

ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

QP-812

Celio Pasquini
IQ-UNICAMP

Julho - 2011



Bibliografia

1. Phil Williams and Karl Norris, *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries*, 2nd ed., AACC Inc, St. Paul, MI, 2001.
2. Donald A. Burns and Emil W. Ciurczak, *Handbook of Near-Infrared Analysis*, 2nd ed. Marcel Dekker, Inc., New York, 2001.
3. L.G. Weyer, *Near-Infrared Spectroscopy of Organic Substances*, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 21, 1-43 (1985).
4. J.J. Workman Jr., *Interpretative Spectroscopy for Near Infrared*, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 31, 251-320 (1996).
5. L. Bokobza, *Near Infrared Spectroscopy*, *J. NIRS*, 6, 3-17 (1998).
6. C. Pasquini, *Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications*, *J. Braz. Chem. Soc.*, 14, 198-219 (2003).
7. T. Naes, T. Isaksson, T. Fearn and T. Davies, *Multivariate Calibration and Classification*, NIR Publication, UK, 2002.

1. Fundamentos

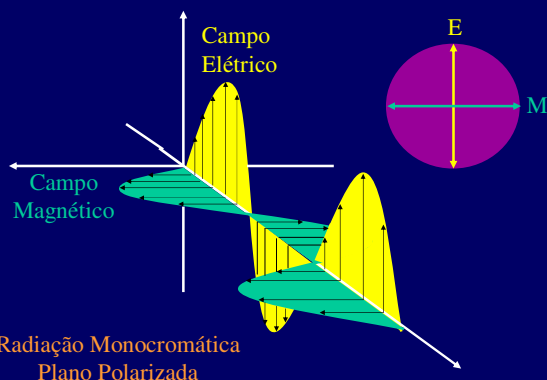
- 1.1. Espectroscopia
- 1.2. Espectroscopia Vibracional
- 1.3. Princípios da Espectroscopia Vibracional
- 1.4. Osciladores Harmônicos e Anarmônicos
- 1.5. Natureza Vibracional do Espectro de Absorção NIR
- 1.6. Resenha Histórica do Uso Analítico da Espectroscopia NIR

Radiação Eletromagnética

Tipo de energia transmitida através do espaço a velocidades extremamente altas.



Luz visível Raios gama
Raios X Ultravioleta
Microondas



Radiação Monocromática Plano Polarizada

Representação bidimensional do campo elétrico



$$y = A \text{sen}(\omega t + \phi)$$

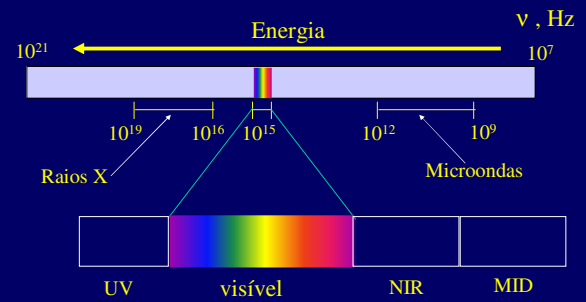
$$y = A \text{sen}(2\pi v t + \phi)$$

Métodos Espectroscópicos Ópticos

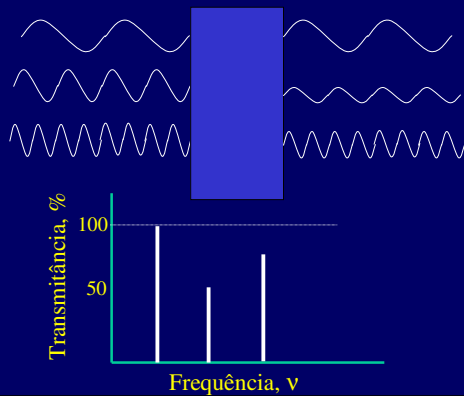


- Conceitos - fundamentos, origem da informação
- Instrumentação - meio - qualidade da informação
- Tratamento de dados - interpretação e extração de informação relevante

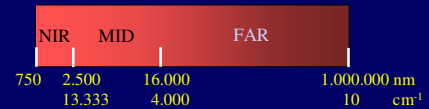
Espectro Eletromagnético



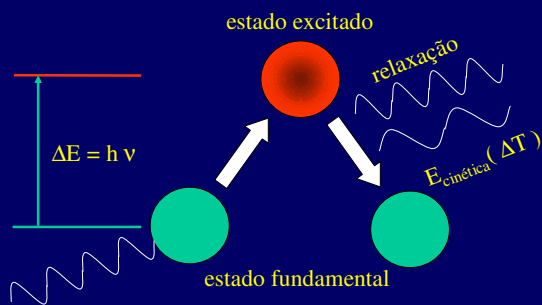
Absorção



Infravermelho e Infravermelho Próximo (Absorção)



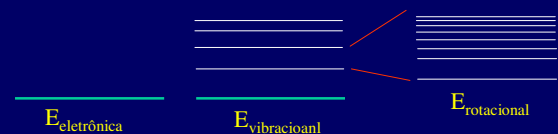
Absorção

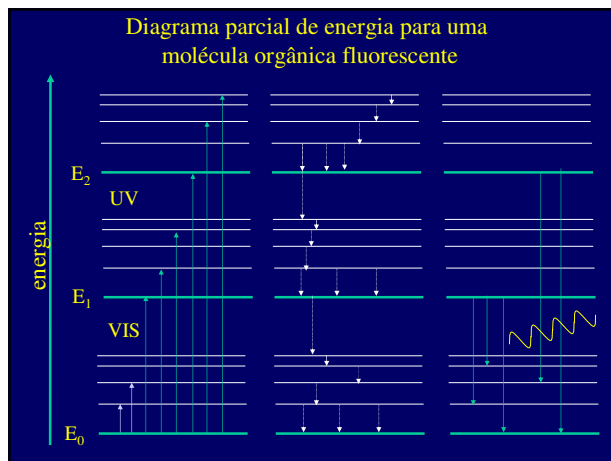
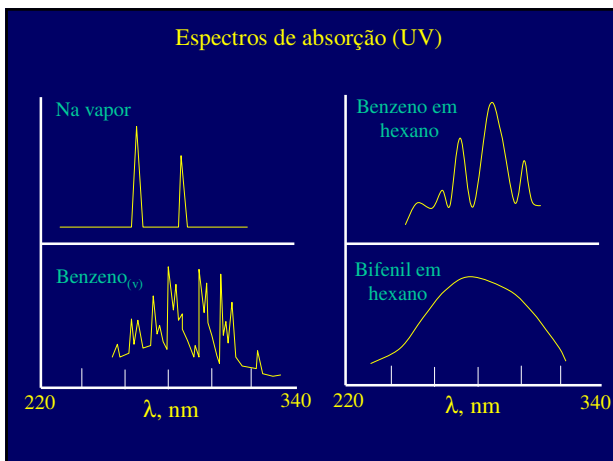


Absorção Molecular

Número muito grande de estados excitados possíveis

$$E_{\text{molécula}} = E_{\text{eletrônica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}$$

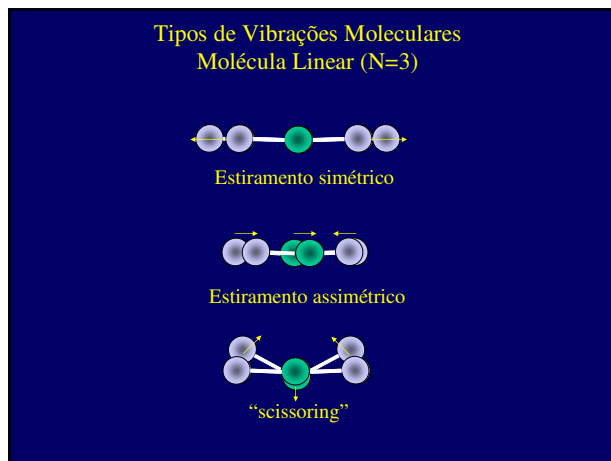




Fundamentos

Tutorial: Espectroscopia Vibracional

Região IV	Comprimento de onda (λ), μm	Número de onda (ν), cm^{-1}	Frequência (ν), Hz
Próximo	0.78 - 2.5	12.800 - 4000	3.8×10^{14} - 1.2×10^{14}
Médio	2.5 - 50	4.000 - 200	1.2×10^{14} - 6.0×10^{12}
Distante	50 - 1000	200 - 10	6.0×10^{12} - 3.0×10^{11}



Tipos de Vibrações Moleculares Molécula Angular (N=3)

- Estiramento simétrico
- Estiramento assimétrico
- Deformação no plano

Vibrações Moleculares

- Deformação no plano
- Deformação fora do plano
- Deformação fora do plano

Vibração de uma molécula diatómica Oscilador harmônico

$E = \frac{1}{2} ky^2$
 $v_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$
 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

Tratamento Quântico das Vibrações

Comportamento clássico não se aplica às moléculas

Considerações quânticas

$$E = (v + \frac{1}{2}) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\Delta E = h\nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\Delta E = h\nu = h v_m$$

Oscilador Harmônico $\Delta v = \pm 1$!!!

Oscilador Anarmônico

Sobretons \rightarrow NIR $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Modos Vibracionais (número de bandas de absorção?)

- $3N$ graus de liberdade (3 coordenadas para cada um dos N átomos)
- $3N - 6$ (-3 para translação e -3 para rotação) = número de bandas
- $3N - 5$ para moléculas lineares (somente duas coordenadas para rotação)

$\leftarrow (3N - 6) \text{ ou } (3N - 5) \rightarrow$
número bandas esperado

- Vibração sem alteração no momento de dipolo.
- A energia de duas vibrações são idênticas
- Baixa absorção (não detectável)
- Comprimento de onda além da faixa instrumental

- Sobretons
- Bandas de combinação $\nu \approx \nu_1 + \nu_2$

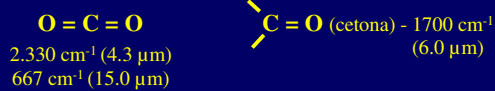
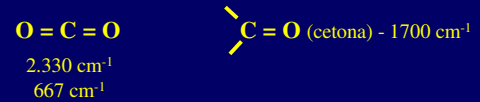
Acoplamento Vibracional (bandas de combinação)

Alterações da frequência de absorção por acoplamento com outros osciladores na molécula.

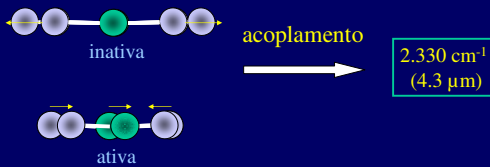
1. Acoplamento intenso entre estiramentos ocorre somente quando há um átomo comum às duas vibrações.
2. Interação entre deformações requer uma ligação em comum.
3. Acoplamento entre deformações e estiramentos pode ocorrer se a ligação estirada forma um lado do ângulo que varia com a deformação.

Acoplamento Vibracional

4. A interação é alta quando os grupos acoplados têm aproximadamente a mesma energia.
5. Nenhuma (ou pequena interação) é observada entre grupos separados por duas ou mais ligações.
6. Acoplamento necessita que as vibrações pertençam a mesma classe de simetria.



Modos normais = $(3 \times 3 - 5) = 4$
2 estiramentos

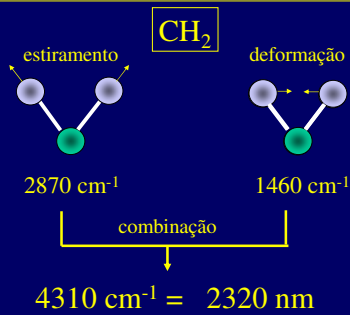


Acoplamento é um fenômeno comum e responsável pelo caráter qualitativo da espectroscopia IR e NIR

C — O	ν (IR)	3ν (NIR)
Metanol	1034 cm^{-1}	$9.67\ \mu\text{m}$ (~2417 nm)
Etanol	1053 cm^{-1}	$9.50\ \mu\text{m}$ (~2375 nm)
2-Butanol	1105 cm^{-1}	$9.05\ \mu\text{m}$ (~2262 nm)

Acoplamento do estiramento C-O com estiramentos adjacentes de C-C ou C-H

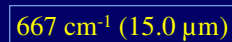
Exemplo de combinação com restrição de simetria



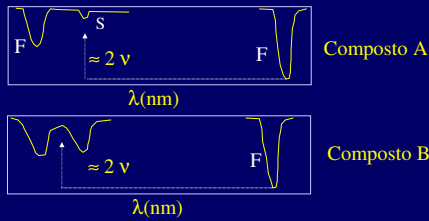
Somente estas duas vibrações (no plano) combinam-se



Mesma energia
(estados degenerados)



Ressonância de Fermi (acoplamento de 2ª. Ordem)



- Fundamental e sobreton próximos em frequência.
- Ambas devem ser de mesma simetria
- Deve haver um mecanismo para a interação das vibrações

Vibrações localizadas na mesma parte da molécula, mecanicamente interativas



Deformação angular $\rightarrow 667 \text{ cm}^{-1} \rightarrow$ sobreton $\rightarrow 1330 \text{ cm}^{-1}$

Estiramento simétrico $\rightarrow 1340 \text{ cm}^{-1}$

Duas bandas são observadas com intensidades aproximadamente iguais em 1388 cm^{-1} e 1286 cm^{-1}

Ressonância Darling-Dennison

Similar a ressonância de Fermi porém envolve interações entre transições de diferentes sobretons da molécula.

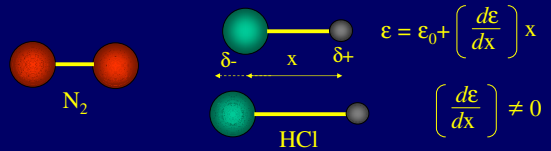
Efeitos das ressonâncias (NIR):

- duas bandas ao invés de uma
- dificuldades de atribuir a posição das bandas.

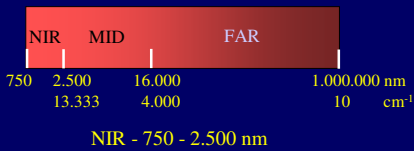
Alteração do momento de dipolo durante as vibrações

• A radiação infravermelho (IV) não apresenta energia suficiente para promover transições eletrônicas.

• Absorção da radiação IV e NIR somente é possível se a molécula sofrer uma variação líquida em seu momento de dipolo, em consequência do movimento vibracional de seus átomos.



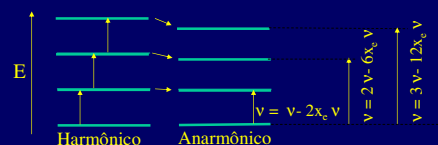
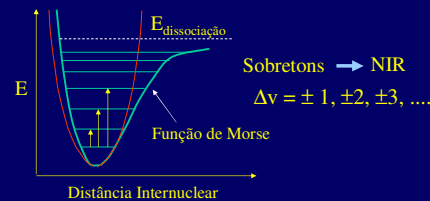
Infravermelho e Infravermelho Próximo (Absorção)



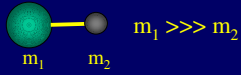
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sobretons (1}^\circ, 2^\circ, 3^\circ) \\ \text{Combinação} \\ \text{Ressonância de Fermi} \end{array} \right. \quad \lambda(\text{nm}) = \frac{10^7}{\nu(\text{cm}^{-1})}$$

- Bandas de combinação $\nu \approx \nu_1 + \nu_2$ | As vezes uma delas é inativa mas a combinação é ativa

Infravermelho Próximo



Infravermelho Próximo



Anarmonicidade \propto diferença de massa

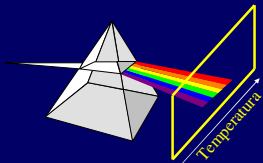
—H (2700 - 3600 nm)

C—H O—H N—H

ASPECTOS HISTÓRICOS

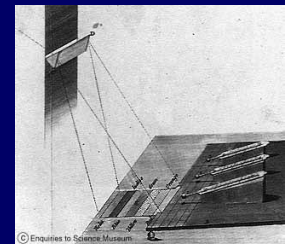
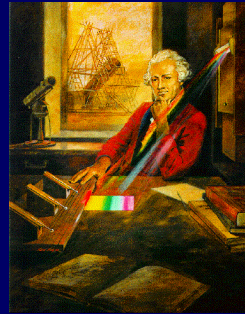
Experimento de Herschel

Demonstração da existência da radiação no Infravermelho Próximo - NIR (1800)

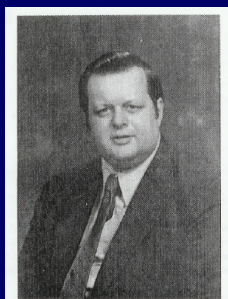


© Enquiries to Science Museum

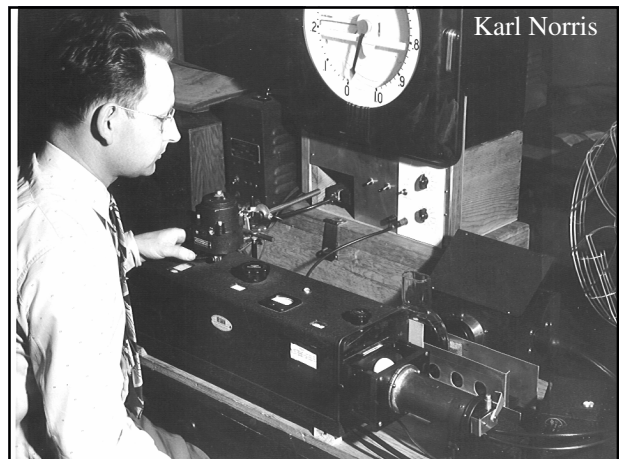
Experimento de Herschel



© Enquiries to Science Museum



TOMAS B. HIRSCHFELD
1939–1986



Karl Norris

1955-1960

Characterized the spectral characteristics of fruits and vegetables.

Developed an instrument for non-invasive measurement of internal quality of fruits and vegetables.

Developed a machine to sort apples for internal quality.



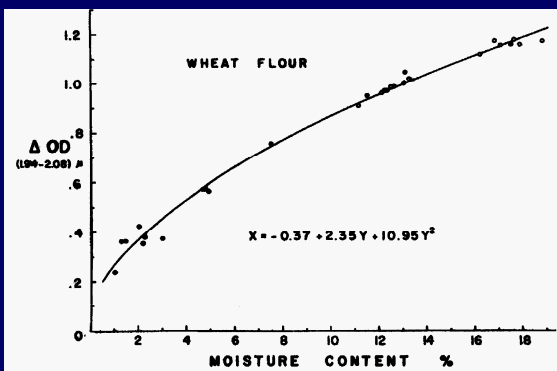
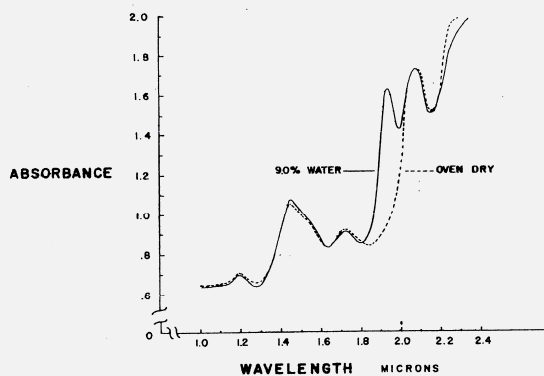
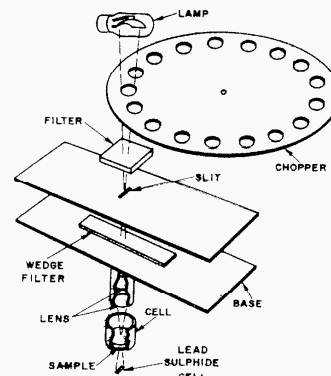
1961-1970

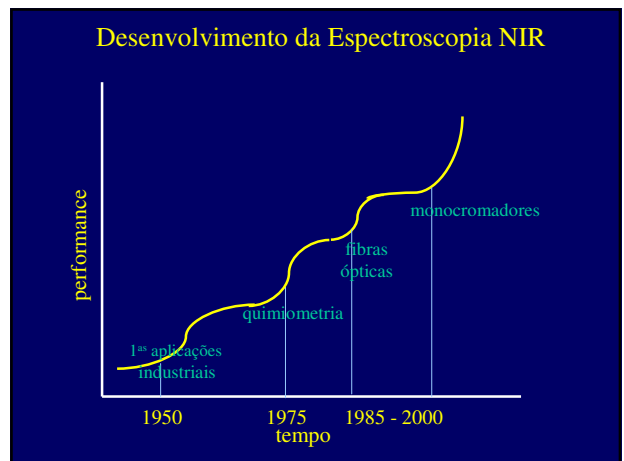
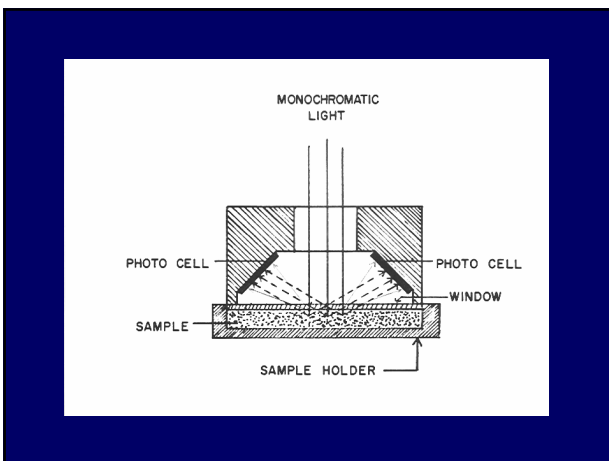
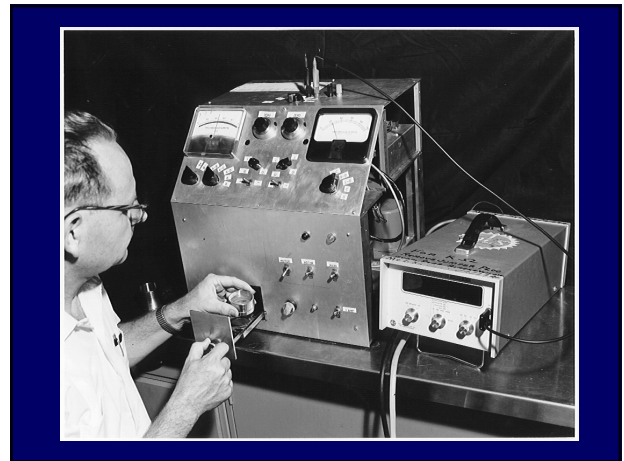
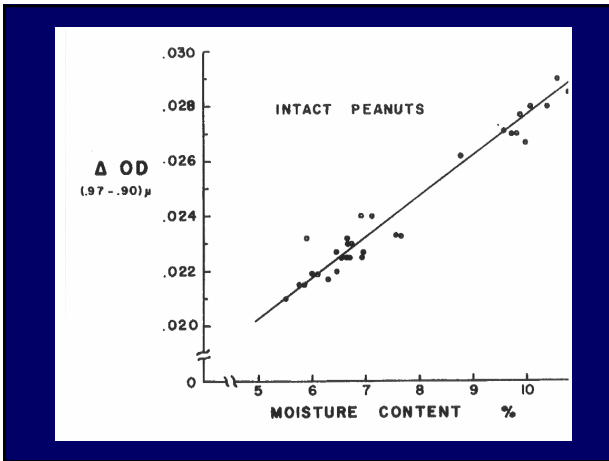
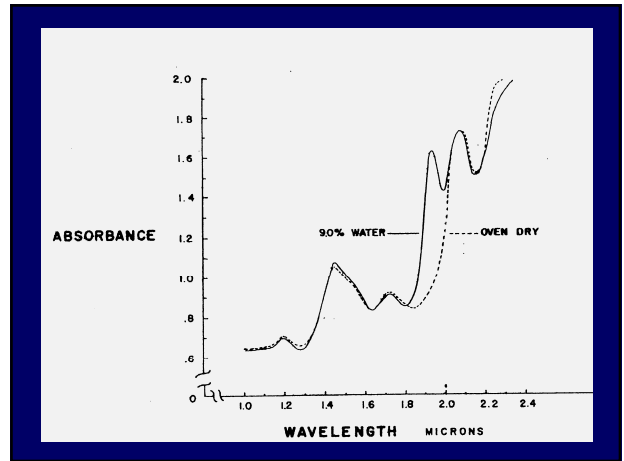
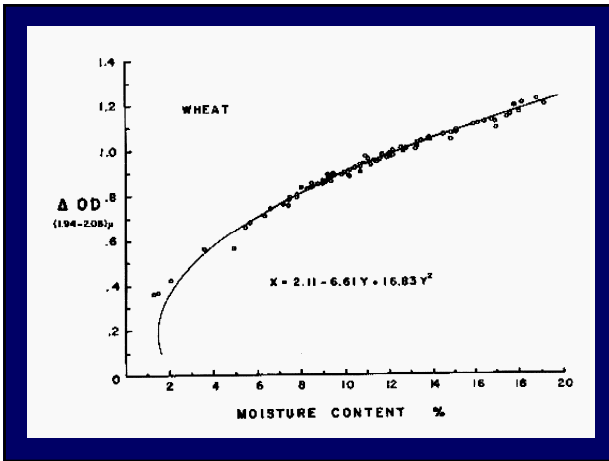
Began measurements in the NIR region.

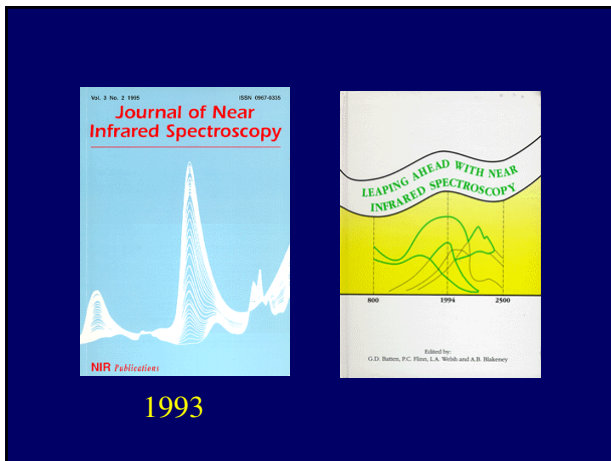
Built a simple spectrometer for measuring scattering samples for the region from 1000 to 2000 nm.

Developed a procedure for rapid measurement of moisture content of wheat flour.

Extended the moisture measurement to ground wheat, ground soybeans, and intact peanuts.





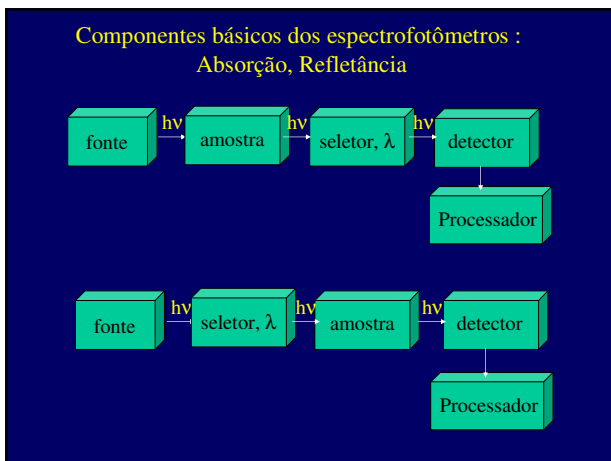


Comparação entre as intensidades de absorção NIR x MID

Transição $V_n - V_0$	Sobretom	Absorbância Relativa Caminho óptico fixo
1	fundamental	100
2	primeiro	9
3	segundo	0.3
4	terceiro	0.01

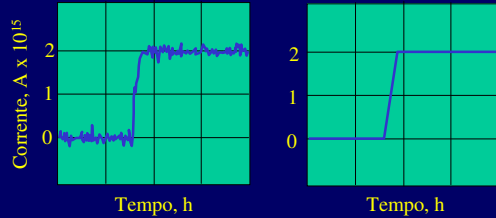
Instrumentação

- ### Classificação dos Espectrofotômetros NIR Baseada na Tecnologia de Seleção de Comprimento de Onda
- I. Instrumentos de Filtro:**
 - Fabri-Perrot (interferência)
 - Filtro Óptico Acústico Sintonizável (AOTF)
 - II. Instrumentos portáteis que empregam LEDs como fonte**
 - III. Dispersivos:**
 - Rede - Plana ou Côncava
 - Feixe único
 - Feixe duplo
 - Multicanal (Arranjo de detectores)
 - Multiplexados (Hadamard)
 - IV. Interferométricos (Transformada de Fourier)**



	(λ,nm) 100	200	400	700	2000	20.000	40.000
região	vac.UV	UV	NIR		IR	FAR IR	
fontes	argônio	xeônio	Nernst (ZrO ₂ + Y ₂ O ₃)		Lâmpada de W		
seletores	3.000 l/mm	redes com diversos no. de linhas / mm				50 l/mm	
material	prismas sílica fundida ou quartzo		filtros de interferência		filtros de absorção		
detector	fotomultiplicadora		fototubo		diodo de silício		
					termopar		
					fotodiodo (GaInAs)		

Sinal / Ruído



Efeito do ruído sobre a medida de uma corrente de $2,0 \times 10^{-15}$ A

Toda medida analítica contém dois componentes:

Sinal - contém a informação quali/quantitativa.

Ruído - informação estranha - afeta o limite de detecção, a precisão e a exatidão.

O ruído normalmente se mantém constante independente do sinal. Portanto a qualidade de uma medida pode ser caracterizada pela relação:

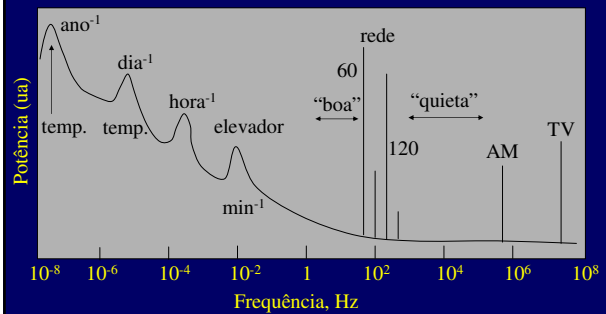
$$\frac{S}{R} = \frac{\bar{x}}{s} \quad \begin{matrix} \bar{x} = \text{média} \\ s = \text{desvio padrão} \end{matrix}$$

Fontes de Ruído

Ruído Químico - resulta de uma grande quantidade de variáveis que afetam os sistemas químicos: variações de temperatura ou pressão não detectadas, umidade, vibrações (estratificação), atmosfera do laboratório.

Ruído Instrumental - associado cada componente do instrumento. Fonte - transdutor - processamento do sinal. O ruído resultante é complexo e difícil de ser caracterizado em seus componentes.

Fontes de Ruídos Ambientais



Desenhos de Instrumentos para Espectroscopia Óptica

Tipo	Número de canais	Subclasse	Exemplos
Temporal	1	Não-dispersivos	<ul style="list-style-type: none"> •Filtros intercambiáveis •Laser sintonizável •Filtro sintonizável •Varredura linear
		Dispersivos	
Espacial	muitos	Não-dispersivos	<ul style="list-style-type: none"> •Filtros + detectores •Placa fotográfica •Multi detector •Arranjo de fotodiodos •Tubos vidicon •Detectores de transferência decarga
		Dispersivos	

Melhoria da relação S / N

Instrumental (hardware)

Programas computacionais (software)

- Filtros
- Moduladores
- Blindagem
- Detectores sincronizados

Algoritmos matemáticos que permitem a extração dos sinais de ambientes que impõe alto ruído às medidas.

Filtros Digitais

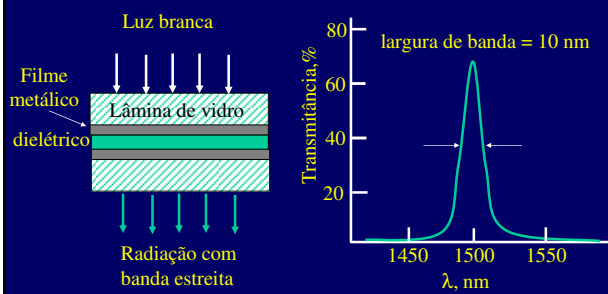
Desenhos de Instrumentos para Espectroscopia Óptica

Tipo	Número de canais	Subclasse	Exemplos
Multiplex	1	Não-dispersivos	Transformada de Fourier
		Dispersivos	Transformada de Hadamard

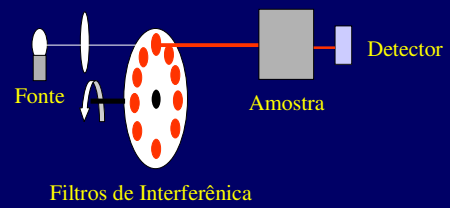
Multiplex - Comunicação: muitos grupos de informação transportados simultaneamente em um único canal.

Elementos Monocromadores

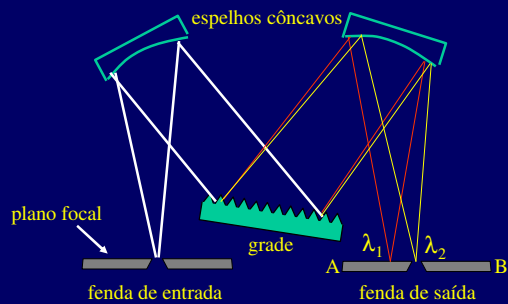
Filtros de Interferência



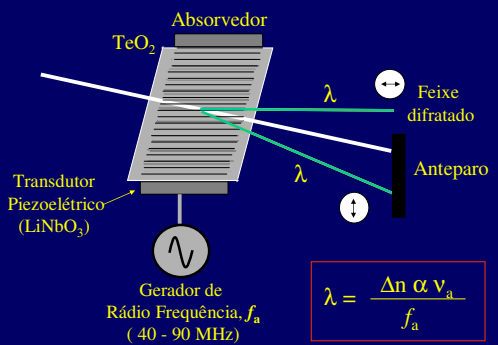
Instrumentos Dedicados



Monocromadores (rede de difração)



Filtros Óptico-Acústicos Sintonizáveis



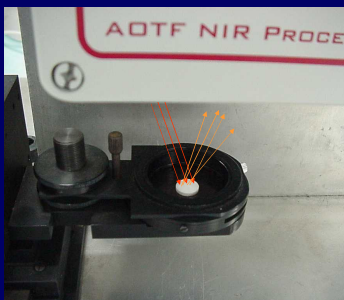
Espectrofotômetro com AOTF



Medidas de medicamentos líquidos (Absorbância)



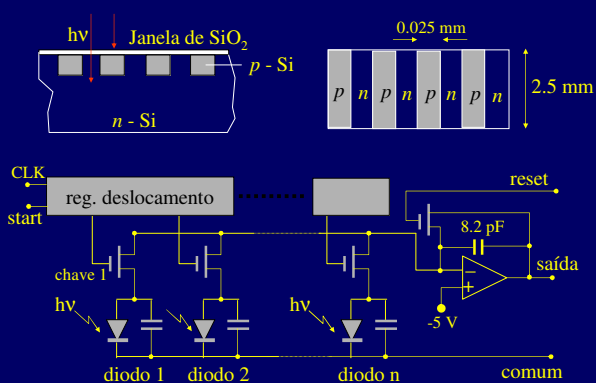
Medidas de medicamentos sólidos (pastas) Refletância



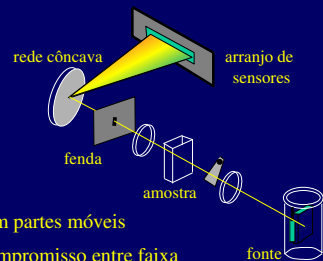
Principais características dos Filtros Ópticos-Acústicos

1. Monocromador robusto, sem partes móveis
2. Transmitância $\approx 98\%$ (49% útil)
3. Precisão na determinação do comprimento de onda (± 0.04 nm)
Luz difratada ----- rádio frequência
4. Alta taxa de varredura 500 nm s^{-1} (20 μs - tempo necessário para que a onda acústica atravesse o cristal)
5. Acesso aleatório aos comprimentos de onda
6. Melhor relação entre resolução e faixa de comprimento de onda
7. Modulação do feixe sem uso de recortadores mecânicos

Arranjos Lineares de Sensores (PbS, InGaAs)



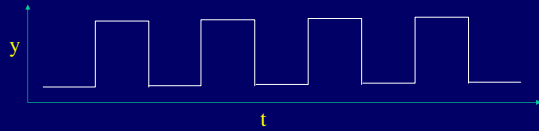
Espectrômetro Multicanal com Arranjo de Sensores



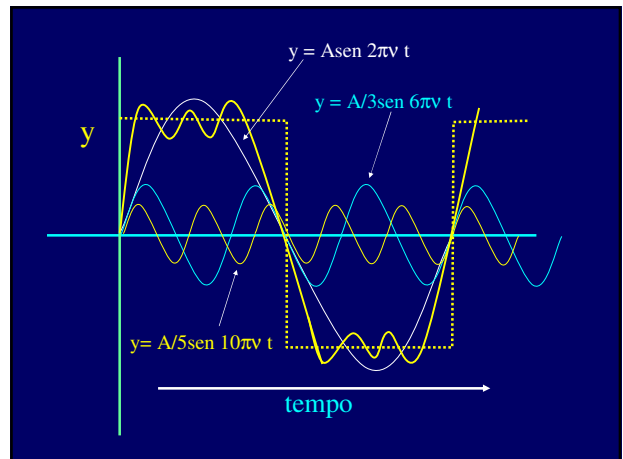
- Sem partes móveis
- Compromisso entre faixa espectral e resolução

Jean Fourier (1768 - 1830)

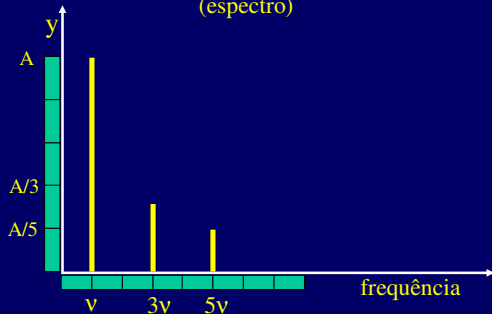
Qualquer movimento periódico, não importando a sua complexidade pode se descrito através da soma de termos senóides ou cosenóides



$$y = (\text{sen } 2\pi\nu t + 1/3 \text{ sen } 6\pi\nu t + 1/5 \text{ sen } 10\pi\nu t + \dots + 1/n \text{ sen } 2n\pi\nu t)$$



Transformada de Fourier (espectro)



Espectroscopia com Transformada de Fourier

Desenvolvida no início dos anos 50 por astrônomos. Objetivo: Obtenção de espectros de emissão de estrelas.

Vantagens

1. Vantagem de **Jaquinot**. Poucos dispositivos ópticos, não usa fendas para atenuar a radiação. Potência no detector é muito maior.
2. Alta exatidão no comprimento de onda. Torna possível a média de sinais que leva a alta relação S / N.
3. Vantagem de **Fellgett**. Multiplex. Todos os elementos da fonte atingem o detector simultaneamente. Espectros podem ser obtidos rapidamente (1s ou menos).

Fellgett ou Multiplex

Espectro em um instrumento convencional

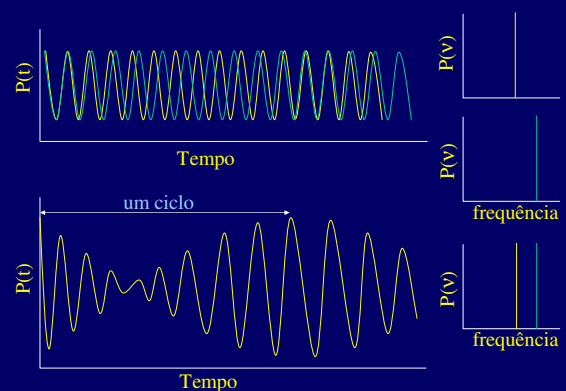
500 - 5000 cm^{-1} resolução de 3 cm^{-1} número de medidas = 1500
 Tempo por medida = 0,5 s Tempo total = 750 s = 12,5 min
 Se a resolução for de 1,5 cm^{-1} Tempo total = 25,0 min

Espectro em um instrumento multiplexado

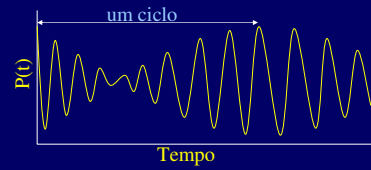
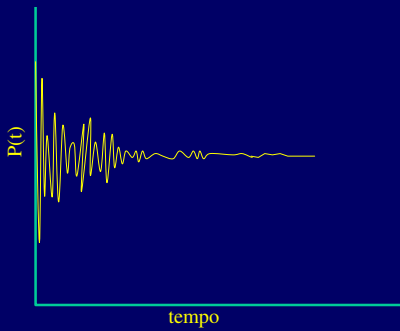
Todos os comprimentos de onda são medidos simultaneamente. No mesmo intervalo de tempo 1500 espectros podem ser obtidos

$$S/N = \sqrt{n} (S_x/N_x) \quad S/N = 39 (S_x/N_x)$$

Fourier : Espectroscopia no Domínio do Tempo



Espectro no domínio do tempo de uma fonte emitindo vários comprimentos de onda

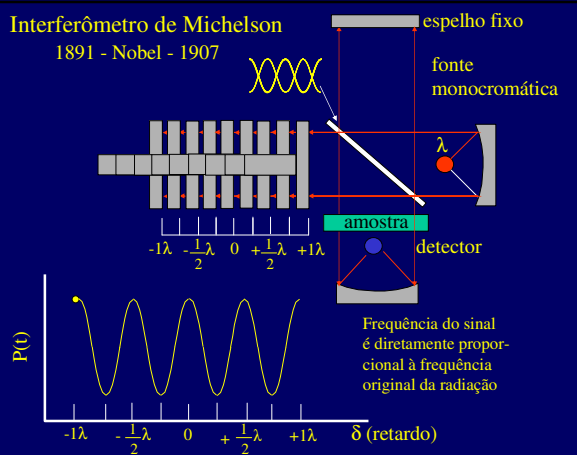


$$P(t) = k [\cos(2\pi\nu_1 t) + \cos(2\pi\nu_2 t)]$$

tempo \rightarrow frequência

Periodicidade: 10^{12} a 10^{15} Hz

Interferômetro de Michelson
1891 - Nobel - 1907



Frequência do sinal é diretamente proporcional à frequência original da radiação

1 ciclo - espelho se move por $\lambda / 2$

Velocidade do espelho = V_m

τ = tempo para o espelho se mover de $\lambda / 2$

f = frequência do sinal no detector = $1 / \tau = V_m / (\lambda / 2)$

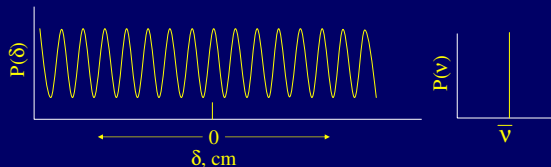
$f = 2V_m / \lambda$ ou $f = 2V_m \bar{\nu}$ (cm^{-1})

$$\lambda = c / \nu$$

$$f = \frac{2V_m}{c} \nu$$

Exemplo: $V_m = 0,20 \text{ cm/s}$
700 nm ($4,3 \times 10^{14} \text{ Hz}$)
16 μm ($1,9 \times 10^{13} \text{ Hz}$)

$f_1 = 5700 \text{ Hz}$ $f_2 = 250 \text{ Hz}$



$$P(\delta) = 1/2 P(\nu) \cos 2\pi f t$$

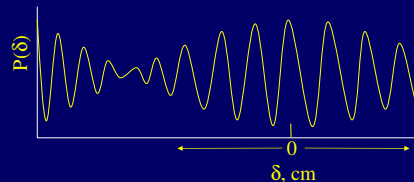
$$P(\delta) = B(\nu) \cos 2\pi f t$$

$$P(\delta) = B(\nu) \cos 2\pi 2V_m \nu t$$

$$P(\delta) = B(\nu) \cos 2\pi 2(\delta / 2t) \nu t$$

$$P(\delta) = B(\nu) \cos 2\pi \delta \nu$$

$B(\nu)$ considera que a divisão dos feixes não é perfeita e que o detector não apresenta a mesma resposta para todos os comprimentos de onda.



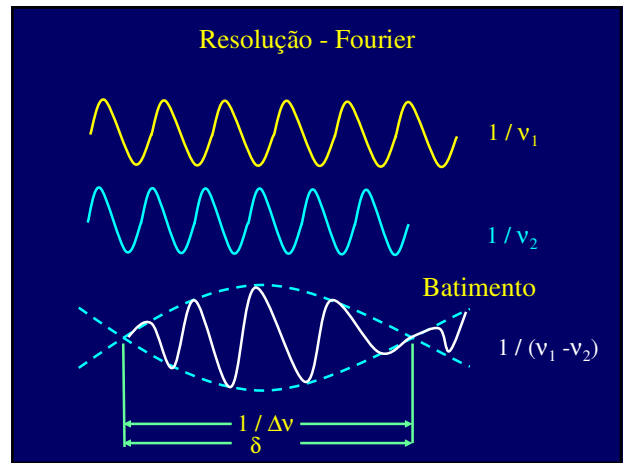
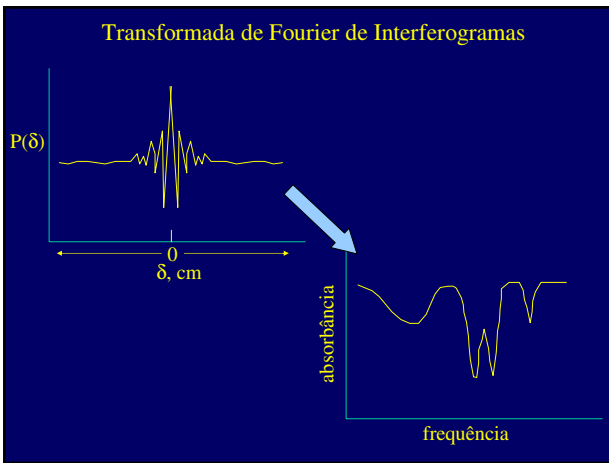
$$P(\delta) = B_1(\nu) \cos 2\pi \delta \nu_1 + B_2(\nu) \cos 2\pi \delta \nu_2$$

Para uma fonte contínua

$$P(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos 2\pi \delta \nu d\nu$$

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(\delta) \cos 2\pi \delta \nu d\delta$$

Na prática: δ é finito (poucos cm) e $d\delta$ não é infinitamente pequeno



Resolução de um Espectrômetro Fourier

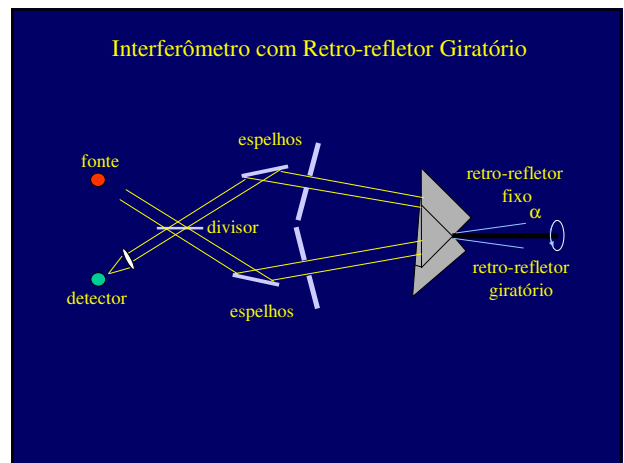
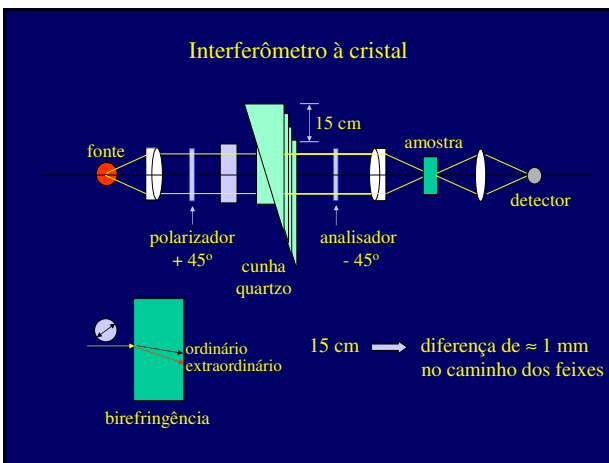
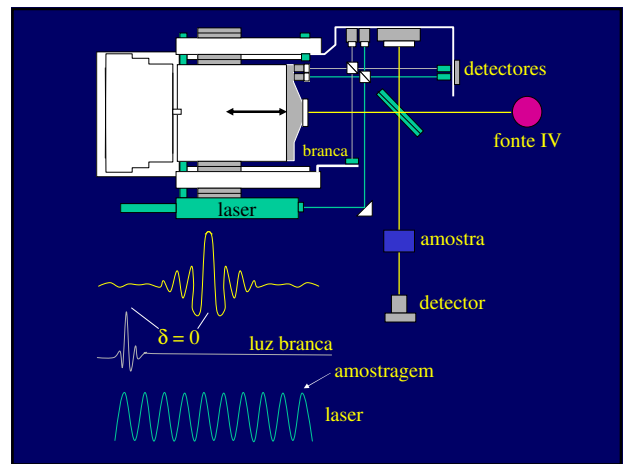
$$\Delta v = v_1 - v_2$$

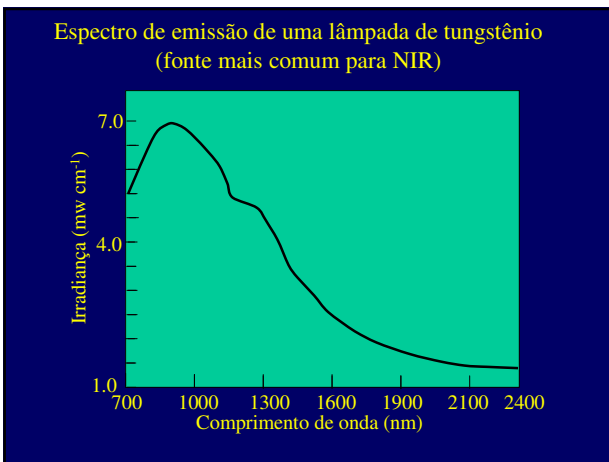
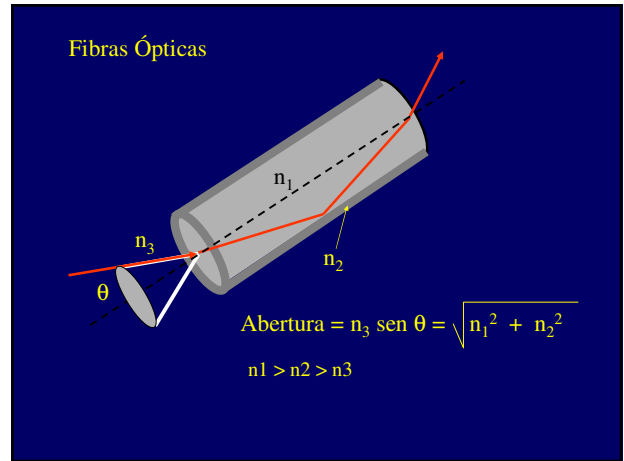
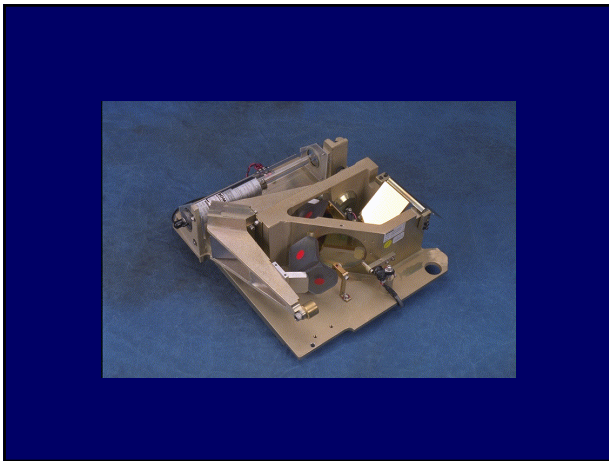
Para resolver v_1 e v_2 : Varrer o espectro no domínio do tempo até que um ciclo completo (batimento) seja registrado.

$$\delta v_1 - \delta v_2 = 1$$

$$v_1 - v_2 = \frac{1}{\delta} \quad \Delta v = \frac{1}{\delta}$$

Para uma resolução de 0.1 cm^{-1}

$$0.1 = \frac{1}{\delta} \quad \delta = 10 \text{ cm} \quad \text{Espelho: } 5 \text{ cm}$$




- Detectores para a Região do Infravermelho e Infravermelho Próximo
- | | | |
|------------|---|----------------------|
| Detectores | { | Térmicos |
| | | Detectores de Fótons |
 - Resposta espectral
 - Velocidade de Resposta
 - Quantidade Mínima de Radiação Detectável

Detectores Térmicos - disponíveis desde 1800

Princípio: absorção da radiação por uma superfície sensível à temperatura - alteração de alguma propriedade com a temperatura (ΔT da ordem de 0.001 K).

Tempo de resposta lento : 10 ms

Vantagem: Resposta independente do comprimento de onda

Detectores Térmicos

Termopares

Par de junções formadas pela fusão de duas peças de metal como bismuto e antimônio.

Um potencial se desenvolve entre as duas junções o qual é dependente da diferença de temperatura entre elas.

Sensível a variações de 10^{-6} K ($6 - 8 \mu V \mu W^{-1}$)

Detetores Térmicos

Bolômetros (termistores)

Termômetro construído com tiras de metal como platina e níquel ou misturas de óxidos semi-condutores.

Alta variação da resistência com a temperatura.

Bolômetro de Germânio operando a 1.5 K
 Detector ideal para a faixa de 2000 a 25 μm

Detetores de fótons

Detetores fotocondutores

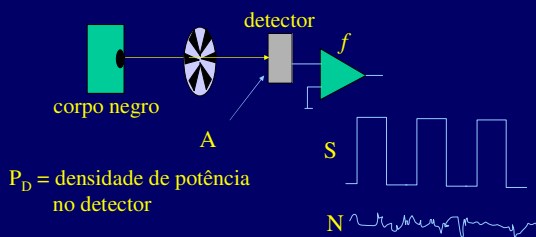
Absorção da radiação (fótons) promove os elétrons não condutores da camada de valência para estados de energia mais altos e condutores.

HgCdTe - utilizado em instrumentos FT - IR

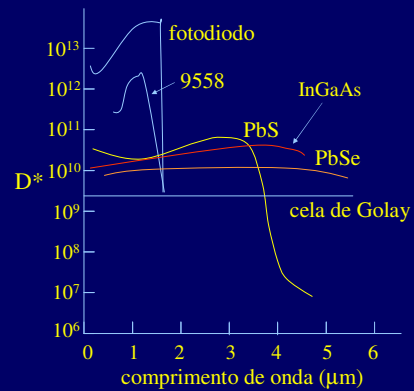
PbS e InGaAs - utilizados em instrumentos NIR

Normalmente são resfriados para melhorar sua detectividade (D*).

$$\text{Detectividade} = D^* = \frac{S/N}{P_D} \left(\frac{f}{A} \right)^{1/2}$$



Detectividade = 1 cm² de área
 1 Hz (largura de banda)



Infravermelho Próximo

2500	C - H	Combinação de Vibrações
2200	O - H N - H	Combinação de Vibrações
1800	C - H	Primeiro Sobretom
1600	N - H O - H	Primeiro Sobretom
1420	C - H	Sobretom de Combinações
1300	C - H	Segundo Sobretom
1100	C - H	Segundo Sobretom
900	N - H C - H	Terceiro Sobretom
800		

Comprimento de Onda, nm

Fatores que afetam os espectros NIR

1. Efeito primário : Grupos funcionais
2. Efeitos secundários:
 - 2.1. Nível atômico
 - 2.2. Nível microscópico
 - 2.3. Nível macroscópico

Fatores Químicos que afetam os espectros vibracionais

1. Posição da banda

- Constante de força da ligação e Massas dos átomos envolvidos

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

2. Intensidade da banda

- Alteração do momento de dipolo que acompanha a vibração.

3. Simetria

- a simetria determina se a banda é ativa ou não.
- influencia a probabilidade de se observar combinações e ressonância entre os modos vibracionais.

Portanto: qualquer fator que afete a massa atômica, a força da ligação, o momento de dipolo ou a simetria pode potencialmente afetar o espectro NIR de um material

Efeito Primário: grupo funcional

- efeito mais relevante
- atributos que mais afetam a posição e intensidades: massa atômica
força da ligação
anarmonicidade

Ex: Frequências para sobretons de C-O para o grupo carbonila (C=O) são maiores do que para carboxilato (COO-) porque a ligação C-O é mais forte no grupo carbonila

Efeito Primário: grupo funcional

Ex: as bandas de primeiro sobreton de estiramento C-H ocorrem usualmente em frequências mais altas do que para N-H devido ao fato de que a massa do C é menor que a do N.

Intensidade: função da anarmonicidade, momento de dipolo e simetria

Ex: sobretons de estiramentos assimétricos de CH₂ são mais anarmônicos que os estiramentos simétricos deste grupo. Os primeiros são mais intensos.

Efeitos Secundários: nível atômico

Efeito da vizinhança do grupo funcional

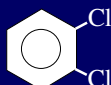
Este efeito é significativo quando a vizinhança do grupo apresenta característica de forte doador ou receptor de elétrons.

Estas características afetam a força da ligação e o momento de dipolo do grupo de interesse

Ex:



benzeno



o-diclorobenzeno

Efeitos Secundários: nível atômico

Ex: a presença de átomos de cloro ligados a um anel aromático (como no *o*-diclorobenzeno) causa alterações apreciáveis no espectro NIR quando comparado com o espectro do benzeno.

A ligação C-Cl não é ativa no NIR pois sua massa reduzida é muito alta.

As alterações provêm, então do caráter receptor de elétrons do Cl que altera a distribuição da densidade eletrônica do anel aromático. Esta mudança altera a força das ligações C - H e C - C, alterando as posições da banda de sobretons e combinações.

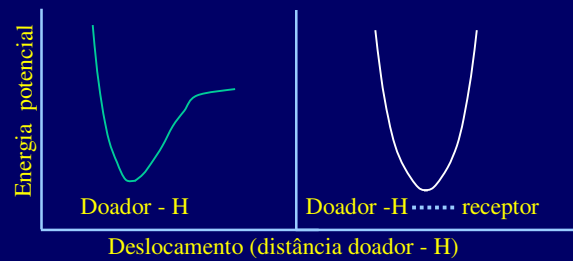
Efeitos Secundários: nível atômico

Ligações de hidrogênio:

A adição de um átomo receptor de hidrogênio (OH, NH, C-O-C, C=O) a um grupo OH, torna a vibração O-H mais harmônica, assim a intensidade de seus sobret tons de estiramento é reduzida.



Efeito da formação de ligação de hidrogênio



A formação de ligação de hidrogênio torna a ligação menos anarmônica ou mais harmônica

A ligação de hidrogênio:

1. Diminui a força da ligação doador-H e a força das ligações envolvendo o átomo receptor pode também ser diminuída.
2. Uma nova ligação de hidrogênio é formada entre o hidrogênio e o átomo receptor.
3. O estiramento da ligação doador-H torna-se menos anarmônica.

Efeitos Secundários: nível microscópico

O efeito microscópico mais comum que afeta os espectros NIR diz respeito à cristalinidade de um material

Cristalinidade se refere a ordem das moléculas em uma grande extensão do material.

Um sólido pode ter caráter totalmente cristalino ou totalmente amorfo.

Outro efeito: separação de fases - segregação de espécies em domínios microscópicos de acordo com seu potencial de interação.

Efeitos Secundários: nível macroscópico

1. Temperatura
Mais relevante - mudanças de configuração das moléculas correspondentes a diferentes energias (temperaturas).
2. Efeitos mecânicos
Aplicação de tensão em filmes poliméricos pode levar a alterações da distribuição dos estados conformacionais das moléculas do polímero.

Medidas espectroscópicas na região NIR

MIR - 4.000 - 400 cm⁻¹

Transições Fundamentais

Todos os grupos funcionais são detectáveis

NIR - 10.000 - 4.000 cm⁻¹
1.000 - 2.500 nm

Sobretons / Combinações

Primariamente: C-H, O-H, N-H, C=O

Comparação de Espectros NIR e MIR

	MIR	NIR
	Vibrações fundamentais	Sobretons e Combinações
Qualitativa	Excelente(estrutura)	Ruim(identidade)
Quantitativa	Excelente	Excelente
Intensidade	Alta	Baixa
Espessura da amostra	Muito pequena	Grande
Materias	KBr/NaCl	Quartzo/vidro
S/R	< 10 ⁴	>>10 ⁴
Refletância	Satisfatória	Excelente

Espectros NIR contêm também informações sobre:

1. Temperatura
2. Interações inter e intramolecular
3. Pré-tratamento mecânico e térmico
4. Concentração iônica das soluções
5. Viscosidade / Massa molar de polímeros
6. Densidade
7. Tamanho de partículas / diâmetro de fibras

Vantagens da Espectroscopia NIR na Monitoração de Reações e Controle de Processo

1. Informação Específica
2. Faixa ampla de espessura da amostra
3. Sensoramento remoto com uso de fibras ópticas de quartzo (até 100m)
4. Monocromadores e detectores rápidos
5. Capacidade de multiplexação

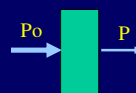
Formas de Medidas em NIR

A informação (espectro) de uma amostra na região do Infravermelho Próximo pode ser obtida através de diversas formas. Quatro delas são comumente empregadas:

1. Transmitância / Absorbância
2. Transflectância
3. Refletância
4. Interatância

Transmitância e Absorbância

Soluções ou líquidos límpidos

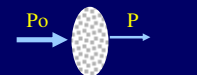


$$T = \frac{P}{P_0} \times 100$$

$$A = -\log T$$

$$A = \epsilon b c$$

Sólidos / Suspensões



$$b = ???$$

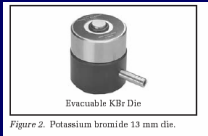


Figure 2. Potassium bromide 33 mm dia.

sólidos:
nujol
KBr

Transmitância/Absorbância FT-IR

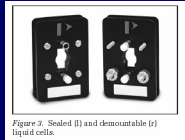
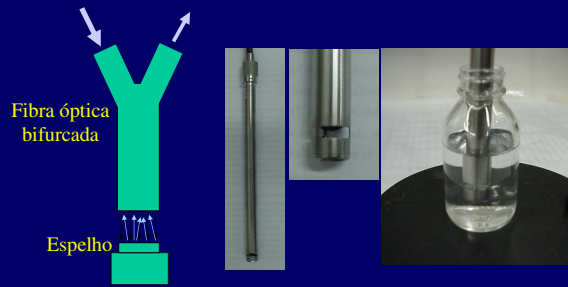


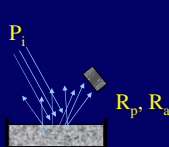
Figure 3. Sealed (f) and demountable (g) liquid cells.

líquidos

Transflectância



Refletância (difusa)



$$R = \frac{R_a}{R_p}$$

$$A = \text{LOG} \frac{1}{R}$$

Kubelka-Munk (linearização efetiva)

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} = f(R)$$

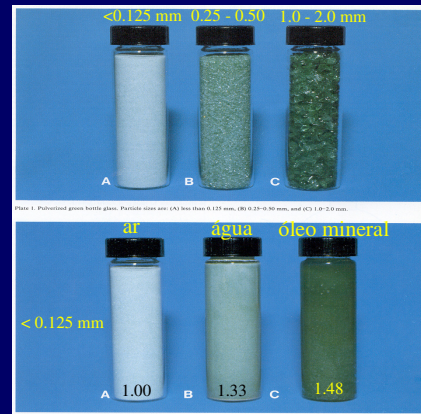
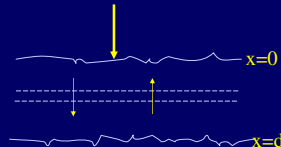


Figure 1. Polystyrene green bottle glass. Particle sizes are: (A) less than 0.125 mm, (B) 0.25-0.50 mm, and (C) 1.0-2.0 mm.

Figure 2. All three containers have polystyrene glass with particles measuring less than 0.125 mm. Media surrounding the particles are: (A) air, n = 1.0; (B) water, n = 1.33; and (C) mineral oil, n = 1.48.

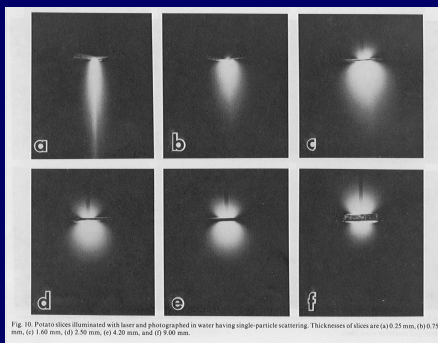


Fig. 10. Potassium bromide illuminated with laser and photographed in water having single-particle scattering. Thicknesses of slices are (a) 0.25 mm, (b) 0.75 mm, (c) 1.60 mm, (d) 2.50 mm, (e) 4.20 mm, and (f) 9.00 mm.

Espessuras: 0,25 - 0,75 - 1,60 - 2,50 - 4,20 e 9,00 mm

Refletância (difusa)

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} = f(R)$$

K - Absorção

$$R = \frac{R_a}{R_p}$$

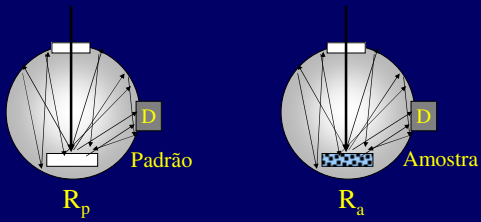
S - Espalhamento

(reflexão, refração, difração aleatória na superfície das partículas)

Rp deve ser igual a 100% para toda a faixa de comprimento de onda

MgO, BaSO4, NaF Spectralon (teflon)

Refletância (difusa)

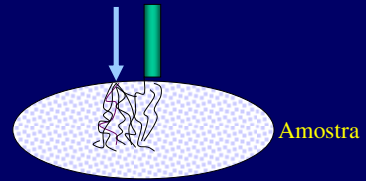


$$R = \frac{R_a}{R_p}$$

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Linear com a concentração ou propriedade

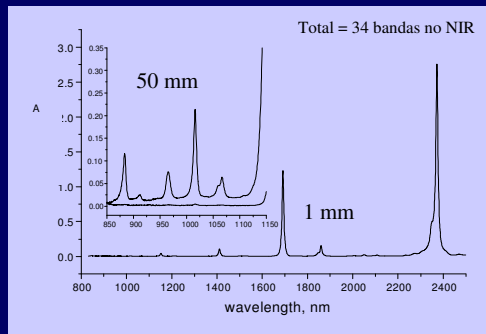
Interatância



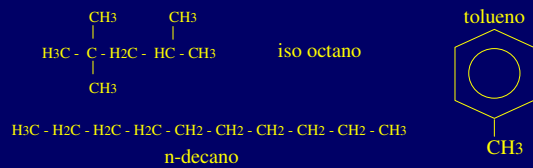
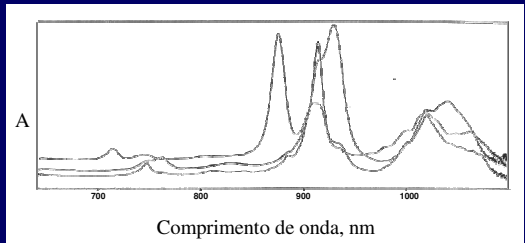
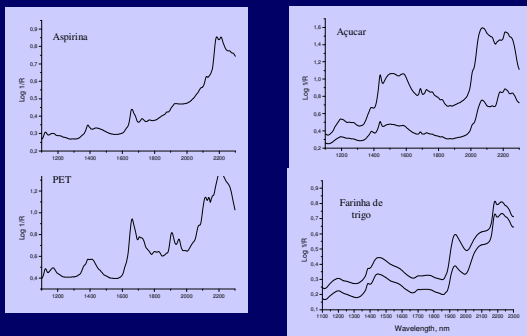
Maior interação com os componentes da amostra (maior informação)

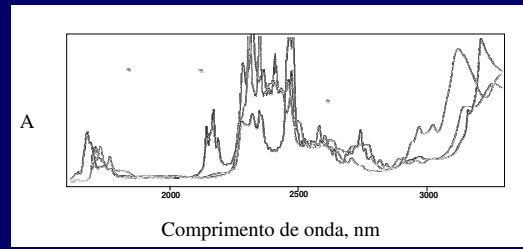
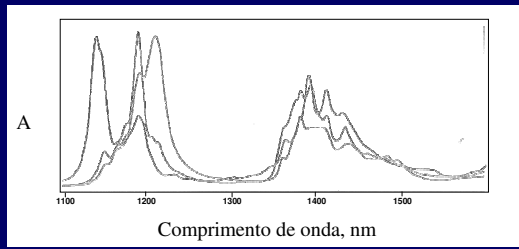
Exemplos de Espectros NIR Informação Qualitativa

Espectro de absorção do clorofórmio (CHCl₃)



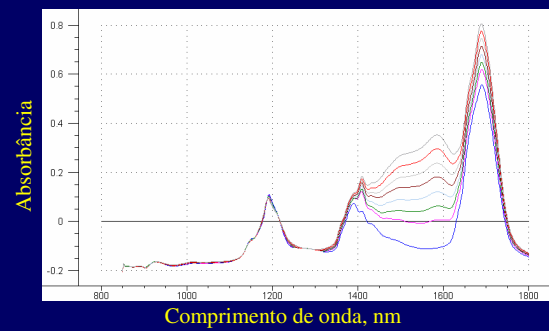
Exemplos de espectros de reflectância



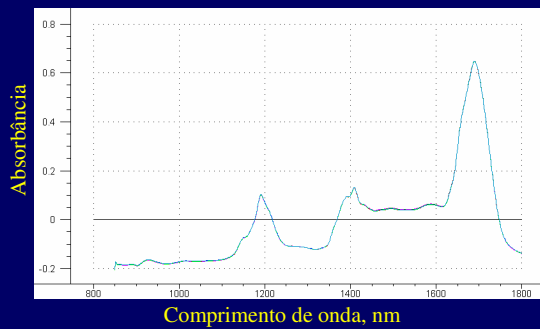


Exemplos de Espectros NIR
Informação Quantitativa

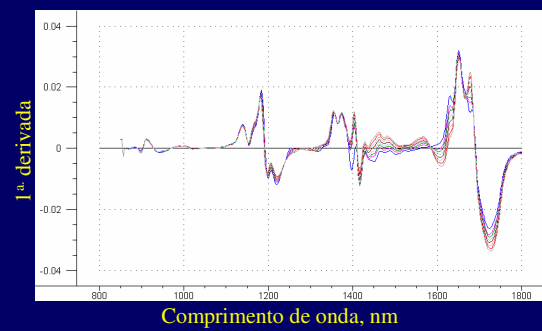
Amostras de gasolinas contendo etanol (0 - 40%)
Espectros de absorvância



10 espectros de absorvância para amostras de
gasolina contendo 15% de etanol



Amostras de gasolinas contendo etanol (0 - 40%)
1ª derivadas dos espectros de absorvância



Alguns Aspectos Práticos

Fontes de erros mais comuns nas medidas espectrais

Desempenho insuficiente do instrumento

Realizar testes de performance (repetibilidade e precisão em λ).
Verificar se possíveis alterações na performance afeta a análise.

Medidas fora da faixa linear

Determinar a faixa linear de resposta do instrumento.
Escolher caminho óptico de forma a manter as medidas nesta faixa.

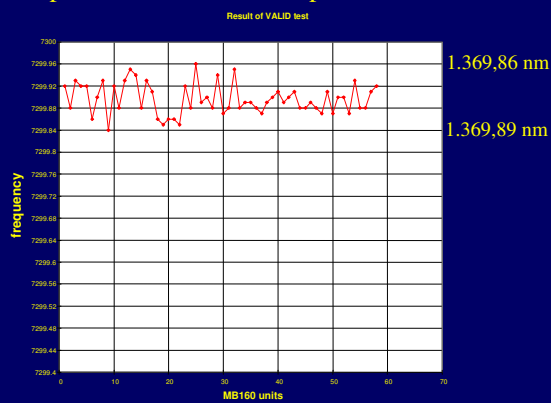
Apresentação não reprodutível da amostra ao instrumento

Melhorar a apresentação da amostra
Verificar a existência de melhores formas de apresentar a amostra

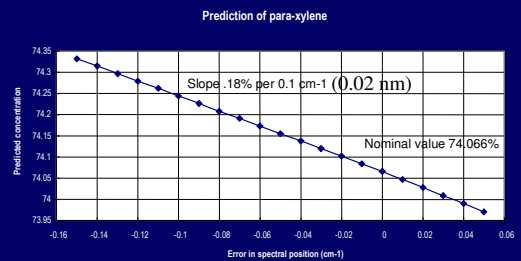
Contaminação dos componentes ópticos

Verificar as janelas e/ou sondas e limpá-las se necessário

Reprodutibilidade no Comprimento de Onda



Efeito do Desvio do Comprimento de Onda



Fontes de erros mais comuns na amostragem

Amostras não homogêneas

Melhorar mistura. Média de replicatas de sólidos.
Girar recipientes. Medir várias alíquotas de grandes volumes.

Varição física em amostras sólidas

Melhorar mistura durante preparação.
Pulverizar amostras 40 μm para NIR, 2 μm para MID.
Girar ou média de pelo menos 5 medidas.

Fontes de erros mais comuns na amostragem

Varição química da amostra com o tempo

Congelar amostras.
Realizar medidas imediatamente após a coleta.
Identificar a cinética da alteração. Evitar regiões nas quais o espectro se altera rapidamente.

Bolhas em amostras líquidas

Verificar a pressão para a manutenção de uma única fase.
Verificar o desenho da cela para introdução da amostra.

Fontes de erros mais comuns na calibração

Insensibilidade espectroscópica ao componente / propriedade modelada
Tentar outra região espectral

Amostragem inadequada da população no grupo de calibração
Rever os critérios para composição do grupo.
Selecionar amostras para o grupo de calibração.

Outlier presente no grupo de calibração
Empregar as técnicas de detecção de outlier.
Eliminá-los ou incluir amostras adicionais.
Eliminar outlier de referência ou determiná-los novamente.

Erros nos dados de referência
Analisar amostras em replicata para avaliar a precisão.
Corrigir erros de procedimento, melhorar procedimento analítico.
Verificar reagentes e equipamento.

Fontes de erros mais comuns na calibração

Não linearidade devido a Lei de Beer
Desenvolver mais de uma calibração para regiões de concentração menores.

Não linearidade do instrumento
Verificar a faixa dinâmica do instrumento.
Tentar menores caminhos ópticos.

Sensibilidade ao drift de linha base
Pré-processar dados para minimizar os efeitos de linha base

Erro de transcrição de resultados
Avaliação por duas pessoas ou verificação por três vezes por uma pessoa

Erros na Análise

Modelo inadequado
Validar o modelo de calibração com conjunto representativo de validação.

Performance inadequada do instrumento
Verificar a performance do instrumento conforme recomendado.

Transferência inadequada da calibração
Validar a transferência e os procedimentos de padronização do instrumento.

Amostra fora da faixa do modelo
Utilizar estatística de identificação de "outliers" para testar se a amostra é uma interpolação do modelo.

Técnicas Quimiométricas Aplicadas à Espectroscopia NIR

Práticas Padrão para Análise Multivariada por Espectrometria no Infravermelho (e NIR)
ASTM - E 1655-05

Gerar informação

NIR

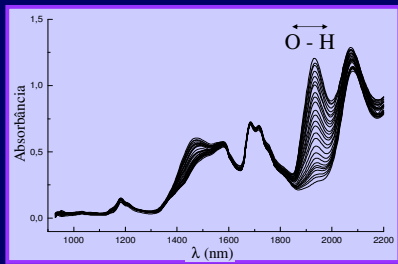


QUIMIOMETRIA

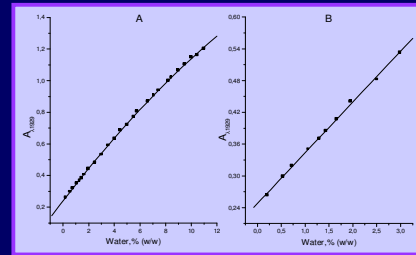
Extrair e empregar a informação

Aplicações

Determinação de água em etanol



Calibração Univariada



Indústria Farmacêutica

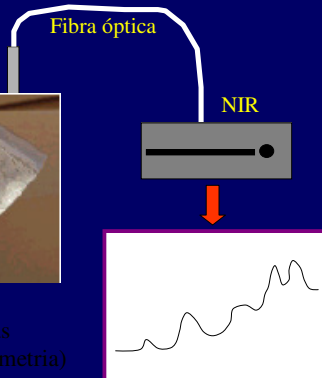
NIR na indústria farmacêutica



Excipientes e Princípios Ativos



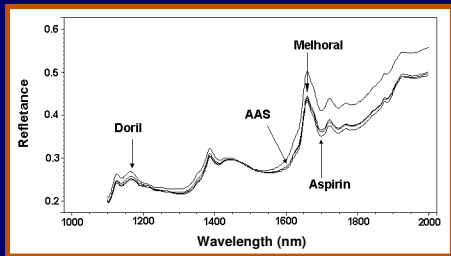
Propriedades químicas e físicas (p.e. granulometria)



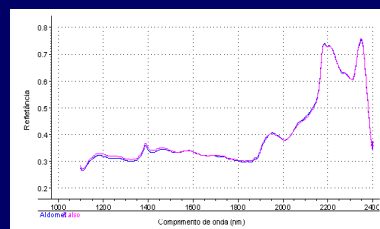
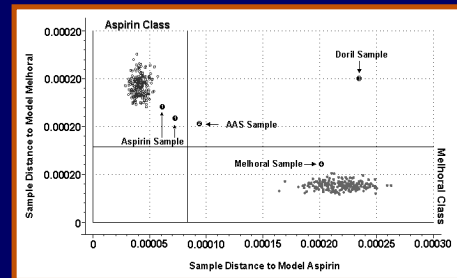
Medidas de medicamentos sólidos (pastas) Refletância



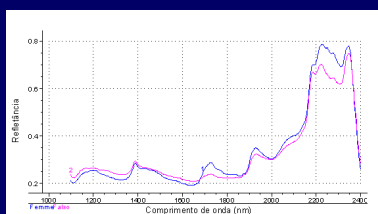
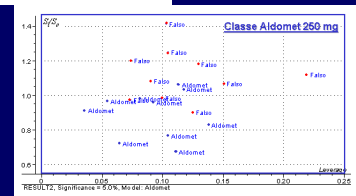
Drogas contendo Ácido Acetilsalicílico (500 mg)



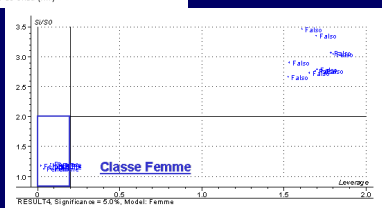
Classificação de comprimidos contendo AAS (500 mg)



ALDOMET



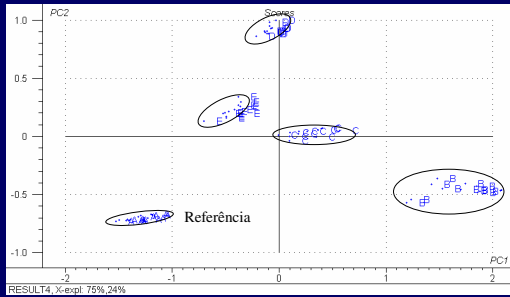
FEMME



Vrendenbregt, Blok-Tip, Hoogerbrugge, Barends and Kaste Screening Suspected Counterfeit Viagra and Imitations of Viagra with Near Infrared Spectroscopy, J. Pharm. Biom. Anal., 2005, xx, xxx. (in press)

NIR consegue prever a ausência do citrato de sildenafil em 98% das amostras.

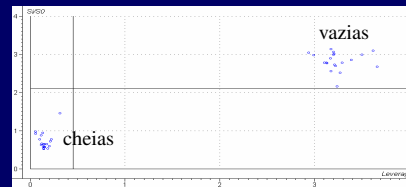
Pantelmin e seus Genéricos (comprimidos)



Identificação de falhas na fabricação de medicamentos



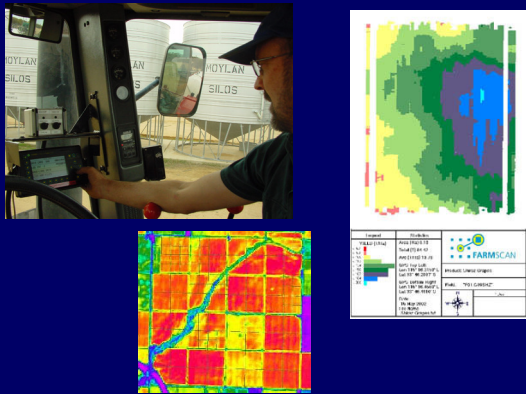
SIMCA



Agricultura / Alimentos



1. Agricultura de Precisão



2. Identificação de Soja Geneticamente Modificada



Roussel, S. A., Hardy, C.L., Hurburgh Jr., C.R. and Rippe, G.R., *Appl. Spectrosc.*, 55, 1425-1430, 2002

- Medidas de transmitância na região entre 850 - 1030 nm.
- 8000 amostras de grãos de soja RR (Roundup Ready) e não-modificada.
- Locally Weighed Regression obteve 93% de exatidão na distinção da soja RR da não- modificada.

Concentração de DNA = partes por trilhão



Alterações estruturais significativas (fibra, celulose)

Leite

Laporte and Paquin, Near Infrared Analysis of Fat Protein and Casein in Cow's Milk, J. Agric. Food Chem., 1999, 47, 2600-2605.

1100 – 2500 nm – amostras não-homogeneizadas e pasteurizadas.

Calibração global (96) x Não-homogêneas (76)

Modelo global apresentou melhor desempenho.
0,07% - gordura* 0,06% - proteína crua e caseína
0,05% proteína verdadeira

* Melhor resultado para amostras homogeneizadas

Carne

González-Martin, et ali, On-line, Non-destructive Determination of Proteins and Infiltrated Fat in Iberian Pork Loin by Near Infrared Spectroscopy with a Remote Reflectance Fibre Optic Probe. Anal. Chim. Acta, 2002, 453, 281-288.

Gordura infiltrada: 3 – 19% Proteína: 21 – 31%

Carne moída: RMSEP 0,53% (gordura) e 0,44% (proteína)

Carne intacta: RMSEP 0,74% (gordura) e 0,81% (proteína)

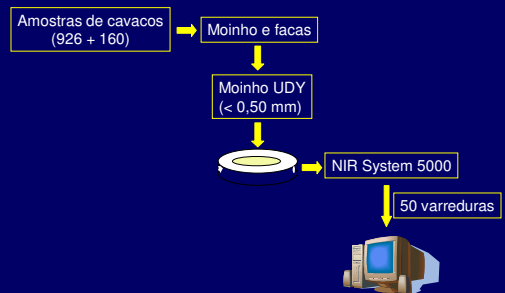
Caracterização de Madeira de Eucalipto na Indústria de Celulose



Qualidade da Madeira

- Homogeneização da matéria prima
- Programas de Seleção Genética
- Controle de Processo

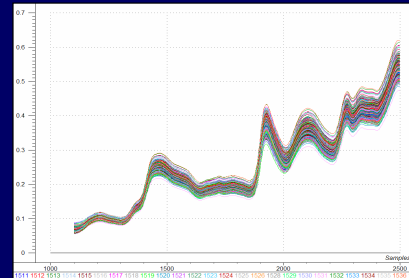
Tratamento das Amostras e Medidas Espectrais



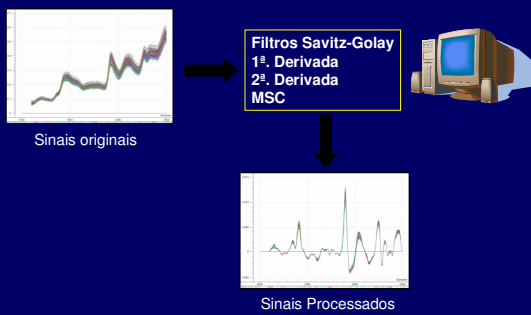
Resultados médios e desvios padrão (dp) para determinações interlaboratoriais de três amostras de madeira de eucalipto.

Parâmetros	Amostra	Lab. I	dp n=6	Lab. II	dp n=6	Lab. III	dp	Reprodutibilidade (referência)
Lignina Total (%)	1	31,9	0,21	30,4	0,27	35,2	—	0,9
	2	30,1	0,94	26,9	0,35	27,9	—	
	3	31,9	0,21	29,3	0,27	33,2	—	
Extrativos Alcool/Tolueno (%)	1	2,32	0,24	2,37	0,12	1,80	—	0,3 (estimada)
	2	1,51	0,65	1,25	0,09	0,90	—	
	3	0,54	0,16	1,00	0,06	1,00	—	
Densidade Básica (kg.m ⁻³)	1	657	17	638	8	648	—	6 (repetibilidade)
	2	428	13	406	13	454	—	
	3	517	8	492	7	528	—	

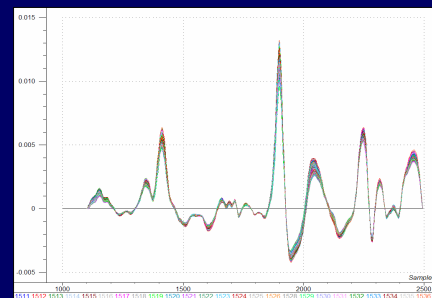
Espectros de reflectância obtidos para as 926 amostras de madeira que constituem o conjunto de calibração



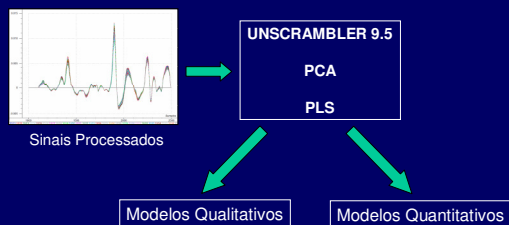
Pré-Processamento e Modelagem UNSCRAMBLER – 9.5



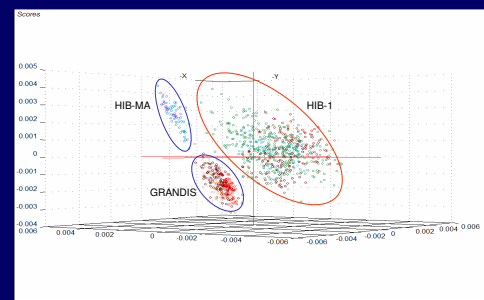
Primeira derivada dos espectros de reflectância das 926 amostras de madeira empregadas na elaboração dos modelos.



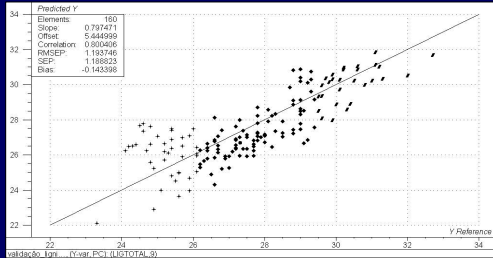
Análise e Calibração Multivariadas



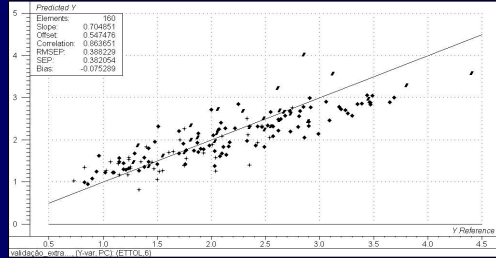
Resultado da análise de componentes principais (PCA) do conjunto de espectros originais de calibração (PC_{1,3} – 97% da Variância)



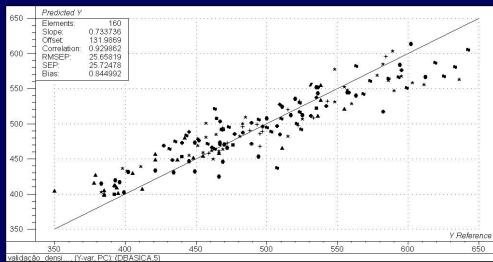
Resultados da validação externa para o modelo PLS construído para lignina empregando toda a faixa espectral (1100 – 2500 nm)



Resultados da validação externa para o modelo PLS para extrativos empregando toda a faixa espectral (1100 – 2500 nm)



Resultados da validação externa para o modelo PLS para densidade básica empregando as variáveis espectrais após remoção das faixas espectrais relacionadas à contribuição da água.



13 → 5 Variáveis Latentes

Resultados da validação interna e externa dos modelos elaborados

Parâmetro	R.E.	V.L.	Validação interna		Validação externa		
			RMSEP	r	Bias	SEP	r
Lignina total, %	Total	9	1,15	0,762	-0,14	1,18	0,800
Extrativos em Etanol/tolueno, %	Total	6	0,38	0,904	-0,08	0,38	0,864
Densidade Básica, kg m ⁻³	Parcial	5	30	0,890	0,84	26	0,930

R.E.= região espectral: Total (1100 – 2500 nm); Parcial (excluindo as absorções da água: 1380 – 1600 e 1850 – 2100 nm); V.L.= número de variáveis latentes; RMSEP= Erro padrão médio obtido através de validação cruzada; SEP= Erro padrão médio obtido no processo de validação externa

DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES DA CELULOSE EMPREGANDO ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO DA MADEIRA DE EUCALIPTO



Justificativa

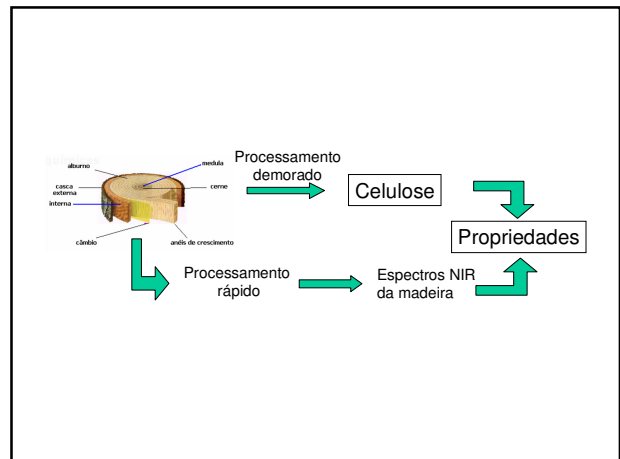
Testes de qualidade de polpa são demorados e somente revelam os resultados ao final do processamento de uma determinada madeira.

Seria desejável abreviar o tempo gasto na obtenção das propriedades que determinam a qualidade da polpa.

Seria relevante poder prever a qualidade da polpa dispondo-se somente de dados referentes à madeira que a irá produzir.

Objetivo

Desenvolver métodos analíticos baseados em espectros de refletância no infravermelho próximo (NIR) da madeira de eucalipto e calibração multivariada para determinar as propriedades da celulose de eucalipto.

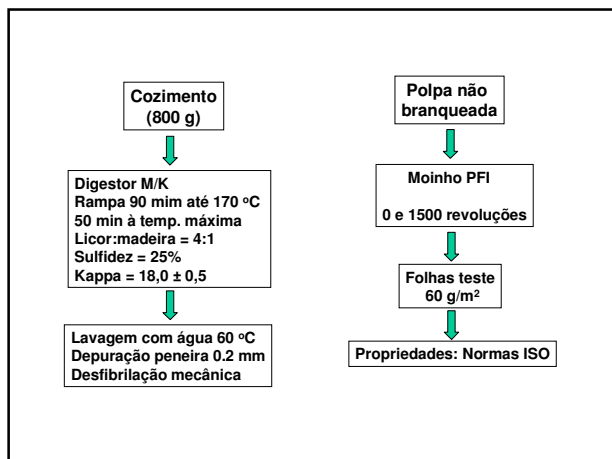
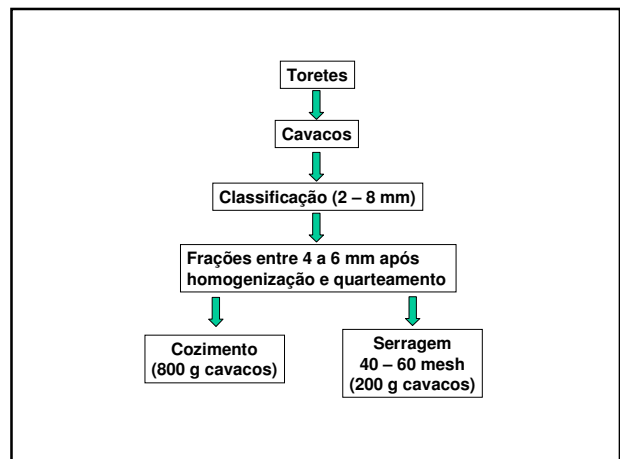


Parte Experimental

Amostras:

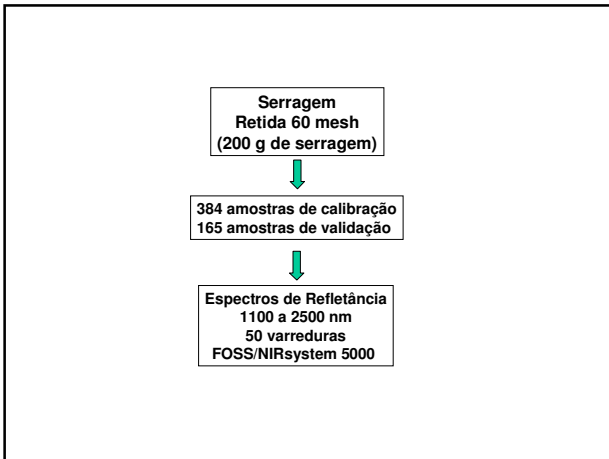
Clones híbridos de *Eucalyptus grandis* com *Eucalyptus urophylla* com 7 anos de idade, provenientes de plantios comerciais da unidade da Suzano-Mucuri.

Descascadas e cortadas em toretes de 3 metros.



Propriedades:

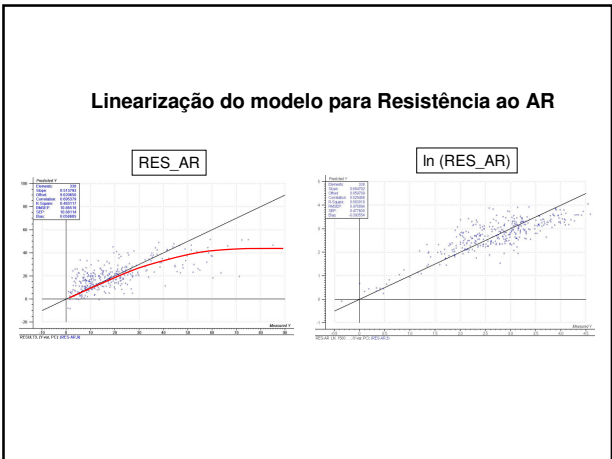
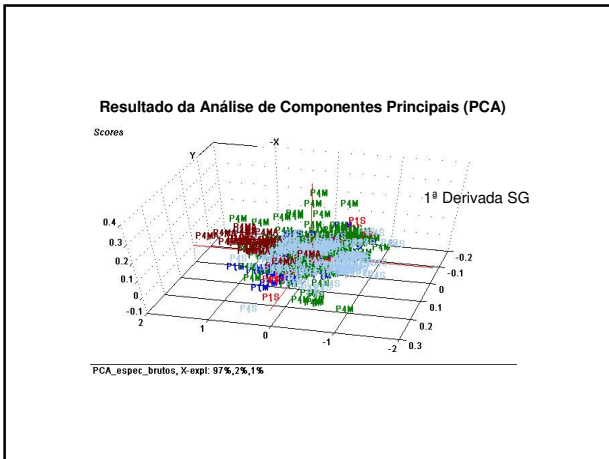
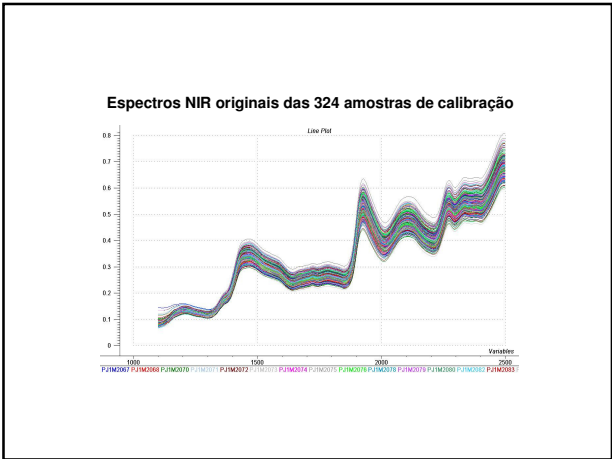
Índice de Rasgo (RASGO)
Volume Específico (BULK)
Elongamento (ELONGTO)
Índice de Tração (TRAÇÃO)
Resistência ao Ar (RES-AR)



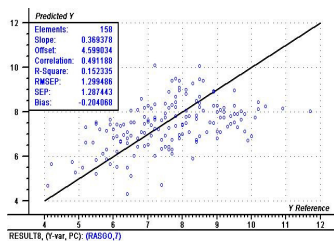
Tratamento de dados:
 Unscrambler 9.7 (CAMO)
 Dados centrados na média
 SNV ou 1ª. Derivada Savitz-Galay (9 pontos, 2º grau)

Modelos:
 PLS1
 Validação interna (cruzada 20 segmentos)
 Eliminação de amostras anômalas
 Seleção de variáveis – Teste de Martens - RMSECV
 Validação externa (165 amostras) – RMSEP
 ASTM E 1665-05

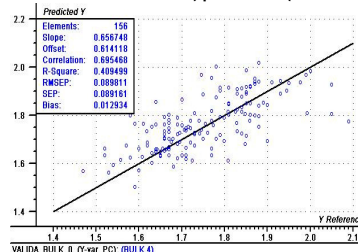
Resultados



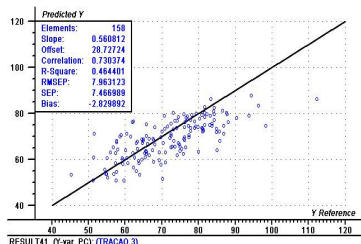
Resultados comparativos da validação externa (método de referência x modelo PLS-NIR) para RASGO (não refinada)



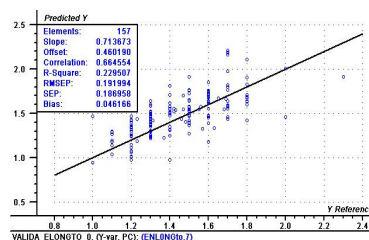
Resultados comparativos da validação externa (método de referência x modelo PLS-NIR) para BULK (não refinada)



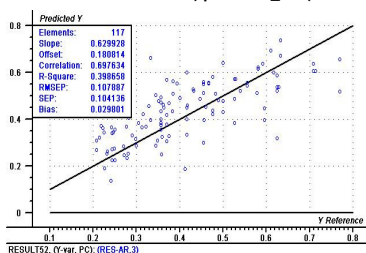
Resultados comparativos da validação externa (método de referência x modelo PLS-NIR) para TRAÇÃO (não refinada)



Resultados comparativos da validação externa (método de referência x modelo PLS-NIR) para ELONGAMENTO (não refinada)



Resultados comparativos da validação externa (método de referência x modelo PLS-NIR) para RES_AR (não refinada)



Resultados comparativos do desempenho obtido por validação externa dos modelos PLS construídos para previsão das propriedades da celulose *sem refino*, empregando-se espectros NIR de madeira.

PROPRIEDADE (unidades)	VARIÁVEIS LATENTES	RMSEP NIR (RMSECv)	VIÉS (SIGNIFICATIVO?) ^a	REPE ISO	REPRO ISO	REPE LAB
RASGO, Nm ² /kg	7	1,3 (0,9)	- 0,20 (nô, t = 1,9)	0,26	1,4	0,3
BULK, cm ³ /g	4	0,090 (0,065)	0,013 (nô, t = 1,8)	0,07	-	0,07
TRAÇÃO, N.m/g	3	8,0 (5,4)	-2,8 (sim, t = 4,8)	2,7	8,4	1,5
ELONGTO, %	7	0,19 (0,19)	0,046 (sim, t = 3,1)	0,098	0,45	0,11
RES-AR, s/100mL	5	2,9 (1,7)	-0,87 (sim, t = 3,6)	0,22	-	0,08

a) Resultado para o modelo global (toda a faixa) construído com as variáveis transformadas por LN(RES-AR).
b) |t| crítico = 2,0

Resultados comparativos do desempenho obtido por validação externa dos modelos PLS construídos para previsão das propriedades da celulose refinada a 1500 revoluções PFI, empregando-se espectros NIR de madeira.

PROPRIEDADE (unidades)	VARIÁVEIS LATENTES	RMSEP NIR (RMSECV)	VIÉS (SIGNIFICATIVO) ^c	REPE ISO	REPRO ISO	REPE LAB
RASGO, Nm ² /kg	11	1,2 (0,9)	-0,14 (não, t = 1,5)	0,32	1,8	0,4
BULK, cm ³ /g	4	0,073 (0,065)	0,033 (sim, t = 6,2)	0,05	-	0,02
TRAÇÃO, N,m/g	3	7,9 (7,0)	-2,9 (não, t = 2,0)	3,9	12,5	6,4
ELONGTO, %	4	0,19 (0,19)	-0,008 (não, t = 0,49)	0,18	0,87	0,28
RES-AR, s/100mL	3 ^a 4 ^b	21 (12) 4,9 (3,9)	-7,9 (sim, t = 5,2) -2,5 (sim, t = 5,5)	1,0	-	6,4

a) Resultado para o modelo global construído com as variáveis transformadas por LN(PRES-AR).
b) Resultado obtido para o modelo local (0,7 – 20 s/100mL) construído com as variáveis transformadas por LN(PRES-AR). As amostras de validação estavam na faixa do modelo.
c) t_{crítico} = 2,0

Conclusões

Espectros NIR de serragens de madeira, obtidos rapidamente, apresentam as informações necessárias à confecção de modelos de regressão PLS capazes de prever diversas propriedades da celulose não branqueada produzida.

Na validação externa os modelos construídos obteve-se valores de RMSEP que se mostram suficientes para prever a qualidade da celulose a partir dos espectros de serragens de madeira.

Conclusões

Os resultados demonstram que, embora o processamento químico e mecânico alterem muitas características das fibras de celulose, o espectro NIR de refletância da madeira mantém as informações necessárias para se determinar as propriedades da celulose.

NIR constitui uma ferramenta extremamente útil no planejamento da produção industrial de polpa e papel e avaliação de programas de melhoria, permitindo, por meio de um método analítico rápido, de uso direto na amostra de madeira de eucalipto minimamente pré-tratada e de baixo custo, prever diversas propriedades relevantes associadas à qualidade da celulose produzida.

FIM