

# *Espectroscopia NIR* *e* *“Chemometrics”* *(Quimiometria)*



*Módulo 1:*  
*Introdução à*  
*Espectroscopia de*  
*Infravermelho*  
*MIR/NIR*



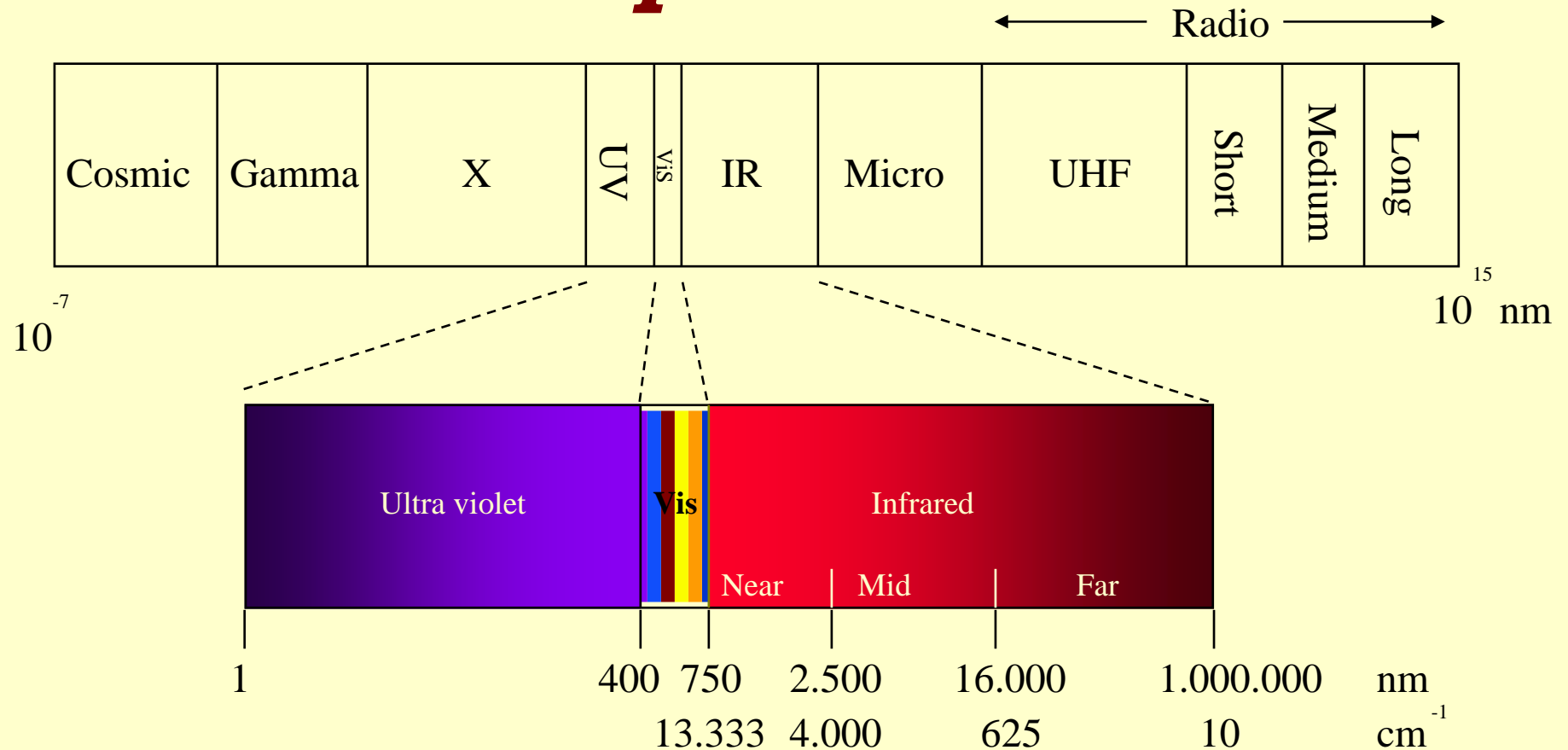
» *O que é Espectroscopia de Infravermelho MIR/NIR?*

» *Histórico de NIR*

» *Princípios de NIR*



# Princípios de NIR





## ***Histórico NIR***

- » 1665 *Espectro (Isaac Newton)*
- » 1900 *1o. Espectrômetro IR*
- » 1930 *Álcool ( $2.7\mu\text{m} = \text{O-H}$ ) (W.W. Coblentz)*
- » 1945 *Borrachas Sintéticas*
- » 1947 *Espectrômetro IR de Duplo Feixe*



# ***Histórico NIR***

- » *NIR era considerado “Terra de Ninguém”*
  - *Baixa resolução*
  - *Bandas sobrepostas*
  - *Baixa sensibilidade*
  
- » *Maior parte das pesquisas em Mid IR*



# ***Histórico NIR***

» 1960's *Espectrômetro NIR + processador:  
Agricultura e Alimentos (Karl Norris)*

» 1970-90's *Aceitação em todas as  
indústrias: Petróleo,  
Farmacêutica, Papel &  
Celulose, Química,  
Polímeros, etc.*



# ***Histórico NIR***

## **Publicações relacionadas a NIR desde 1930**

Ano	Referências
1930-40	3
1940-50	4
1950-60	23
1960-70	152
1970-80	>1000
1980-95	>20000

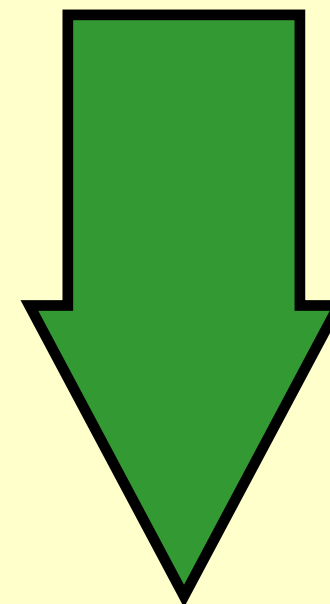


# ***Dispositivos para Escaneamento NIR***



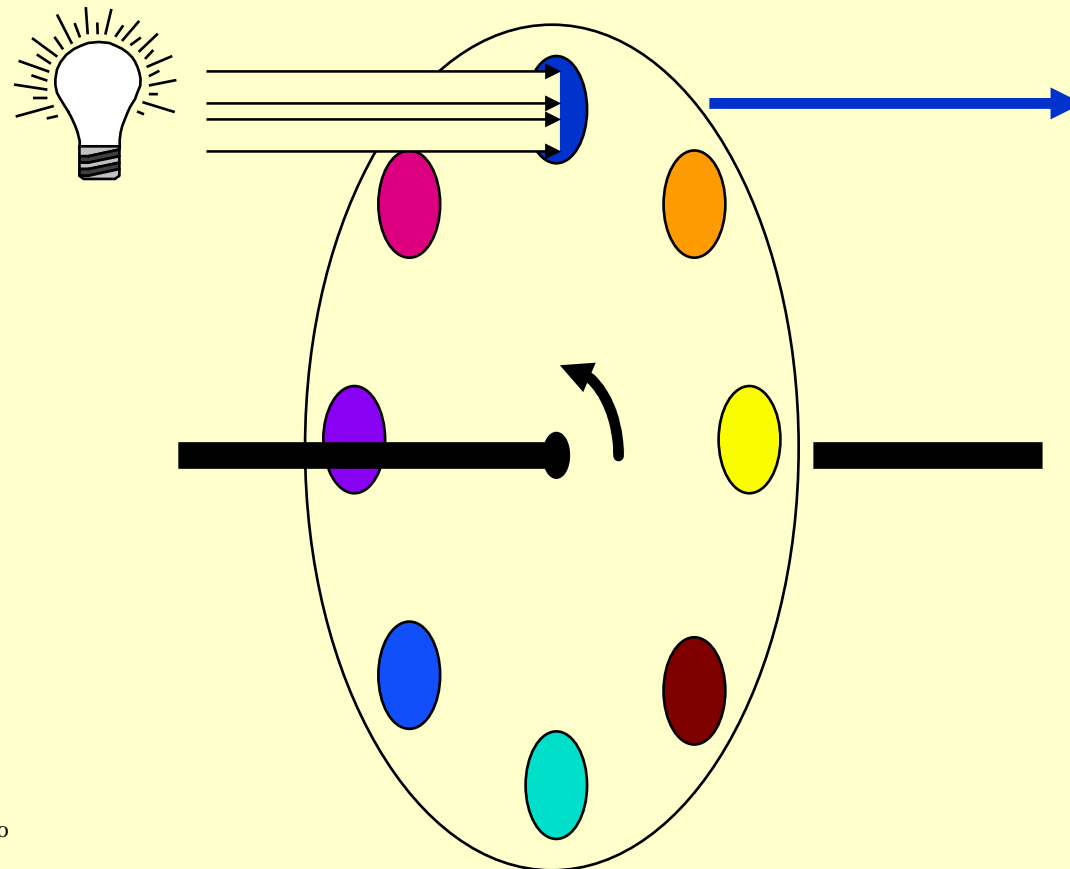
# ***Revisão de Tecnologias NIR***

- » *Muitas tecnologias disponíveis:*
- » *Filtros*
- » *Monocromadores*
- » *FT-NIR*
- » *Diode Array*
- » *AOTF*





# Technology Review *Filtros*



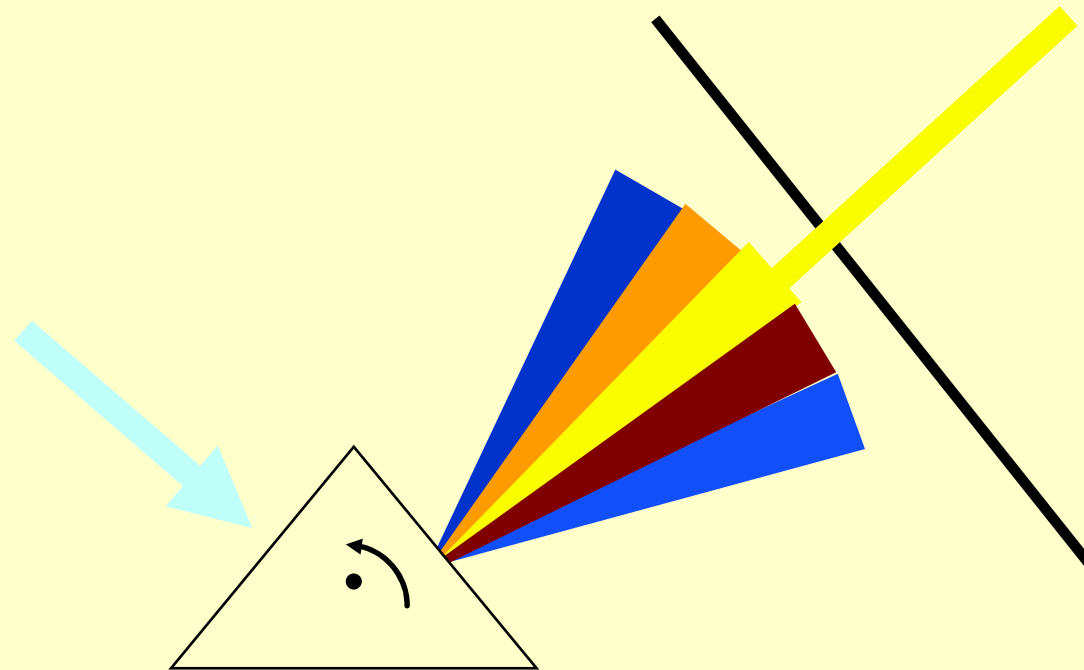


# ***Filtros***

- » *Comprimentos de Onda discretos, até 19 filtros*
- » *Filtros diferentes para Aplicações diferentes*
- » *Sistemas de baixo custo para aplicações relativamente simples*
- » *Problemas de Estabilidade*
- » *Mudanças do ângulo de incidência do feixe incidente*
- » *Não é capaz de modelar mudanças na matriz, modelos não robustos*



# Monocromadores



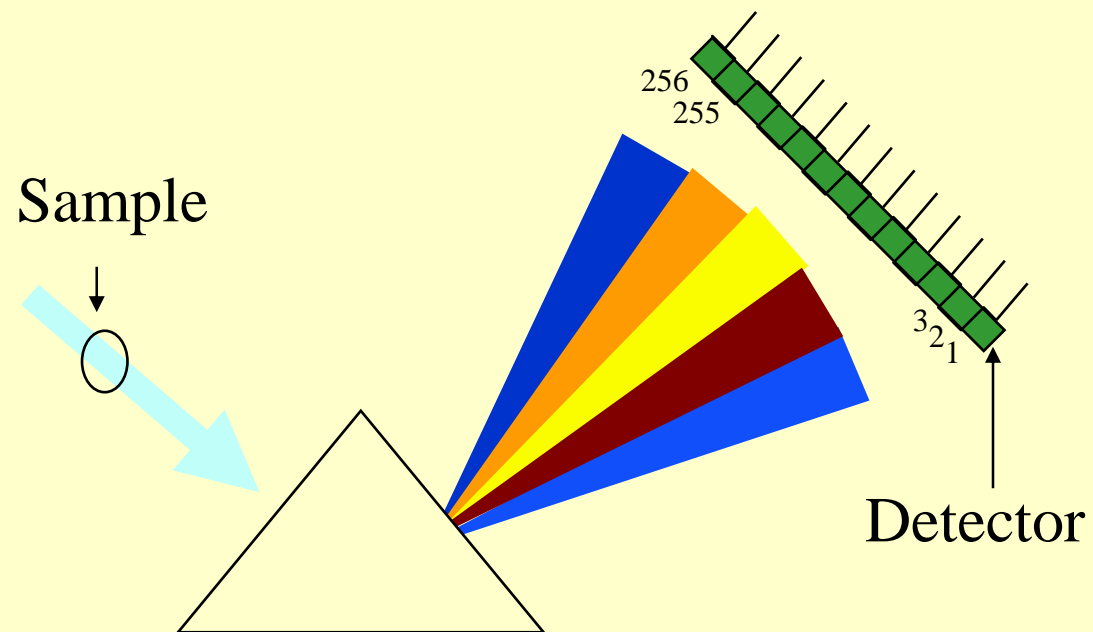


## *Monocromadores*

- » *Espectro contínuo por escaneamento*
- » *Mais informação, melhores modelos*
- » *Lento - mais rápido capaz de 1 scan/seg.*
- » *Muitas partes móveis*
- » *Repetibilidade pode ser problemática*
- » *Vibração??*
- » *Não ideal*



# Diode Array





# ***Diode Array***

- » *Rápidos*
- » *Não apresenta partes móveis*
- » *Resolução limitada, depende da rede de detectores*
- » *Faixa de comprimentos de onda limitada, normalmente até 1750nm*
- » *Melhor, mas ainda não ideal*



# ***Princípio de Medição AOTF***





# **AOTF**

- » *Extremamente rápido, até 16000 comprimentos de onda por segundo*
- » *Excelente repetibilidade*
- » *Alta Relação Sinal - Ruído*
- » *Boa resolução*
- » *Estado sólido, sem partes móveis*
- » **AOTF é ideal para NIR**

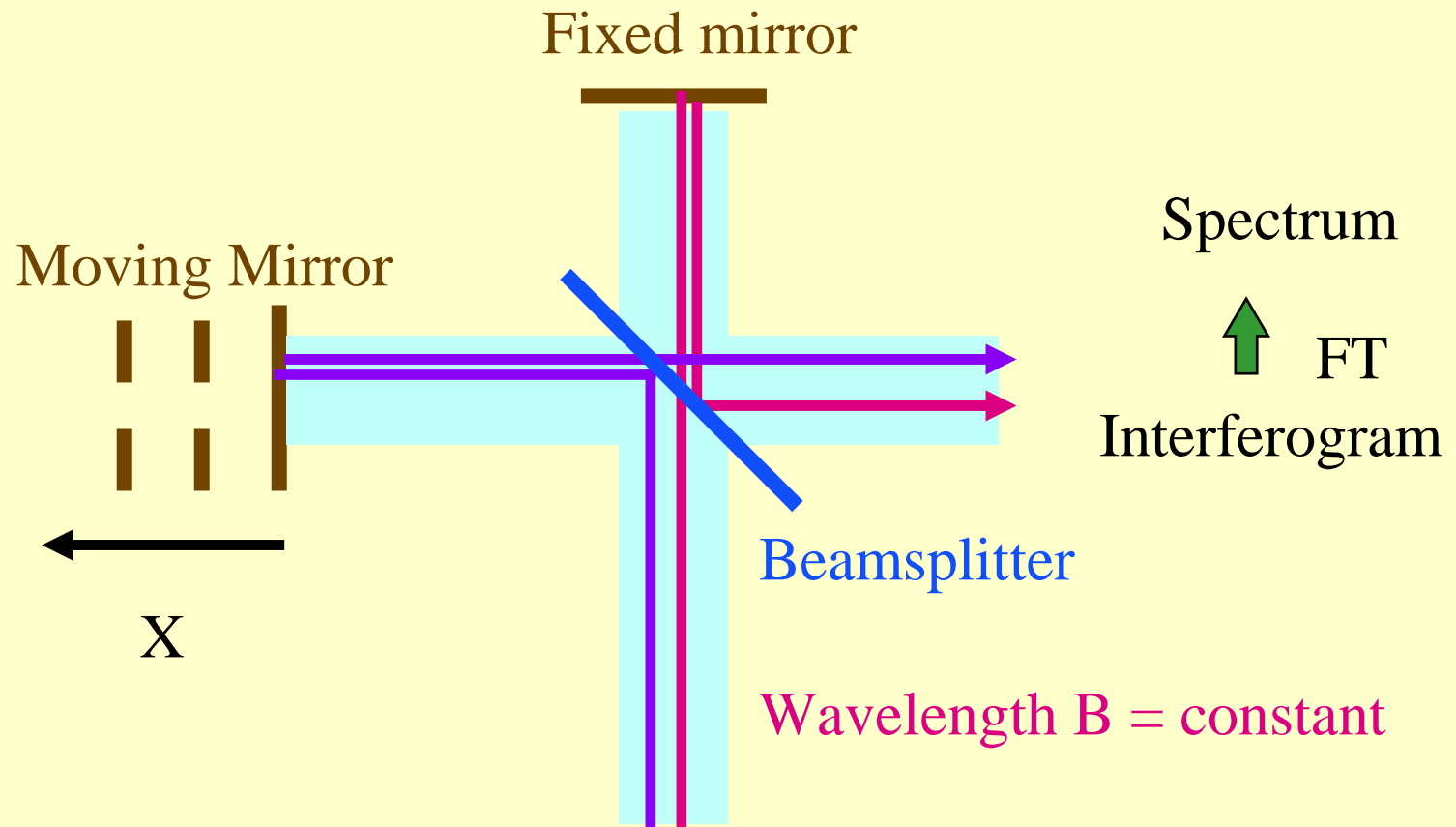


# ***FTNIR***

- » *Rápidos*
- » *Boa repetibilidade de comprimentos de onda, laser HeNe interno*



# ***FTNIR***





# ***Princípios de NIR***

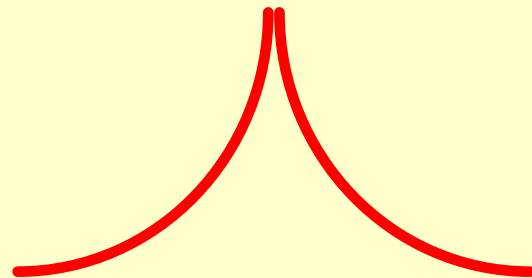
» *Absorções Fundamentais*

» *Sobretons* Carbonila

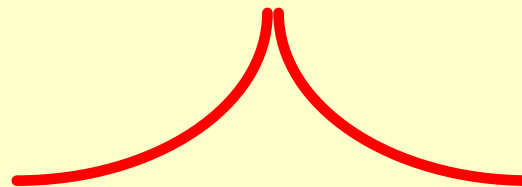
Fundamental	5714 nm
Sobretom	3000 nm (1)
	2100 nm (2)
	1600 nm (3)
	1370 nm (4)



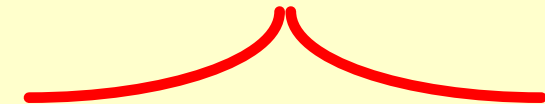
# Ligação C-H



**Fundamental**  
**IR - 3440 nm**  
**50 microns**

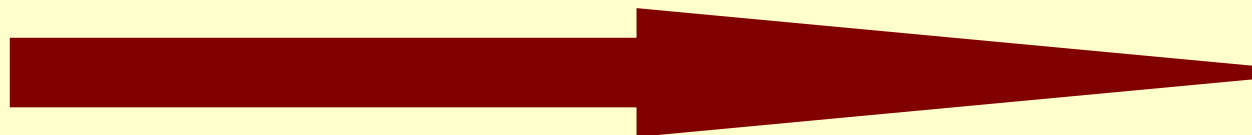


**1o. Sobretom**  
**NIR - 1720 nm**  
**3 mm - 10 vezes**  
**menos intenso**



**2o. Sobretom**  
**NIR - 1140 nm**  
**10 mm -10 vezes**  
**menos intenso**

**MID**



**NIR**



# ***Espectroscopia NIR***

- » *Luz absorvida por ligações moleculares*
- » *Energia absorvida causa diferentes estados de vibração*
- » *Freqüências/ Comprimentos de Onda Fundamentais na região Mid IR - 2500nm a 25µm*
- » *Sobretons e Combinações ocorrem na região NIR - 800 a 2400nm*



# ***Espectroscopia NIR***

- » *Absorções Fortes no MIR implicam no uso de caminhos ópticos reduzidos, tipicamente 50µm*
- » *Preparação de Amostras pode ser difícil*



# ***Espectroscopia NIR***

- » *Absorções Fracas na região NIR permitem a utilização de caminhos ópticos muito maiores, tipicamente 2-10 mm*
- » *Fibras Ópticas tipo “Fused silica-low OH” são baratas e permitem multiplexação*
- » *Preparação de Amostras não é necessária*
- » **IDEAL para Determinações RÁPIDAS e ON-LINE**

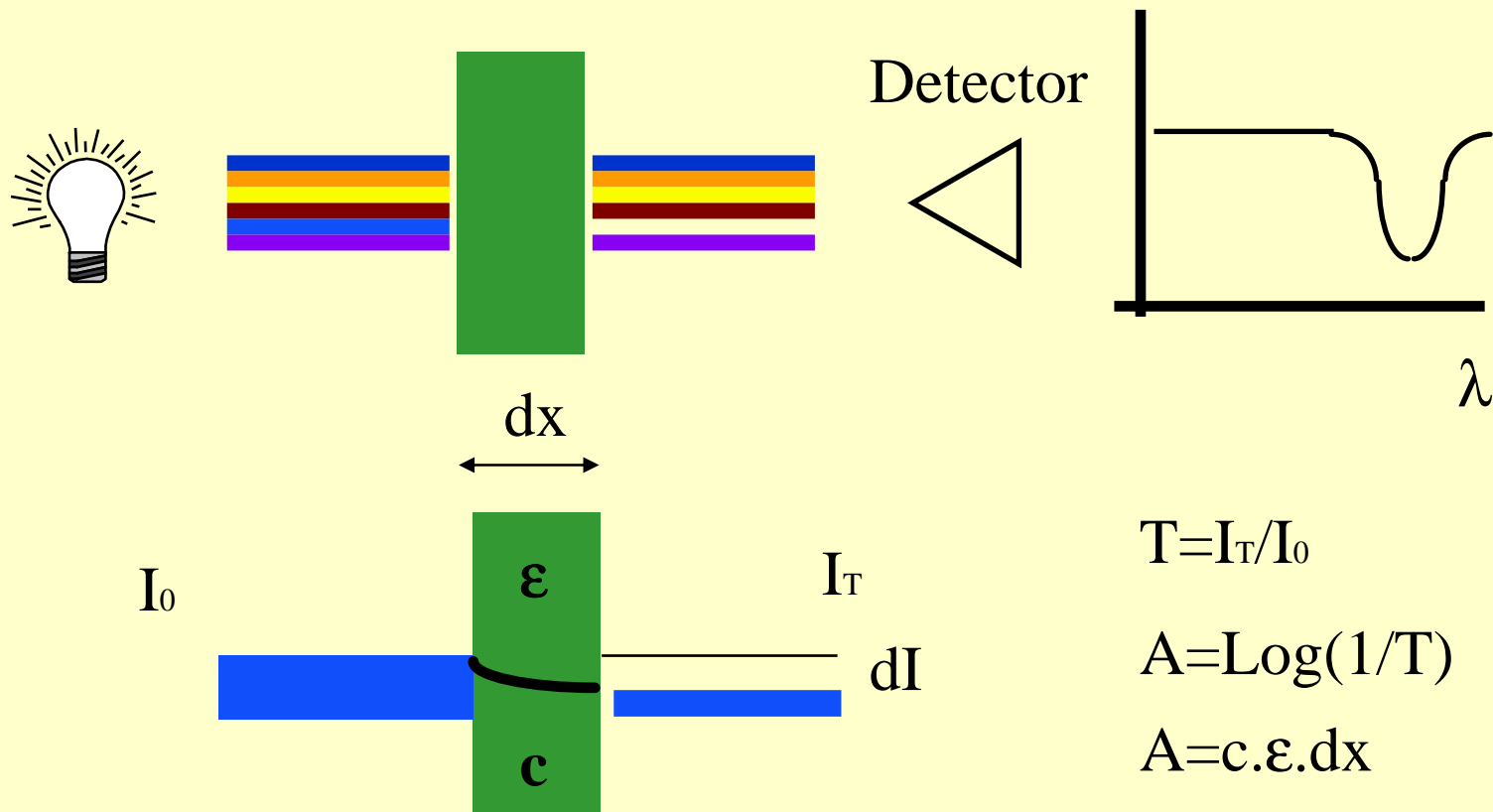


# ***Espectroscopia NIR***

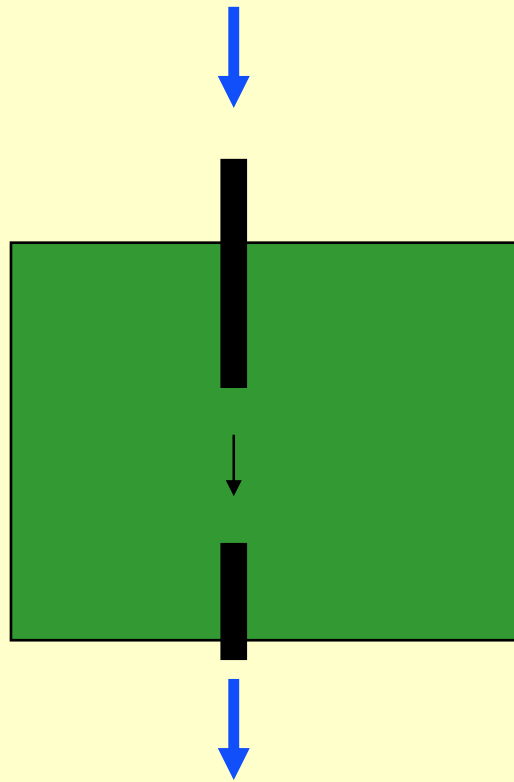
- » *Picos Largos e Sobrepostos em NIR tornam a determinação das bandas difícil*
- » *Portanto, o uso de **QUIMIOMETRIA** para interpretar a informação da faixa espectral total*
- » *Coeficientes de Regressão calculados durante a calibração aplicados utilizando*

$$y = \sum_{\lambda=1}^n m_{\lambda n} x_{\lambda n} + b$$

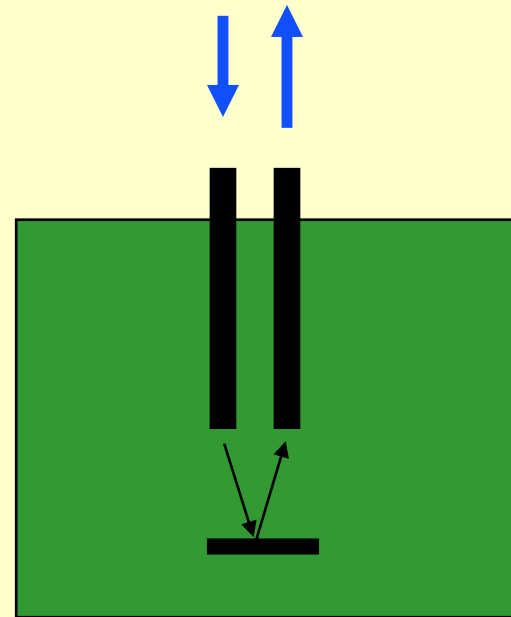
# Princípios de NIR



# Princípios de NIR



Transmitância

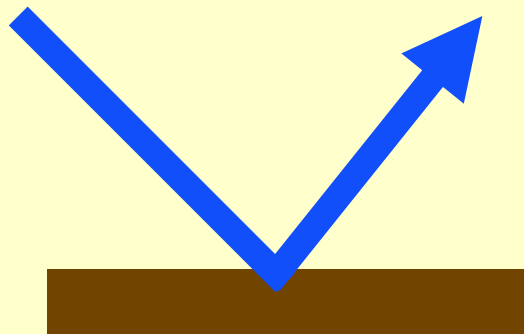


Transflectância

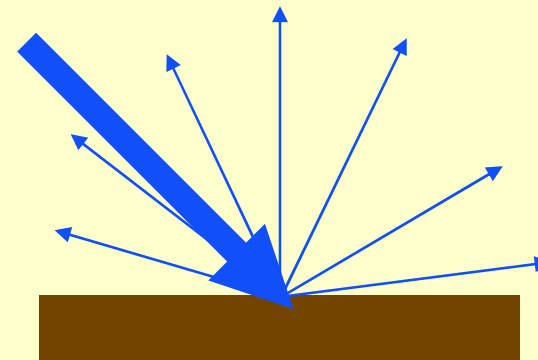


# *Princípios de NIR*

## Reflectância



Especular



Difusa



## ***MID vs. NIR***

- » *Absorções Fundamentais*
- » *Grupos Funcionais Específicos*
- » *Difícil alocação em processo*
- » *Maior intensidade de Radiação - Menores caminhos ópticos - preparação de amostras*
- » *Sobretons e Bandas de Combinação*
- » *Bandas Largas e Sobrepostas - Chemometrics*
- » *Menor intensidade - Maiores caminhos ópticos - sem preparação de amostras*



# Observações

- » *Tratamentos matemáticos complexos tendem a gerar ruído nos dados.*
- » *Procure sempre trabalhar em 1a. derivada. Isto é suficiente para a maioria das aplicações.*



# Observações

- » *A ordem das operações matemáticas (pré-processamento) é importante.*

*A primeira operação a ser selecionada é a transformação de Transmitância em Absorbância. A partir de então os arquivos podem sofrer os demais tratamentos (derivadas, etc.)*



# *Otimização do Equipamento*



# Otimização

- » *Boa qualidade de Espectros é Vital*
- » *Chemometrics não ajudará se a Qualidade Espectral for ruim*
- » *Síndrome de RIRO (Rubbish In/ Rubbish Out)*  
*“RDRF” (Ruim para Dentro/ Ruim para Fora)*



# Otimização

- » *Rodar teste “Perform” no Equipamento (estabilidade de comprimentos de onda e níveis de ruído)*
- » *Otimização do Modo de Amostragem (Transmitância, Reflectância ou Transflectância)*
- » *Maximizar Sinal, Minimizar Ruído (#scans, ganho)*



# ***Modos de Amostragem***

- » *Transmitância*
- » *Reflectância*
- » *Transflectância*



## Considerações na Amostragem





# Guia

- » *Transmitância (Líquidos Claros, Filmes, Fundidos, Gases) --*
- » *Reflectância (Pós, Sólidos)--*  
*Transflectância (Suspensões, Pastas, Géis, Emulsões) --*

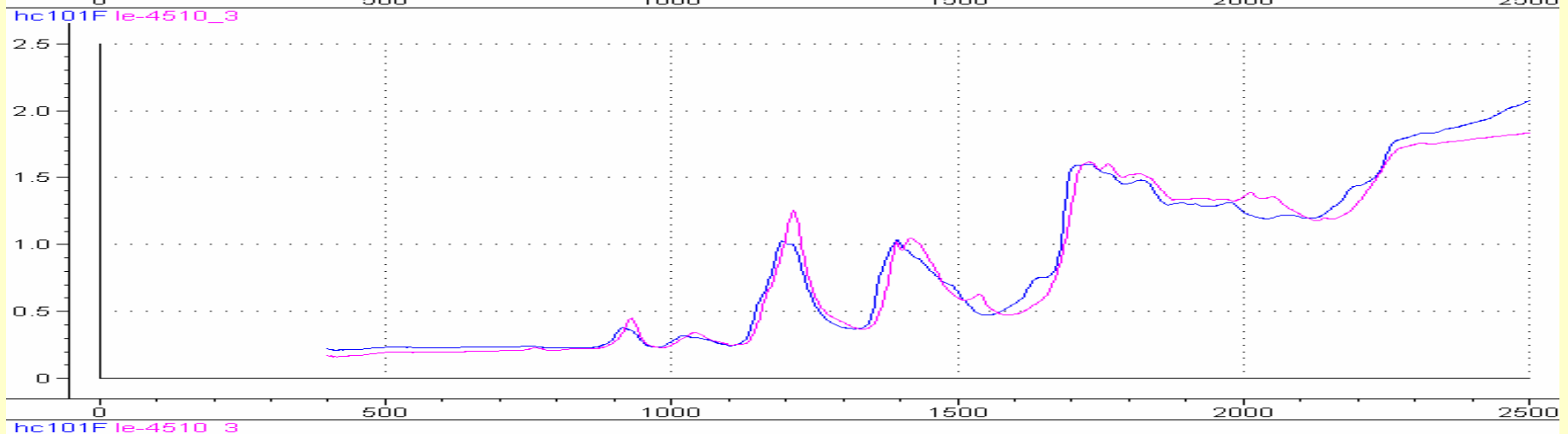
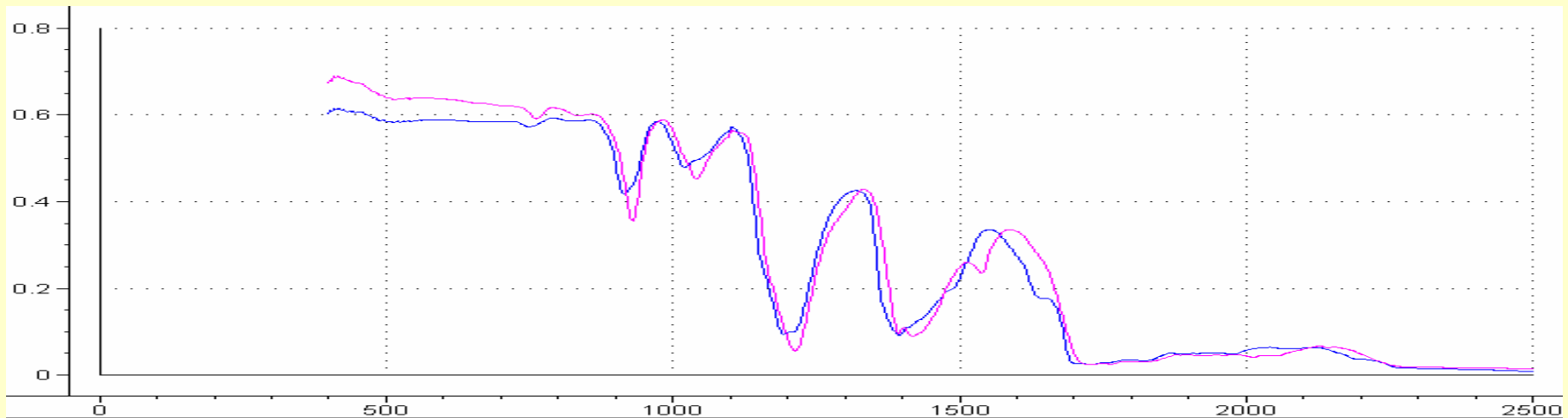


## ***Pré-Processamento***

- » *Transmission para Absorbance*
- » *Reflectance para Absorbance*
- » *Derivadas (1a., 2a., ---- na.)*
- » *Normalização*
- » *Multiplicative Scatter Correction (MSC)*
- *Todos aplicados aos dados espectrais (X-Data)*

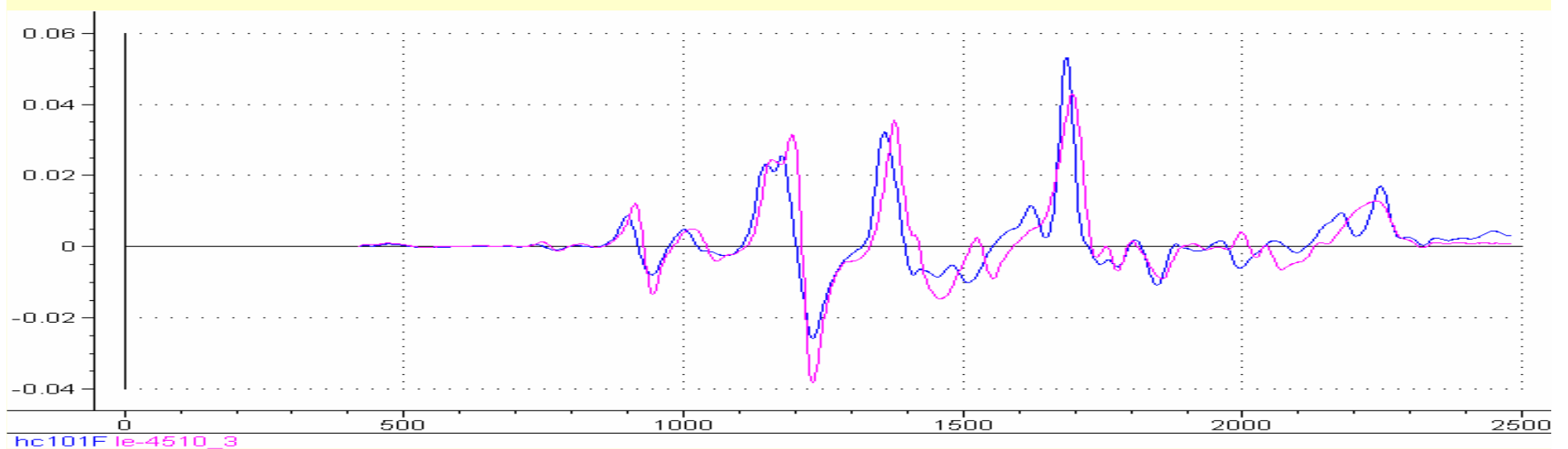
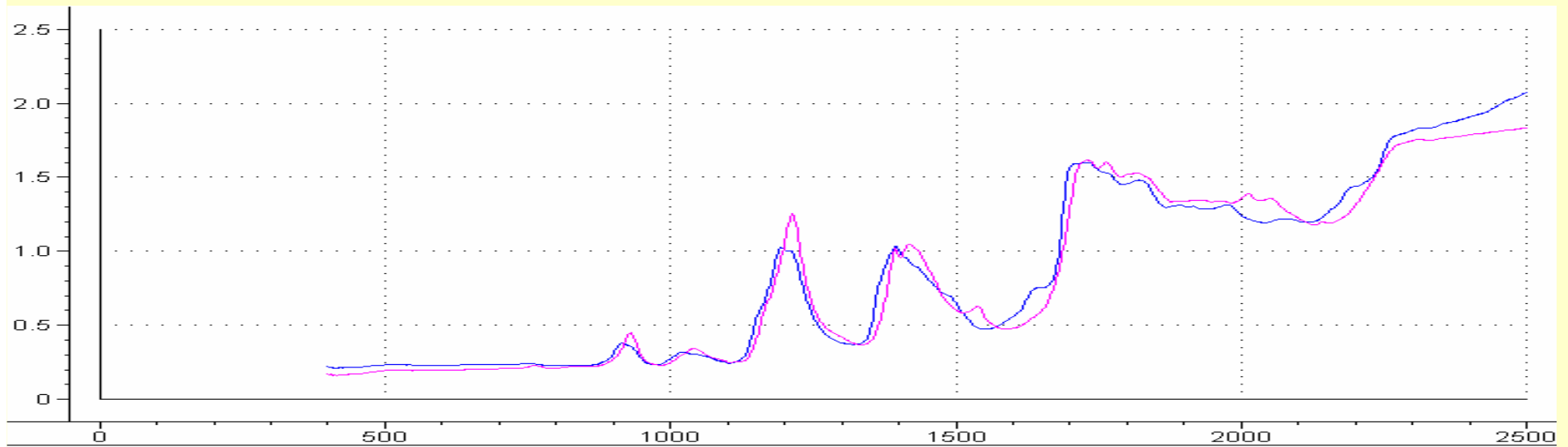


# Reflectância para Absorbância



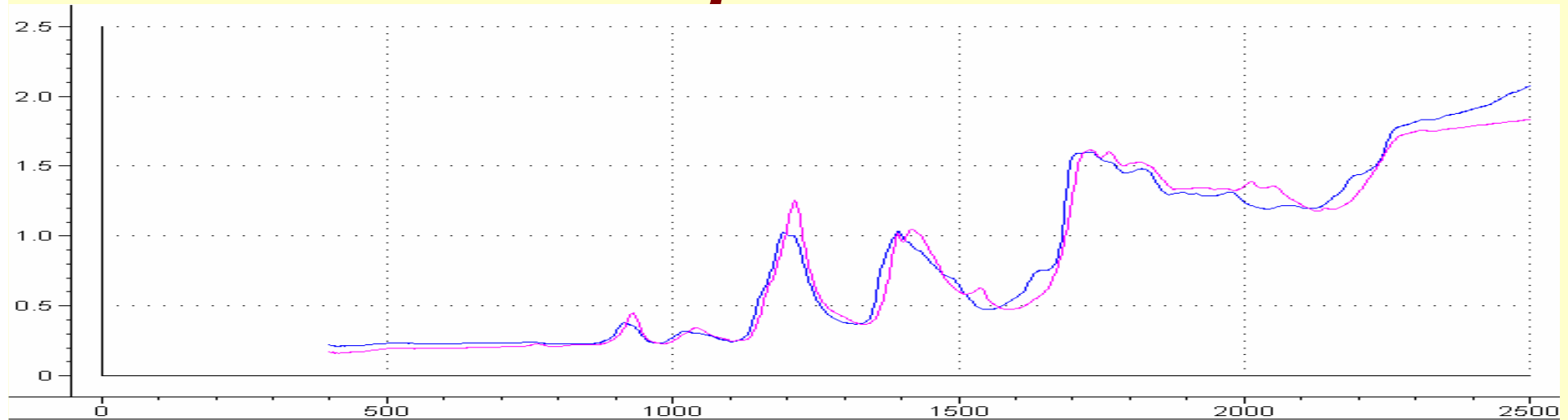


# Absorbância para 1a. Derivada

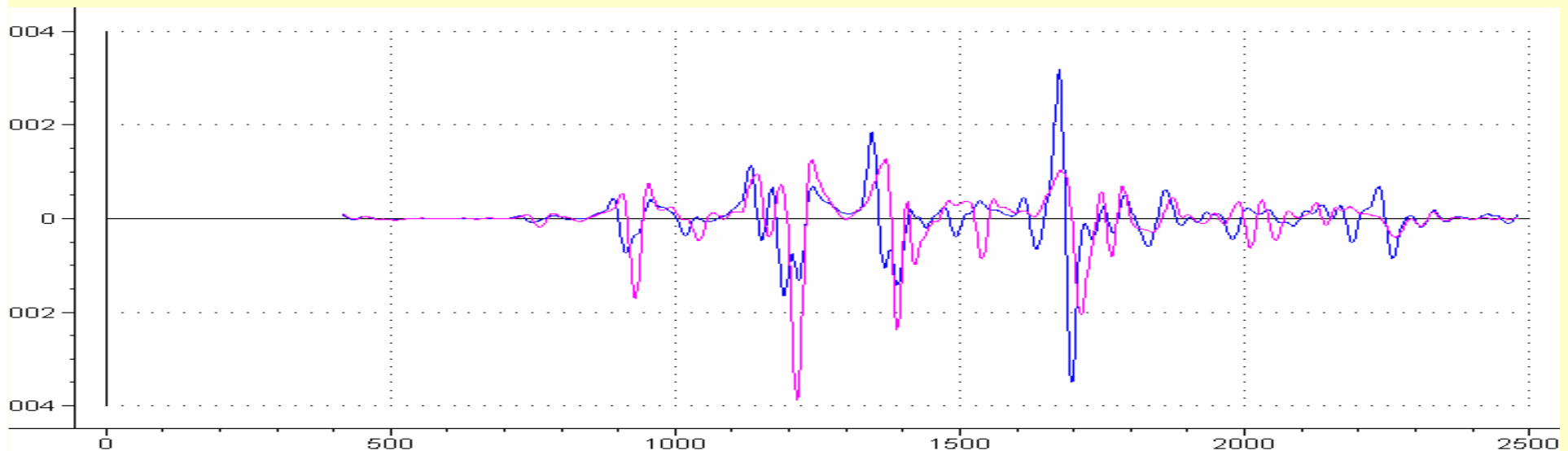




# Absorbância para 2ª.Derivada



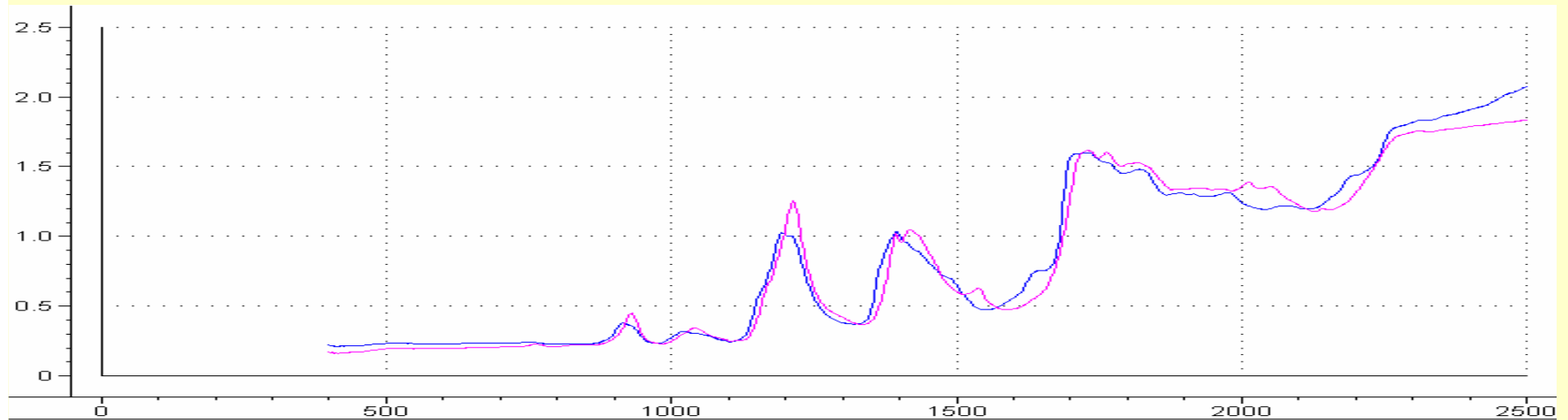
hc101F le-4510\_3



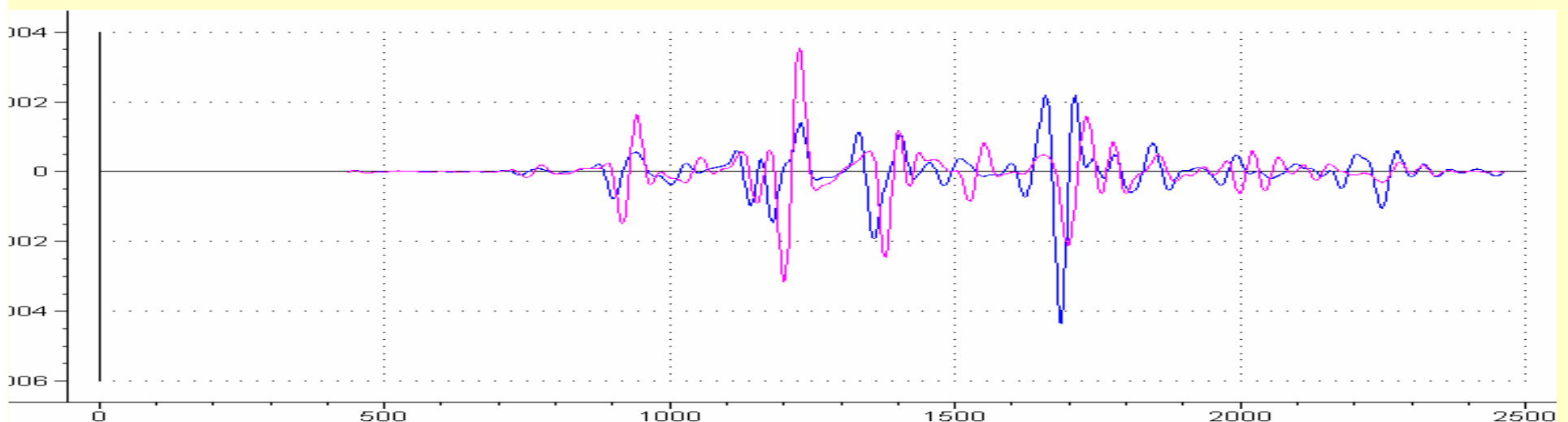
101F le-4510\_3



# Absorbância para 3a. Derivada



hc101F le-4510\_3



J1F le-4510\_3



## ***Derivadas***

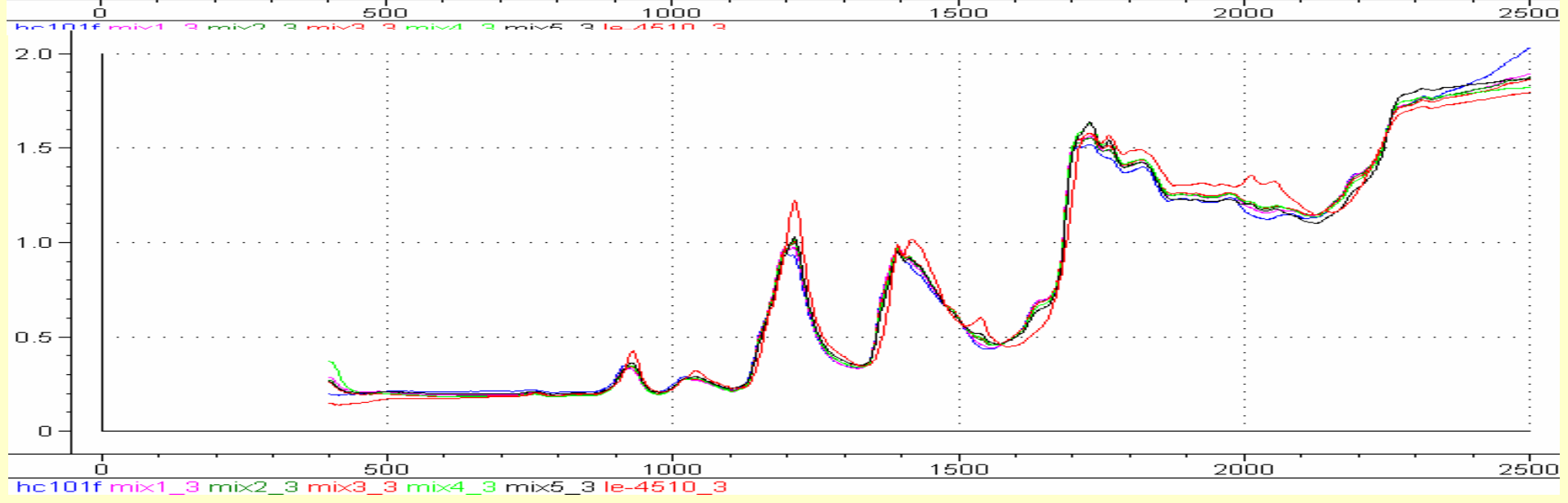
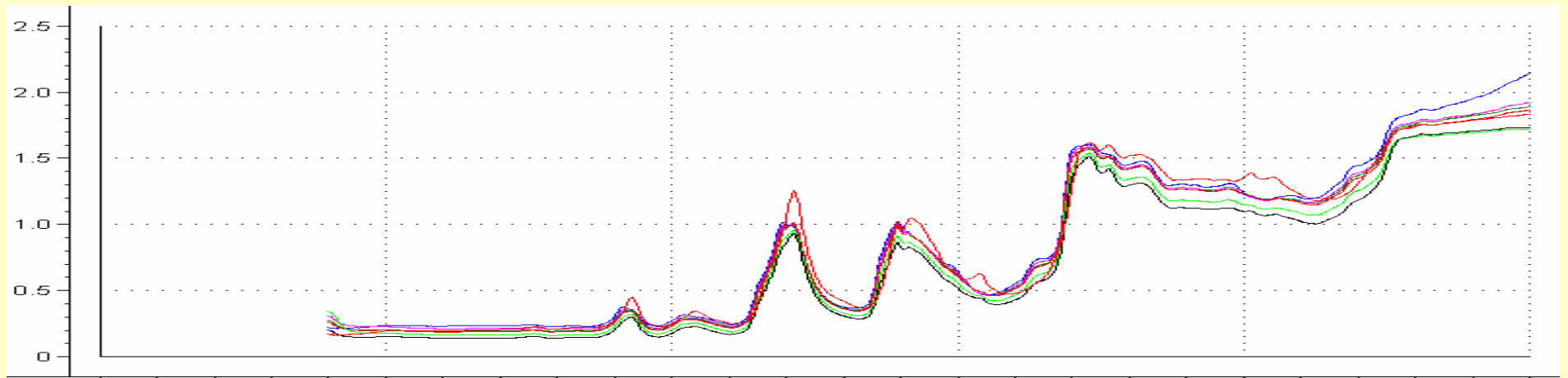
- » *1a Derivada é boa para corrigir desvios da linha base*
- » *Aumenta resolução*
- » *2a Derivada é boa também para linha base e melhor para correção scatter*
- » *2a Derivada introduz mais ruído*
- » *Não existem vantagens acima da 2a. Derivada - Ruído aumenta*



## ***Multiplicative Scatter Correction (MSC)***

» *MSC compensa efeitos de espalhamento de luz nos espectros*

# MSC





# Guia

- » *Converter para Absorbancia para obedecer a lei de Beer*
- » *Pré-processamento o mais simples possível*
- » *Líquidos -- abs para 1a. derivada*
- » *Sólidos -- abs para (MSC) para 1a. (2a.)*
- » *Suspensões -- abs para norm para 1a. (2a.) derivada*



# Guia

- » *Algumas propriedades físicas relacionadas como tamanho de partículas relacionadas aos efeitos de espalhamento -- scattering effects*
- » *Portanto, se você estiver correlacionando certas propriedades físicas, use somente dados em absorbância*



# *Módulo 2*

## *Chemometrics I*



# ***Quimiometria - Definição***

- » *Ramo da Ciência que utiliza Técnicas Matemáticas (principalmente Estatística) no tratamento e interpretação de dados químicos*

***QUIMIO + METRIA***



# *O que é Quimiometria?*

» *De Dados para Informação*

*Dados são a caracterização numérica, quantitativa de um sistema*

*Informação é a interpretação destes dados*

» *Esta transformação requer técnicas especiais*



# *O que é Quimiometria*

*A **Quimiometria** seleciona  
procedimentos ótimos para a  
extração do máximo de informação  
dos dados*



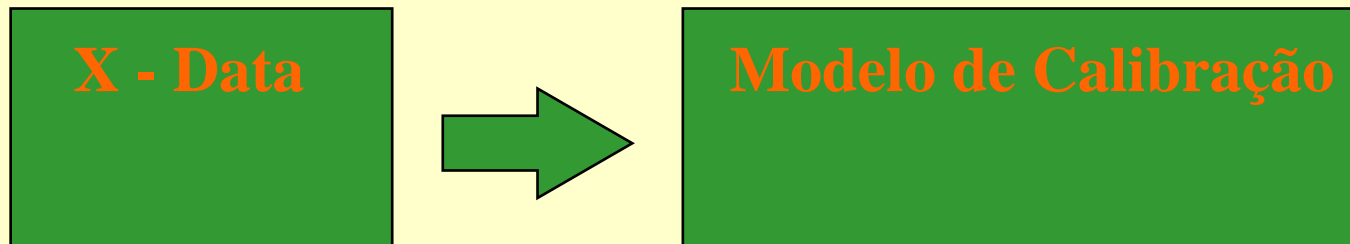
# O que é Quimiometria

- » **Análise Univariada**  
*Experimento utilizando uma variável por vez. Muitos experimentos geram pouca quantidade de informação*
- » **Análise Multivariada**  
*Experimento utilizando muitas variáveis ao mesmo tempo. Um experimento pode gerar muitas informações.*



# Termos

- » Decomposição de Dados  
*Encontra variações em um conjunto de dados e extrai esta informação para gerar um modelo de projeção. Realizada pela Análise de Componentes Principais (PCA)*





# Termos

## » **Calibração**

*Estabelecer o relacionamento entre 2 conjuntos de dados pela utilização das variações essenciais. Realizada por PLS, PCR, MLR e outros*





# Termos

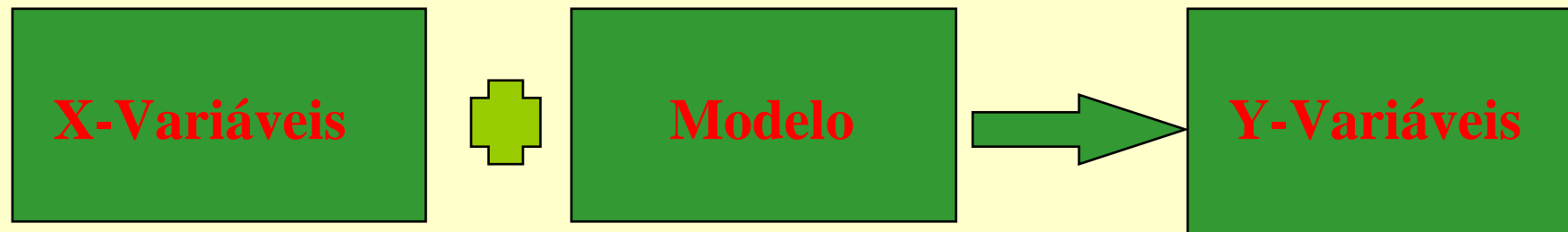
- » *Calibração utiliza 2 conjuntos de dados conhecidos - um conjunto de aprendizado para estabelecer esta relação*
- » *X-Data pode ser Espectros NIR*
- » *Y-Data pode ser dados de referência, e.g. resultados de análise por HPLC*



# Termos

## » Predição

*Encontrar valores de Y desconhecidos pela utilização de um modelo existente*





# Termos

## » Validação

*Procedimento para estabelecer quão bem um modelo irá trabalhar ou para estimar o erro de modelagem*



# Termos

- » **Conjunto de Dados**  
*Coleção de Dados*
- » **Objetos**  
*Amostras*
- » **Variáveis**  
*Tipo específico de registro, e.g.  
absorbância de um comprimento de onda*



# Termos

- » **X-Variáveis** são também chamadas variáveis de modelagem, variáveis independentes.
- » **Y-Variáveis** são chamadas de “responses” ou variáveis dependentes ou de predição



# Termos

## » Conjunto de Validação

*Conjunto de teste utilizado para verificar a qualidade do modelo. Consiste de novos objetos (amostras) ou pode ser extraído do conjunto de calibração antes da modelagem*



# ***Porque utilizamos Quimiometria para NIR?***



# ***Porque Quimiometria para NIR***

- » *Necessidade de extrair múltiplas informações de 1 conjunto de dados*
- » *Espectros com bandas largas*
- » *Dificuldade de verificar a estrutura com uma única banda de absorção*
- » *Verificações/ Determinações complicadas pela mistura de sobretons e bandas de combinação*



Spectrum Quant+ - tran31 - [+++ Method Summary: tran31]

File Edit Process View Setup Window Help

Open Edit Wizard Summary SaveAs Calibrate Review Format FScale VCurs Recalo Predict Spectrum Exit

Method:  
Name: tran31  
Ident: Spectrum QUANT+ v4.51

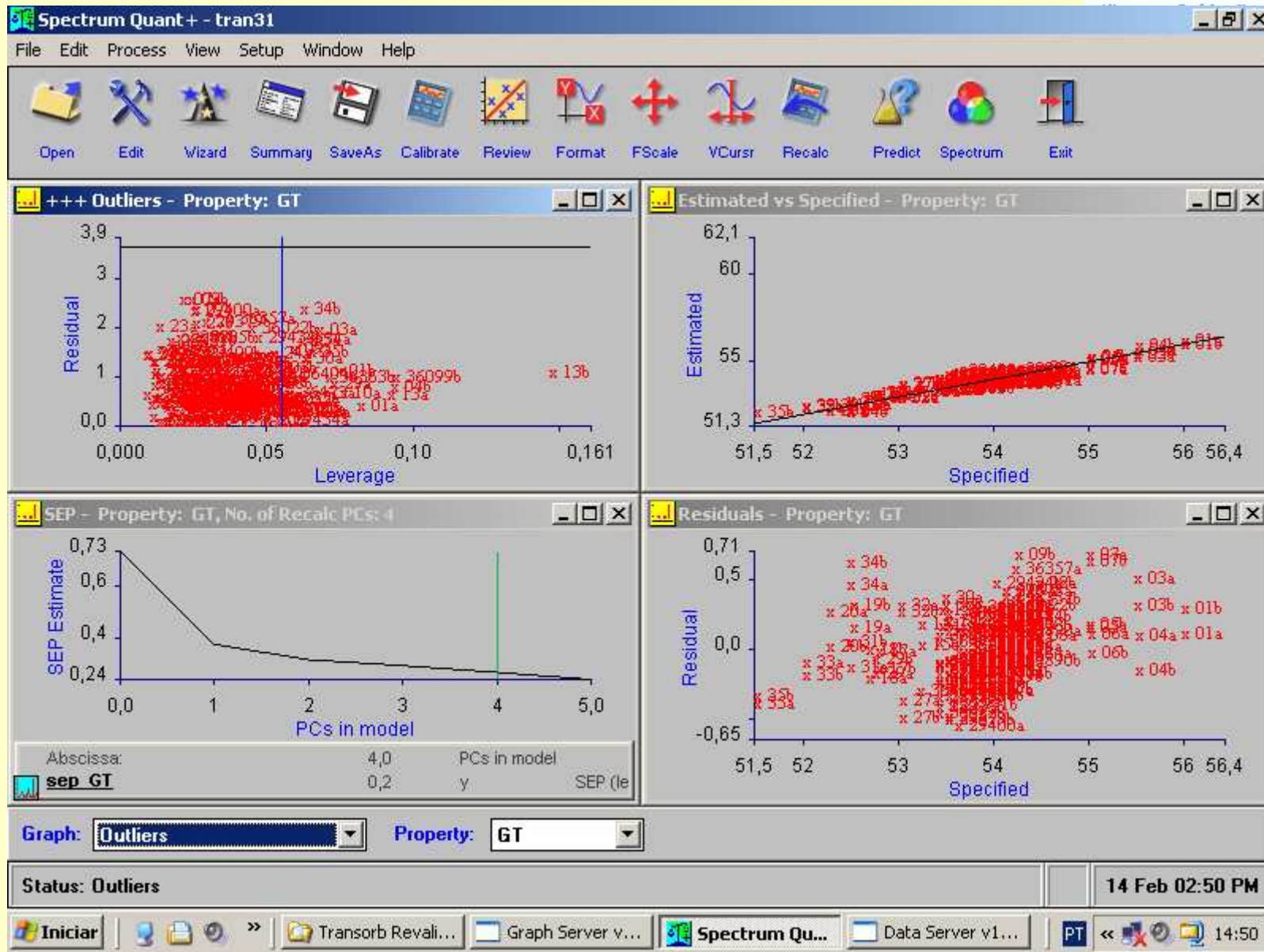
Version: 3  
ID: 1021  
Analyst: analista  
Title: Transorb  
Description: PLS1  
Created: 09/26/2005 09:09:51  
Last modified: 11/13/2005 17:46:53  
Secured: No  
No. of properties: 1  
No. of standards: 147  
Calibrated: Yes

Calculation Parameters:  
Algorithm: PLS1  
Range: 10000 to 4000  $\text{cm}^{-1}$   
Interval: 2  $\text{cm}^{-1}$   
Analysis Type: Absorbance  
Scaling (Spectra): Mean  
Scaling (Property): Mean  
Smooth: Yes  
Smooth width: 5  
Baseline correction: Derivative  
Order: 2  
Width: 9  
Normalization: None  
Ordinate threshold:

Total number of lines: 188 Report: Method Summary

Status: Method Summary 14 Feb 02:57 PM

Iniciar WETK Graph Ser... Spectrum... Data Serv... Microsoft P... PT 14:57





Spectrum Quant+ - tran31

File Edit Process View Setup Window Help

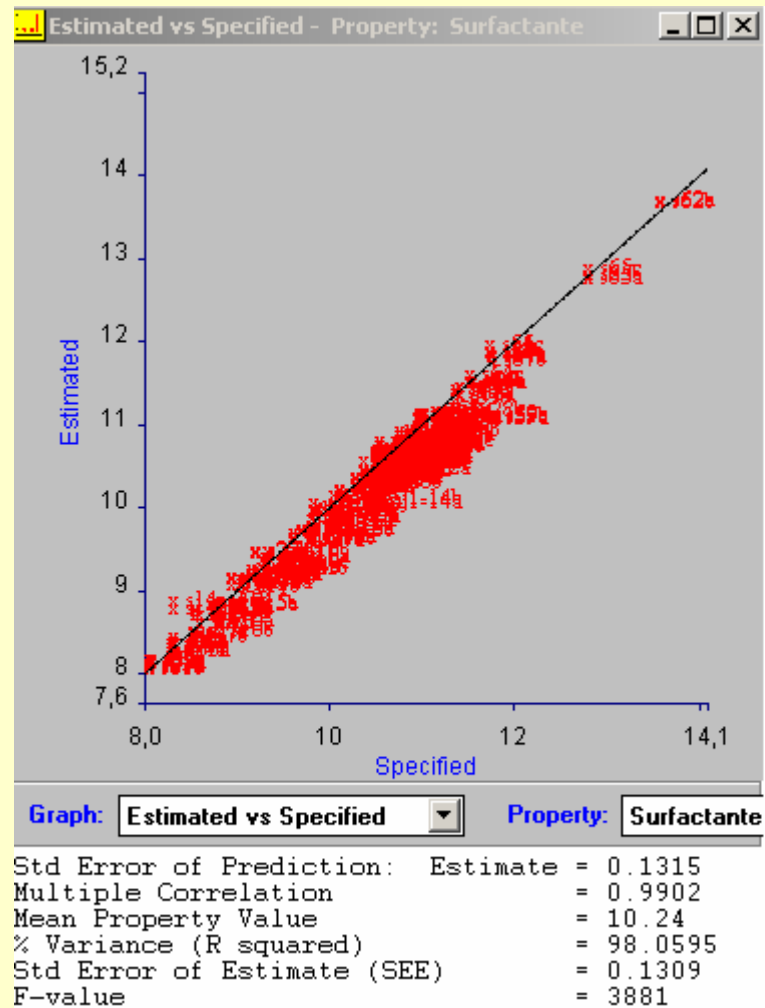
Open Edit Wizard Summary SaveAs Calibrate Review Format FScale VCursr Recalc Predict Spectrum Exit

```
* ----- *
Std Error of Prediction: Estimate = 0.2709      Actual = 0.3046
Multiple Correlation           = 0.9335
Mean Property Value           = 53.68
% Variance (R squared)        = 87.1447
Std Error of Estimate (SEE)   = 0.2672
F-value                        = 240.6
```

Total number of lines: 792 Report: Calibration Report Property: GT

Status: Calibration Report 14 Feb 02:56 PM

Iniciar WETK Graph Ser... Spectrum... Data Serv... Microsoft P... PT 14:56



Actual = 0.08562

