimization with Velocity Modulation that applies the velocity modulation and two independent criteria as restarting mechanism: the first is based on the standard deviation of the particles in the swarm, and the second criteria consists of restarting particles by calculating their derivatives according to the global best position if the overall change of the functions is above of an established minimum error value for a given number of iterations. [15,16,21].
- G-CMA-ES is a restart Covariant Matrix Evolutionary Strategy with Increasing Population Size in which it doubles the population on each

restart when it detects a premature convergence so that the search in the multi-dimensional space achieves a better accuracy [15,16,23].

- CHC (Constrained Hill Climbing) is a strategy based on the combination of real-coded chromosomes aiming at a high selective pressure and several components that results in a strong diversity [15,16,24].
- DE is a Differential Evolution model with no parameter of adaptation and it is applied to two classic crossover operators: *rand/1/exp* and *rand/1/bin* [15,16,25].

Table 2 shows the parameters used for the PSOir-vm during the first set of tests, as presented in the algorithm **Algorithm 3**. The values used for γ and δ were 0.10 and 0.15, respectively (see Table 2). The values γ and δ were found from empirical experiments, which consisted of varying the values until the errors from the benchmark functions tested were the lowest. An extensive investigation of all possible values for γ and δ was not presented once all possible combinations resulted in a combinatorial explosion of variables.

Table 2. Parameter settings.

Description	Parameter	Value
Swarm size	$size(S)$	10
Maximum inertia weight	ω_{max}	0.1
Minimum inertia weight	ω_{min}	0.0
Individual factor	φ_1	1.5
Collective factor	φ_2	1.5
Restarting possibility	γ	0.1
Restart switch	δ	0.15
Maximum number of fitness evaluations	MAXIMUM(t)	$5,000 \cdot DIM$

In addition, the first set of evaluation tests consisted of performing 25 independent runs for each algorithm to solve each of the 19 benchmark functions (Table 1) for dimensions of 50, 100, 200, 500 and 1000 variables. Subsequently, nonparametric statistical tests were performed to verify the existence of differences between the algorithms considering a level of significance of 5% ($\alpha = 0.05$) [15,16].

3 RESULTS AND DISCUSSION

Table 3 shows the maximum, minimum, median, mean and standard deviation (STD) for 50, 100, 200, 500 and 1000 dimensions for all the benchmark functions after 25 runs using the PSOir-vm.

Table 3. Maximum, minimum, median, mean and standard deviation (STD) for 50, 100, 200, 500 and 1000 dimensions for all the benchmark functions after 25 runs using the PSOir-vm. .

Dimension	Value	f1	f2	f3	f4	f5	f6	f7	f8	f9	f10
50	Maximum	4.72E-13	2.66E+00	4.55E+02	1.34E+02	1.25E+00	2.33E+01	0.00E+00	5.45E+02	0.00E+00	0.00E+00
	Median	2.87E-13	1.03E+00	1.31E+02	7.67E+01	2.59E-01	1.01E+01	0.00E+00	3.26E+02	0.00E+00	0.00E+00
	Minimum	1.95E-13	4.31E-02	4.84E+00	1.56E+01	2.49E-02	1.21E-01	0.00E+00	5.46E+01	0.00E+00	0.00E+00
	Mean	2.83E-13	1.05E+00	1.47E+02	7.82E+01	4.10E-01	9.95E+00	0.00E+00	3.15E+02	0.00E+00	0.00E+00
	STD	6.41E-14	6.24E-01	1.16E+02	3.19E+01	3.12E-01	5.75E+00	0.00E+00	1.20E+02	0.00E+00	0.00E+00
100	Maximum	6.26E-13	5.05E+01	4.35E+03	2.49E+02	5.33E+00	2.29E+01	0.00E+00	2.57E+03	0.00E+00	0.00E+00
	Median	5.18E-13	3.66E+01	1.35E+03	1.75E+02	2.81E+00	1.07E+01	0.00E+00	1.76E+03	0.00E+00	0.00E+00
	Minimum	3.95E-13	2.21E+01	2.51E+02	9.02E+01	1.83E-01	4.31E+00	0.00E+00	5.86E+02	0.00E+00	0.00E+00
	Mean	5.20E-13	3.66E+01	1.58E+03	1.70E+02	2.55E+00	1.10E+01	0.00E+00	1.71E+03	0.00E+00	0.00E+00
	STD	6.03E-14	7.11E+00	1.15E+03	4.23E+01	1.48E+00	4.46E+00	0.00E+00	5.03E+02	0.00E+00	0.00E+00
200	Maximum	1.37E-12	7.51E+01	1.40E+03	5.94E+02	8.67E+00	2.83E+01	0.00E+00	3.71E+03	0.00E+00	0.00E+00
	Median	1.22E-12	6.32E+01	7.11E+02	5.11E+02	2.57E+00	1.67E+01	0.00E+00	2.13E+03	0.00E+00	0.00E+00
	Minimum	1.04E-12	5.49E+01	1.25E+01	4.22E+02	8.83E-01	5.69E+00	0.00E+00	1.43E+03	0.00E+00	0.00E+00
	Mean	1.21E-12	6.30E+01	6.94E+02	5.03E+02	3.09E+00	1.65E+01	0.00E+00	2.31E+03	0.00E+00	0.00E+00
	STD	8.41E-14	4.45E+00	4.47E+02	4.22E+01	2.02E+00	5.30E+00	0.00E+00	6.05E+02	0.00E+00	0.00E+00
500	Maximum	6.88E-12	5.51E+02	1.38E+04	3.14E+03	7.19E+01	7.57E+01	0.00E+00	2.34E+04	0.00E+00	0.00E+00
	Median	6.33E-12	4.82E+02	8.17E+03	2.78E+03	3.02E+01	5.88E+01	0.00E+00	1.50E+04	0.00E+00	0.00E+00
	Minimum	5.22E-12	3.87E+02	2.82E+02	2.38E+03	4.82E+00	4.76E+01	0.00E+00	8.50E+03	0.00E+00	0.00E+00
	Mean	6.18E-12	4.80E+02	7.37E+03	2.77E+03	2.83E+01	5.94E+01	0.00E+00	1.46E+04	0.00E+00	0.00E+00
	STD	4.12E-13	4.13E+01	3.89E+03	1.98E+02	1.64E+01	7.64E+00	0.00E+00	4.07E+03	0.00E+00	0.00E+00
1000	Maximum	1.64E-11	1.33E+03	2.36E+04	4.68E+03	6.55E+01	1.09E+02	0.00E+00	2.63E+04	0.00E+00	0.00E+00
	Median	1.54E-11	1.20E+03	7.47E+03	4.53E+03	2.71E+01	9.79E+01	0.00E+00	2.44E+04	0.00E+00	0.00E+00
	Minimum	1.47E-11	1.09E+03	4.19E+02	4.25E+03	2.78E+00	8.88E+01	0.00E+00	2.12E+04	0.00E+00	0.00E+00
	Mean	1.55E-11	1.21E+03	8.59E+03	4.51E+03	2.84E+01	9.69E+01	0.00E+00	2.42E+04	0.00E+00	0.00E+00
	STD	4.98E-13	4.70E+01	5.72E+03	1.11E+02	1.72E+01	5.14E+00	0.00E+00	1.45E+03	0.00E+00	0.00E+00

Dimension	Value	f11	f12	f13	f14	f15	f16	f17	f18	f19
50	Maximum	0.00E+00	0.00E+00	1.19E+09	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.83E+02	8.45E-11	0.00E+00
	Median	0.00E+00	0.00E+00	4.54E+08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.39E+02	3.03E-11	0.00E+00
	Minimum	0.00E+00	0.00E+00	4.31E+07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.82E+02	5.59E-12	0.00E+00
	Mean	0.00E+00	0.00E+00	4.28E+08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.34E+02	3.29E-11	0.00E+00
	STD	0.00E+00	0.00E+00	3.01E+08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.96E+01	2.00E-11	0.00E+00
100	Maximum	0.00E+00	0.00E+00	8.34E+02	8.68E-38	0.00E+00	0.00E+00	5.19E+02	0.00E+00	0.00E+00
	Median	0.00E+00	0.00E+00	4.25E+02	1.74E-38	0.00E+00	0.00E+00	4.50E+02	0.00E+00	0.00E+00
	Minimum	0.00E+00	0.00E+00	1.94E+02	3.05E-40	0.00E+00	0.00E+00	3.92E+02	0.00E+00	0.00E+00
	Mean	0.00E+00	0.00E+00	4.33E+02	2.47E-38	0.00E+00	0.00E+00	4.53E+02	0.00E+00	0.00E+00
	STD	0.00E+00	0.00E+00	1.77E+02	2.38E-38	0.00E+00	0.00E+00	3.48E+01	0.00E+00	0.00E+00
200	Maximum	0.00E+00	0.00E+00	3.26E+08	8.95E-38	0.00E+00	0.00E+00	6.57E+02	2.79E-11	0.00E+00
	Median	0.00E+00	0.00E+00	1.19E+08	2.46E-38	0.00E+00	0.00E+00	5.63E+02	1.14E-11	0.00E+00
	Minimum	0.00E+00	0.00E+00	7.60E+06	1.56E-39	0.00E+00	0.00E+00	4.98E+02	9.74E-13	0.00E+00
	Mean	0.00E+00	0.00E+00	1.42E+08	3.17E-38	0.00E+00	0.00E+00	5.68E+02	1.16E-11	0.00E+00
	STD	0.00E+00	0.00E+00	9.86E+07	2.58E-38	0.00E+00	0.00E+00	4.59E+01	6.04E-12	0.00E+00
500	Maximum	0.00E+00	0.00E+00	1.22E+10	9.49E-37	0.00E+00	0.00E+00	1.49E+03	6.33E-10	0.00E+00
	Median	0.00E+00	0.00E+00	3.62E+09	3.28E-37	0.00E+00	0.00E+00	1.33E+03	2.04E-10	0.00E+00
	Minimum	0.00E+00	0.00E+00	1.87E+08	2.02E-38	0.00E+00	0.00E+00	1.19E+03	4.84E-12	0.00E+00
	Mean	0.00E+00	0.00E+00	3.65E+09	3.54E-37	0.00E+00	0.00E+00	1.33E+03	2.37E-10	0.00E+00
	STD	0.00E+00	0.00E+00	2.96E+09	2.27E-37	0.00E+00	0.00E+00	6.28E+01	1.64E-10	0.00E+00
1000	Maximum	0.00E+00	0.00E+00	5.00E+09	7.41E-37	0.00E+00	0.00E+00	2.45E+03	6.23E-10	0.00E+00
	Median	0.00E+00	0.00E+00	1.30E+09	1.57E-37	0.00E+00	0.00E+00	2.37E+03	2.65E-10	0.00E+00
	Minimum	0.00E+00	0.00E+00	5.37E+07	8.61E-39	0.00E+00	0.00E+00	2.27E+03	4.87E-11	0.00E+00
	Mean	0.00E+00	0.00E+00	1.59E+09	2.56E-37	0.00E+00	0.00E+00	2.36E+03	2.83E-10	0.00E+00
	STD	0.00E+00	0.00E+00	1.38E+09	2.19E-37	0.00E+00	0.00E+00	4.82E+01	1.79E-10	0.00E+00

Tables 4, 5, 6, 7 and 8 show the mean error, calculated from 25 runs, for PSOir-vm, DE, CHC, G-CMA-ES, RPSO-vm, respectively, using 50, 100, 200, 500 and 1000 dimensions, respectively. It is noteworthy in these tables that the G-CMA-ES algorithm

does not present convergence for problems of 1000 dimensions [15,16,23]. In the tables are highlighted the lowest mean errors after 25 runs for each evaluated function.

Table 4. Mean errors of the PSOir-vm, DE, CHC, G-CMA-ES and RPSO-vm, for 50 dimensions.

function	PSOir-vm	DE	CHC	G-CMA-ES	RPSO-vm
f1	2.8305E-13	0.0000E+00	1.8201E-11	0.0000E+00	2.4366E-14
f2	1.0504E+00	4.0143E-01	5.5700E+01	2.4519E-11	6.2054E-03
f3	1.4702E+02	2.8294E+01	1.1223E+06	8.2204E-01	2.0020E+03
f4	7.8217E+01	4.0435E-02	8.5199E+01	1.0045E+02	2.5277E-14
f5	4.0950E-01	0.0000E+00	1.6218E-03	3.0324E-04	1.0950E-01
f6	9.9465E+00	1.5657E-13	6.2774E-07	2.0791E+01	1.2486E-12
f7	0.0000E+00	0.0000E+00	2.9836E-09	1.0047E-10	9.6444E-16
f8	3.1515E+02	3.1324E+00	2.4709E+02	0.0000E+00	9.0206E+02
f9	0.0000E+00	2.8748E+02	3.1451E+02	1.8374E+01	3.2134E-01
f10	0.0000E+00	0.0000E+00	6.3004E+00	6.3557E+00	0.0000E+00
f11	0.0000E+00	6.8453E-05	2.1747E+00	3.4669E+01	1.6111E-02
f12	0.0000E+00	6.1582E-13	9.5611E-01	1.9287E+02	8.1767E-02
f13	4.2844E+08	2.5854E+01	2.1376E+06	1.7328E+02	6.4780E+02
f14	0.0000E+00	3.7583E-08	5.3332E+01	9.7079E+01	7.9200E-02
f15	0.0000E+00	0.0000E+00	4.3134E-01	9.3734E-04	0.0000E+00
f16	0.0000E+00	1.5919E-09	3.1370E-09	4.3636E+02	7.2654E-11
f17	4.3392E+02	8.0098E-01	2.6351E+04	5.7979E+02	8.3284E+02
f18	3.2859E-11	1.1501E-04	1.6462E+01	1.3991E+02	4.3834E-02
f19	0.0000E+00	0.0000E+00	3.5420E+02	5.4808E+00	0.0000E+00

Table 5. Mean errors of the PSOir-vm, DE, CHC, G-CMA-ES and RPSO-vm, for 100 dimensions.

function	PSOir-vm	DE	CHC	G-CMA-ES	RPSO-vm
f1	5.2018E-13	0.0000E+00	3.8641E-11	0.0000E+00	3.0643E-14
f2	3.6585E+01	4.3750E+00	9.6346E+01	1.6290E-10	2.1384E-01
f3	1.5793E+03	8.2454E+01	4.8712E+06	4.0279E+00	1.2439E+03
f4	1.7012E+02	7.1319E-02	1.8912E+02	2.2376E+02	2.4116E-14
f5	2.5474E+00	0.0000E+00	3.2222E-03	1.5338E-03	1.0732E-01
f6	1.1045E+01	3.0012E-13	3.3870E-07	1.8479E+01	5.1551E-12
f7	0.0000E+00	0.0000E+00	1.5375E-02	4.2687E-04	0.0000E+00
f8	1.7053E+03	3.1350E+02	1.7562E+03	0.0000E+00	1.2840E+04
f9	0.0000E+00	5.9512E+02	6.3352E+02	1.1266E+02	1.9259E-01
f10	0.0000E+00	0.0000E+00	3.5919E+01	1.9185E+01	0.0000E+00
f11	0.0000E+00	1.4851E-04	8.2074E+01	1.6012E+02	5.3707E-01
f12	0.0000E+00	6.1289E-11	9.7855E+00	3.5603E+02	1.4432E-14
f13	4.3279E+02	5.6646E+01	2.6860E+06	4.4116E+02	2.0295E+03
f14	2.4716E-38	5.5685E-02	1.9011E+02	2.6169E+02	1.3614E-01
f15	0.0000E+00	0.0000E+00	8.8416E+00	7.1798E-01	0.0000E+00
f16	0.0000E+00	4.1257E-09	2.4888E+01	9.0536E+02	4.2661E-08
f17	4.5341E+02	1.1665E+01	1.3327E+05	1.4494E+03	2.0768E+03
f18	0.0000E+00	2.7047E-04	6.7626E+01	3.3314E+02	1.3219E-01
f19	0.0000E+00	0.0000E+00	5.8745E+02	2.2834E+01	0.0000E+00

Table 6. Errors of the PSOir-vm, DE, CHC, G-CMA-ES and RPSO-vm, for 200 dimensions.

function	PSOir-vm	DE	CHC	G-CMA-ES	RPSO-vm
f1	1.2127E-12	0.0000E+00	7.7848E-01	0.0000E+00	2.5882E-14
f2	6.2974E+01	2.2308E+01	1.1597E+02	1.0918E-09	2.3300E+00
f3	6.9403E+02	1.8716E+02	1.8280E+07	8.7809E+01	9.2597E+02
f4	5.0295E+02	1.3755E-01	5.3809E+02	7.5704E+02	2.7435E-14
f5	3.0920E+00	0.0000E+00	8.3391E-03	0.0000E+00	1.7698E-01
f6	1.6468E+01	7.3345E-13	1.0555E+00	2.2411E+01	2.9766E-12
f7	0.0000E+00	0.0000E+00	2.7424E-01	1.0992E-01	0.0000E+00
f8	2.3141E+03	5.6596E+03	8.5192E+03	0.0000E+00	5.3085E+04
f9	0.0000E+00	1.1592E+03	1.3509E+03	4.2053E+02	1.5965E+00
f10	0.0000E+00	0.0000E+00	7.3592E+01	3.8544E+01	0.0000E+00
f11	0.0000E+00	3.0035E-04	3.7033E+02	8.5969E+02	6.1185E-01
f12	0.0000E+00	8.2001E-10	6.8995E+01	7.5700E+02	4.1714E-02
f13	1.4220E+08	1.3253E+02	6.5257E+06	9.5739E+02	1.0893E+04
f14	3.1746E-38	1.4553E-01	3.5572E+02	5.9712E+02	9.1540E-02
f15	0.0000E+00	0.0000E+00	2.4961E+01	1.8808E+00	0.0000E+00
f16	0.0000E+00	6.5474E-09	1.5576E+02	2.1310E+03	5.5296E-01
f17	5.6774E+02	3.5966E+01	1.7118E+05	2.9499E+03	2.2214E+04
f18	1.1578E-11	4.3594E-04	1.8796E+02	6.4669E+02	1.2945E-01
f19	0.0000E+00	0.0000E+00	2.4166E+03	6.2249E+02	0.0000E+00

Table 7. Mean errors of the PSOir-vm, DE, CHC, G-CMA-ES and RPSO-vm, for 500 dimensions.

function	PSOir-vm	DE	CHC	G-CMA-ES	RPSO-vm
f1	6.1790E-12	0.0000E+00	2.8665E-12	0.0000E+00	3.0873E-14
f2	4.7966E+02	6.2594E+01	1.2633E+02	3.4457E-04	1.8203E+01
f3	7.3715E+03	4.3991E+02	1.2106E+06	2.9950E+02	1.0068E+03
f4	2.7712E+03	3.2125E-01	2.2520E+03	2.2727E+03	2.7450E-14
f5	2.8267E+01	0.0000E+00	7.8216E-03	2.7484E-04	2.3952E-01
f6	5.9356E+01	1.5104E-12	4.8736E+00	2.2798E+01	3.4477E-12
f7	0.0000E+00	0.0000E+00	1.3729E-01	7.9382E+153	9.7811E-16
f8	1.4581E+04	7.1789E+04	6.7221E+04	2.3363E-06	2.6670E+05
f9	0.0000E+00	2.7877E+03	2.5422E+03	1.4801E+03	4.2001E+00
f10	0.0000E+00	0.0000E+00	1.9218E+02	1.4710E+02	0.0000E+00
f11	0.0000E+00	7.6769E-04	1.8854E+03	4.4710E+03	5.6413E+00
f12	0.0000E+00	7.6995E-09	5.1199E+02	2.9376E+03	1.1524E-08
f13	3.6540E+09	3.1760E+02	3.4865E+07	3.1785E+03	1.3313E+03
f14	3.5362E-37	1.3664E-01	1.7183E+03	1.7115E+03	1.2113E+00
f15	0.0000E+00	0.0000E+00	6.8108E+01	2.9274E+262	0.0000E+00
f16	0.0000E+00	2.0414E-08	9.3430E+02	5.9470E+03	1.9165E+00
f17	1.3339E+03	1.1629E+02	6.9283E+05	1.0328E+04	6.2920E+02
f18	2.3684E-10	1.1059E-03	7.4019E+02	1.8594E+03	2.6330E+00
f19	0.0000E+00	0.0000E+00	1.8274E+03	2.3288E+06	0.0000E+00

Table 8. Mean errors of the PSOir-vm, DE, CHC, G-CMA-ES and RPSO-vm, for 1000 dimensions.

function	PSOir-vm	DE	CHC	RPSO-vm
f1	1.5504E-11	0.0000E+00	1.3522E-11	3.0818E-14
f2	1.2095E+03	9.6560E+01	1.5870E+02	4.3544E+01
f3	8.5903E+03	1.1342E+03	9.1920E+03	3.0784E+02
f4	4.5067E+03	1.5521E+00	5.0832E+03	4.6705E-14
f5	2.8401E+01	0.0000E+00	7.3794E-03	1.9602E-01
f6	9.6928E+01	2.7317E-12	1.3969E+01	5.3677E-12
f7	0.0000E+00	0.0000E+00	3.0413E-01	3.6155E-15
f8	2.4213E+04	2.1724E+05	3.3851E+05	1.0304E+06
f9	0.0000E+00	5.3092E+03	6.6601E+03	1.0366E+01
f10	0.0000E+00	0.0000E+00	3.5033E+02	0.0000E+00
f11	0.0000E+00	1.2965E-03	4.1435E+03	1.0318E+01
f12	0.0000E+00	1.4357E-08	9.4966E+02	1.0640E-09
f13	1.5873E+09	6.9167E+02	6.4583E+07	1.7486E+03
f14	2.5570E-37	7.7112E-01	3.7308E+03	5.9182E-01
f15	0.0000E+00	0.0000E+00	6.9981E+01	0.0000E+00
f16	0.0000E+00	3.4968E-08	2.5737E+03	9.2340E-01
f17	2.3620E+03	2.4005E+02	2.1136E+07	3.2233E+03
f18	2.8278E-10	2.1090E-03	1.4843E+03	1.9404E+00
f19	0.0000E+00	0.0000E+00	4.8281E+03	0.0000E+00

Observing the mean errors in the Tables 4 to 8, it could be wrongly induced that PSOir-vm is the best based on the higher frequency of lower mean errors. However, the apparent success of PSOir-vm can not be considered conclusive due to the fact that there may be some degree of heteroscedasticity, which is common in results obtained from computational intelligence [16]. Therefore, in order to verify if there is significant difference at a level of 5% in the data presented, the Iman-Davenport's test (ID) was performed and Table 9 shows the obtained results. As a result, ID values greater than their critical values show a significant difference (Sig Dif?) of at least 5% between the PSOir-vm and the other algorithms (DE, CHC, G-CMA-ES and RPSO-vm) at each dimension.

Table 9. Results of the Iman-Davenport's (ID) test for PSOir-vm and for all compared algorithms (DE, CHC, G-CMA-ES and RPSO-vm) at each dimensions ($\alpha = 0.05$).

Dimension	ID value	Critical Value	Sig. Dif?
50	10.89	2.33	Yes
100	13.57	2.33	Yes
200	12.77	2.33	Yes
500	9.50	2.33	Yes
1000	15.50	2.53	Yes

The ID test presented in Table 9 indicates that there are algorithms statistically different at a 5% level of significance for all dimensions tested. On the other hand, it is now necessary to identify which algorithms can be declassified as the best solutions for the tested functions. In order to identify the algorithms that can be declassified for this

set of benchmark functions, the Holm's multicompare test [16] was performed according to Table 10:

Table 10. Comparison of DE with PSOir-vm, CHC, G-CMA-ES and RPSO-vm, according to Holm's multicompare test ($\alpha = 0.05$).

Value	PSOir-vm	CHC	G-CMA-ES	RPSO-vm
50 dimensions				
rank	1	4	3	2
α/rank	0.050	0.013	0.017	0.025
z-value	1.49	4.67	3.08	1.64
p-value	1.37E-01	3.04E-06	2.08E-03	1.01E-01
Sig. Dif?	No	Yes	Yes	No
100 dimensions				
rank	1	4	3	2
α/rank	0.050	0.013	0.017	0.025
z-value	1.39	4.87	3.08	1.49
p-value	1.66E-01	1.10E-06	2.08E-03	1.37E-01
Sig. Dif?	No	Yes	Yes	No
200 dimensions				
rank	1	4	3	2
α/rank	0.050	0.013	0.017	0.025
z-value	1.13	4.72	2.87	1.33
p-value	2.59E-01	2.36E-06	4.07E-03	1.82E-01
Sig. Dif?	No	Yes	Yes	No
500 dimensions				
rank	2	4	3	1
α/rank	0.025	0.013	0.017	0.050
z-value	1.90	4.26	3.39	1.33
p-value	5.77E-02	2.06E-05	7.10E-04	1.82E-01
Sig. Dif?	No	Yes	Yes	No
1000 dimensions				
rank	2	3		1
α/rank	0.025	0.017		0.050
z-value	1.26	4.40	no results	0.94
p-value	2.09E-01	1.09E-05		3.46E-01
Sig. Dif?	No	Yes		No

The Holm's multicompare test first performs an average rank of each algorithm for each number of dimensions, thus, the DE algorithm was taken as the reference according to this step in the Holm's multicompare test [15,16,21]. It is important to highlight that the parameter α/rank is calculated for each position in the ranking which allows to find the z-value. The z-value in all cases is used to find the corresponding probability, p-value, from the table of normal distribution $N(0, 1)$, which is then compared with an appropriate level of significance α/rank . For all dimensions, the Holm's multicompare test indicates that the CHC and G-CMA-ES algorithms are different (Sig. Dif.?) at a level of 5% of statistical significance, thus, the algorithms DE, RPSO-vm and PSOir-vm remain compatible in terms of error level.

It is noteworthy that the PSOir-vm algorithm employs a different approach compared to RPSO-vm. The first focuses on the individual behavior while the second focuses on the collective behavior. Some of the main parameters used in **Algorithm 3**

were appropriately compared to the parameters of the RPSO-vm (**Algorithm 5**) in order to highlight the impact of the concept difference between them.

To proceed a significative comparison of PSOir-vm with RPSO-vm, the interaction interval employed to detect stagnation of a particle was maintained the same for both $(10 \cdot DIM)/size(S)$ as previously introduced. On the other hand, a minimum step of 1E-8 was not limited as performed in RPSO-vm, this is to say, any improvement presented by an individual in the case of PSIOir-vm already justifies allowing it to freely follow his path for another number of $(10 \cdot DIM)/size(S)$ iterations.

For a better comparison between PSOir-vm and RPSO-vm (**Algorithm 5** below), **Algorithm 1** and **Algorithm 2** were maintained in the same way as presented previously [21].

Algorithm 5. Pseudocode of the of the RPSO-vm algorithm (continuation of **Algorithm 2**, see that **Algorithm 2** ended on line 16).

```

17:  /***** Restarting RPSO-vm *****/
18:  if  $std(S) < 1E - 3$  then
19:    for each particle position  $x_i(t)$  of  $S(t)$  (with  $p_i(t) \neq b(t)$ ) do
20:      for each variable  $j$  of the particle position  $x_i(t)$  do
21:        if  $UN < 1/DIM$  then
22:           $x_i^j(t + 1) \leftarrow x_{low}^j + UN \cdot (x_{upp}^j - x_{low}^j)$ 
23:        end if
24:      end for
25:    end for
26:  end if
27:  if  $change(fit(b)) < 1E - 8$  for  $(10 \cdot DIM)/size(S)$  steps then
28:    for each particle position  $x_i(t)$  of  $S(t)$  (with  $p_i(t) \neq b(t)$ ) do
29:      for each variable  $j$  of the particle position  $x_i(t)$  do
30:         $x_i^j(t + 1) \leftarrow (b^j(t) - x_i^j(t))/2$ 
31:      end for
32:    end for
33:  end if
34:   $t \leftarrow t + 1$ 
35: end while
36: Output: b /*The best solution found*/

```

In the **Algorithm 5** (RPSO-vm), two reset strategies are adopted for detection of premature swarm convergence. The first strategy is to perform the calculation of the standard deviation of the swarm S for each iteration (see line 18 of **Algorithm 5**) and in the case of a standard deviation smaller than 1E-3 the algorithm randomly restarts the

variables j of the particles with a $1/DIM$ probability (see lines 20 through 24), except the variables of the best particle b (see line 19). The second strategy has the purpose of avoiding that the swarm spends a lot of time (many iterations) drifting through a region without presenting the appreciable error minimization (typically plains regions, see the plateau in the **Fig. 1**), thus, at each iteration the algorithm RPSO-vm verifies if minimization of the error of at least $1E-8$ during the last $(10 \cdot DIM)/size(S)$ iterations (see line 27) and, if no reduction of error does not occur, the algorithm moves the particles towards the best particle b (see line 30).

In **Fig. 1**, it can be seen that there are two trapping situations far from the global solution ($x_{optimum}$): - the first consists of the group of six particles attached to a local minimum (close to x_3 of **Fig. 1**) and the second consists of the particle (x_2). In order to illustrate this situation, it is considered that the standard deviation of the error indicates a premature convergence (satisfying the condition of line 18 of **Algorithm 5**), thus, the process of resetting the variables of all particles would be executed. However, the particle located at x_2 in **Fig. 1** would be spared from a reboot, since at that moment it is the leading particle b . On the other hand, the particle located at x_1 was walking near $x_{optimum}$ and in this circumstance, a restart will be sent away. Still considering the scenario of **Fig. 1** and, in particular, the second strategy employed by the RPSO-vm, it is possible that the particle located at x_1 (as well as the others) is temporarily stuck in this valley and a number of iterations greater than $(10 \cdot DIM)/size(S)$ is required for a jump (promoted by Eq. 1, according to line 7 of **Algorithm 2**) removes it from that position, so, at the moment the RPSO-vm detects that there is a stagnation of the swarm (satisfying the condition of line 27 of **Algorithm 5**), all particles (including the particle lying at x_1) will have their variables shifted towards the position of the leading particle, in this case, x_2 , which in fact represents a particle in a very critical state of trapping and distant from $x_{optimum}$. This does not mean that the particle at x_1 can not find a new path to $x_{optimum}$ from its movement toward x_2 , but at least means a delay and loss of information.

Resetting particle variables (except the leading particle, b) with a $1/DIM$ probability (according to lines 19 to 25, **Algorithm 5**) is convenient, since this strategy [21] leads to a balance between diversity and maintenance of the knowledge accumulated by the swarm. Finding the optimum balance between a strategy of swarm

diversification and maintenance of accumulated knowledge over the evolution of t has been the focus of current researches [8-12].

From the discussions about RPSO-vm and in particular, considering the points raised with the aid of the **Fig. 1**, the strategy of focusing on the individual behavior of the particles present less complexity compared to the RPSO-vm and it will be shown that it maintains or decreases the processing time and the memory consumption.

At first, an analysis of the degree of complexity based on the big O technique to compare the two algorithms was not able to show difference, since the small but significant differences between the two algorithms cannot be emphasized (PSO algorithms show degree of complexity n^3) [22]. Thus, as a next step, the processing time and the memory used for each algorithm were evaluated in order to detect significant differences. The processing time comparisons among G-CMA-ES, CHC, DE and RPSO-vm have already been reported in the literature [21]. Therefore, only comparisons of processing times between PSOir-vm and RPSO-vm were performed, even because they are both PSO algorithms.

The average time per iteration t presented in Table 11 was obtained from the total execution time for each benchmark function by the total number of iterations $5,000 \cdot DIM$ as shown in Table 2 (considering 25 independent runs).

Table 11. Average running time per iteration, in seconds.

functions	50 dimensions		100 dimensions	
	PSOir-vm	RPSO-vm	PSOir-vm	RPSO-vm
f1	6.964E-02	7.409E-02	3.090E-01	3.169E-01
f2	1.200E-01	1.187E-01	4.690E-01	5.076E-01
f3	5.817E-01	6.536E-01	2.574E+00	2.958E+00
f4	2.140E-01	2.173E-01	1.100E+00	1.096E+00
f5	1.637E-01	1.867E-01	6.538E-01	6.897E-01
f6	3.719E-01	4.060E-01	1.281E+00	1.412E+00
f7	2.400E-01	2.603E-01	9.450E-01	9.304E-01
f8	2.300E-01	2.511E-01	1.035E+00	1.095E+00
f9	6.405E-01	6.728E-01	2.304E+00	2.365E+00
f10	4.072E-01	4.445E-01	1.796E+00	1.978E+00
f11	8.066E-01	8.739E-01	3.523E+00	3.760E+00
f12	2.948E-01	3.342E-01	1.366E+00	1.355E+00
f13	7.164E-01	7.034E-01	2.558E+00	2.817E+00
f14	5.431E-01	5.599E-01	2.452E+00	2.413E+00
f15	2.814E-01	2.751E-01	1.163E+00	1.267E+00
f16	5.613E-01	5.455E-01	2.425E+00	2.457E+00
f17	8.326E-01	8.646E-01	3.041E+00	3.440E+00
f18	6.082E-01	6.040E-01	2.361E+00	2.584E+00
f19	3.507E-01	3.949E-01	1.372E+00	1.468E+00

From the data presented in Table 11, the Wilcoxon test (for paired samples) ranks was run in order to test the hypothesis of zero median for the difference between paired samples. The result is presented in Table 12:

Table 12. Wilcoxon test (for paired samples) ranks for RPSO-vm and PSOir-vm ($\alpha = 0.05$).

	50 dimensions	100 dimensions
p-value	3.30E-03	1.30E-03
Sig. Dif.?	Yes	Yes

The value Sig. Dif. = Yes of the Wilcoxon test indicates that the test rejects the null hypothesis at the 5% significance level. As a result, there is enough statistical evidence to conclude that the PSOir-vm is faster than RPSO-vm. In addition, to better understand the values presented in Table 12, for example, if the values for the PSOir-vm and RPSO-vm were identical in the respective quantities of tested dimensions, then it would result in p-value = 1 and Sig. Diff. = No.

On the other hand, as it can be observed in Table 11, times per iteration are in the range of hundredths to units of second. These ranges of times are understood considering that the evaluation of the processing time was performed by means of a 60 MIPS microcontroller with 512 KB of program memory and 52 KB of RAM. For embedded applications, the dimension is typically lower than 50, which means processing times lower than hundredths of second. [4-7].

One of the main reasons for the improvement in the speed of the PSOir-vm in relation to the RPSO-vm is that the latter performs at each iteration the calculation of the standard deviation (STD, see line 18 of **Algorithm 5**), an operation which requires higher execution time. In order to characterize the calculation time of the STD and verify its impact, a pin of the microcontroller (pin RF4) was configured as output so that it was possible to monitor the operations involved in the calculation of the standard deviation by means of an oscilloscope. At the beginning of each step involved in the calculation of the standard deviation, the pin was placed as “active high” and in the end as “active low”. The result is shown in Table 13 as follows:

Table 13. Average time for each step of the standard deviation calculation.

calculation steps (STD)	Time, μ S
$accumulator = \sum_{i=1}^{10} p_i$	25
$\bar{p} = accumulator / 10.0$	8
$STD^2 = \frac{1}{10.0} \sum_{i=1}^{10} (p_i - \bar{p})^2$	71
$STD = \sqrt{STD^2}$	22
TOTAL	126

As observed in Table 13, the typical execution time of the STD is 126 μ S for the microcontroller operating at 60 MIPS which is a high time considering the total number of iterations required to complete the optimization. On the other hand, the number of occurrences of individual restarts promoted by PSOir-vm is limited to the value of 5,000, that is, each particle can be restarted up to 5,000 times, since the iteration limit is $MAXIMUM(t) = 5,000 \cdot DIM$ (see Table 2) and according to the line 19 of **Algorithm 3** the limit for the particle to reduce its individual error is $(10 \cdot DIM)/size(S)$, thus, part of the time saved by not using the STD operation in the PSOir-vm, ends up being consumed in individual restarts of the particles. Typical run times for lines 23 and 25 of **Algorithm 3** are 9 μ S and 17 μ S, respectively. So that in some cases the RPSO-vm presented the best average execution time (see the highlights in Table 11), however, the wins in terms of the processing time that RPSO-vm obtained on the PSOir-vm were quite narrow. Finally, the program memory for the PSOir-vm was 6,816 bytes while for the RPSO-vm it was 6,990 bytes (it was not counted space for the declaration of variables, DIM), which represents an appreciable difference if limited computation resources are playing the main role [4-7].

4 CONCLUSIONS

In this work, it was proposed a new particle swarm optimization algorithm PSOir-vm that uses local restart of entrapped individuals at local minima and leaves the remaining particles to follow their convergence paths. This new PSO algorithm was evaluated using two sets of tests. The first one had the objective of running the PSOir-vm and the selected state-of-art algorithms to obtain the global solutions of padronized benchmark functions using non parametrical statistical tests with a significance level of 5% for comparison of the calculated mean errors previously obtained for the PSOir-vm and the selected state-of-art algorithms, while the second test had the objective of evaluating the processing time and the memory consumption. An embedded application with limited computational resources was chosen in order to illustrate a low-cost scenario. It was chosen a 60 MIPS microcontroller with 512 KB of program memory and 52 KB of RAM.

As a result, it was shown for the proposed PSO algorithm a decrease of the processing time and memory consumption while maintaining the mean error of the

achieved global minima for a set of benchmark functions compared to the selected state-of-the-art algorithms.

ACKNOWLEDGMENTS

The author acknowledges CAPES and CNPq for the financial support. Research developed with the support from HPC - High Performance Computing resources provided by the Information Technology Superintendency of the Universidade de São Paulo. The author acknowledges ARTIMAR Ltda. for the support with Microchip Technology Inc.'s microcontrollers.

REFERENCES

- [1] Papadimitriou, C. H., & Steiglitz, K. (1998). *Combinatorial optimization: algorithms and complexity*. Courier Corporation.
- [2] Aho, A. V. (1987). JE Hopcroft, and JD Ullman. *Data Structures and Algorithms*, 237-239.a
- [3] Meurant, G. (2014). *Algorithms and complexity* (Vol. 1). Elsevier.
- [4] Guo, H., Low, K. S., & Nguyen, H. A. (2011). Optimizing the localization of a wireless sensor network in real time based on a low-cost microcontroller. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 58(3), 741-749.
- [5] Mancilla-David, F., Riganti-Fulginei, F., Laudani, A., & Salvini, A. (2014). A neural network-based low-cost solar irradiance sensor. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 63(3), 583-591.
- [6] Azimirad, V., Alimohammadi, M., Joudi, A., Eslami, A., & Farhoudi, M. (2015). Analysis of PSO, AIS and GA-based optimal wavelet-neural network classifier in brain-robot interface. *IRBM*, 36(4), 240-249.
- [7] Li, S., Da Xu, L., & Zhao, S. (2015). The internet of things: a survey. *Information Systems Frontiers*, 17(2), 243-259.
- [8] Alam, S., Dobbie, G., Koh, Y. S., Riddle, P., & Rehman, S. U. (2014). Research on particle swarm optimization based clustering: a systematic review of literature and techniques. *Swarm and evolutionary computation*, 17, 1-13.
- [9] Das, G., Pattnaik, P. K., & Padhy, S. K. (2014). Artificial neural network trained by particle swarm optimization for non-linear channel equalization. *Expert Systems with Applications*, 41(7), 3491-3496.
- [10] Cheng, R., & Jin, Y. (2015). A social learning particle swarm optimization algorithm for scalable optimization. *Information Sciences*, 291, 43-60.
- [11] Esmin, A. A., Coelho, R. A., & Matwin, S. (2015). A review on particle swarm optimization algorithm and its variants to clustering high-dimensional data. *Artificial Intelligence Review*, 44(1), 23-45.
- [12] Engelbrecht, A. P. (2016). Particle swarm optimization with crossover: a review and empirical analysis. *Artificial Intelligence Review*, 45(2), 131-165.
- [13] Eberhart, R., & Kennedy, J. (1995, October). A new optimizer using particle swarm theory. In *Micro Machine and Human Science, 1995. MHS'95., Proceedings of the Sixth International Symposium on* (pp. 39-43). IEEE.
- [14] Yang, X. S., Cui, Z., Xiao, R., Gandomi, A. H., & Karamanoglu, M. (Eds.). (2013). *Swarm intelligence and bio-inspired computation: theory and applications*. Newnes.
- [15] Lozano, M., Molina, D., & Herrera, F. (2011). Editorial scalability of evolutionary algorithms and other metaheuristics for large-scale continuous optimization problems. *Soft Computing*, 15(11), 2085-2087.
- [16] Derrac, J., García, S., Molina, D., & Herrera, F. (2011). A practical tutorial on the use of nonparametric statistical tests as a methodology for comparing evolutionary and swarm intelligence algorithms. *Swarm and Evolutionary Computation*, 1(1), 3-18.

- [17] Papadimitriou, C. H. (2003). Computational complexity (pp. 260-265). John Wiley and Sons Ltd..
- [18] Nakisa, B., & Rastgoo, M. N. (2014). A survey: Particle swarm optimization based algorithms to solve premature convergence problem. *Journal of Computer Science*, 10(9), 1758-1765.
- [19] Eberhart, R. C., & Shi, Y. (2000). Comparing inertia weights and constriction factors in particle swarm optimization. In *Evolutionary Computation, 2000. Proceedings of the 2000 Congress on* (Vol. 1, pp. 84-88). IEEE.
- [20] Suresh, K., Ghosh, S., Kundu, D., Sen, A., Das, S., & Abraham, A. (2008, November). Inertia-adaptive particle swarm optimizer for improved global search. In *Intelligent Systems Design and Applications, 2008. ISDA'08. Eighth International Conference on* (Vol. 2, pp. 253-258). IEEE.
- [21] García-Nieto, J., & Alba, E. (2011). Restart particle swarm optimization with velocity modulation: a scalability test. *Soft Computing*, 15(11), 2221-2232.
- [22] Li, B., Chen, J., Shi, X., Zhang, Y., Lv, D., Liu, L., & Zhang, Q. (2016). On the convergence of multivariant optimization algorithm. *Applied Soft Computing*, 48, 230-239.
- [23] Auger, A., & Hansen, N. (2005, September). A restart CMA evolution strategy with increasing population size. In *Evolutionary Computation, 2005. The 2005 IEEE Congress on* (Vol. 2, pp. 1769-1776). IEEE.
- [24] Eshelman, L. J. (2014). The CHC adaptive search algorithm: How to have safe search when engaging. *Foundations of Genetic Algorithms 1991 (FOGA 1)*, 1, 265.
- [25] Price, K., Storn, R. M., & Lampinen, J. A. (2006). *Differential evolution: a practical approach to global optimization*. Springer Science & Business Media.