



Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Departamento de Química Analítica

Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

**Desenvolvimento de um Espectrômetro de Emissão para
a Região do Infravermelho Próximo**

Fabiano Barbieri Gonzaga

Orientador: Prof. Dr. Celio Pasquini

Campinas

2006

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO
DE QUÍMICA DA UNICAMP**

G589d Gonzaga, Fabiano Barbieri.
Desenvolvimento de um espectrômetro de emissão
para a região do infravermelho próximo / Fabiano
Barbieri Gonzaga. -- Campinas, SP: [s.n], 2006.

Orientador: Celio Pasquini.

Tese – Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Instrumentação. 2. Espectroscopia de emissão.
3. Infravermelho próximo. 4. Filtro óptico-acústico
sintonizável. I. Pasquini, Célio. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Development of an emission spectrometer for the near infrared region

Palavras-chaves em inglês: Instrumentation, Emission spectroscopy, Near infrared, Acousto-optical tunable filter

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Celio Pasquini (Orientador), Claudimir Lúcio do Lago (USP), Francisco José Krug (CENA/USP), Solange Cadore, José Alberto Fracassi da Silva, Ronei Jesus Poppi (Suplente), Celso Ulysses Davanzo (Suplente)

Data de defesa: 24/03/2006

Dedicatória

Dedico esse trabalho de doutorado à minha mãe, Rosangela Santos Barbieri, pelo apoio irrestrito aos meus estudos e pela luta na criação de mim e dos meus irmãos Flavio e Fabrício.

Agradecimentos

- Ao professor Celio Pasquini pela orientação profissional (e às vezes também pessoal) e pelas idéias desse trabalho de doutorado.
- Aos professores Jarbas José Rodrigues Rohwedder e Ivo Milton Raimundo Júnior pelas constantes ajudas nesse trabalho.
- Aos meus irmãos Fabrício Luiz Barbieri Gonzaga, Flavio Barbieri Gonzaga e Gustavo de Abreu Gonzaga.
- À minha namorada Gisele da Silva pelo encontro em 10/12/2004 e pelos diversos momentos felizes desde então.
- Às amigas Gabriella Magarelli e Claudete Fernandes Pereira pela convivência desde o início do meu mestrado.
- À minha cunhada Layra Roberta Carneiro Gonzaga e à minha futura cunhada Lívia Corbelli Doriguêto.
- Ao meu pai, Édino Luiz Gonzaga, e sua esposa Maria José Aparecida de Abreu.
- Aos professores Efraim Lázaro Reis (Universidade Federal de Viçosa) e Jurandir Rodrigues de Souza (Universidade de Brasília) e ao amigo Sérgio Augusto Simão pelos ensinamentos que antecederam esse trabalho de doutorado.
- A todos os colegas do Grupo de Instrumentação e Automação em Química Analítica e do Laboratório de Química Ambiental com quem eu tenha convivido ao longo desse trabalho.
- À Ester Duclos pelas aulas de inglês.
- Aos membros da banca examinadora pela discussão, correções e elogios a esse trabalho de doutorado.
- Ao CNPq e ao Programa Piloto de Bolsas para Instrutores Graduados da Unicamp pelas bolsas concedidas.
- À Büchi Labortechnik AG pela concessão do prêmio Büchi NIR Award 2005.

Curriculum Vitae

1 Formação Acadêmica

- 1.1 Bacharelado e Licenciatura em Química pela Universidade Federal de Viçosa (2000).
- 1.2 Mestrado em Química pela Universidade de Brasília (2002)
- 1.3 Doutorado em Química pela Universidade Estadual de Campinas (2006).

2 Artigos Publicados

- 2.1 Gonzaga, F. B.; Pasquini, C. "Near-Infrared Emission Spectrometry Based on an Acousto-Optical Tunable Filter" *Analytical Chemistry* **2005**, 77, 1046.
- 2.2 Gonzaga, F. B.; Pereira, C. F.; Santos, A. J. M. G.; Souza, J. R. "Development of an Automatic Electrochemical System for Differential Pulse Amperometry and Its Application for Se(IV) Determination" *Electroanalysis* **2005**, 22, 2084.
- 2.3 Borges, S. S.; Korn, M.; Gonzaga, F. B.; Pasquini, C. "Near Infrared Emission Spectroscopy Induced by Ultrasonic Irradiation" *Ultrasonics Sonochemistry* (no prelo).
- 2.4 Pereira, C. F.; Gonzaga, F. B.; Santos, A. J. M. G.; Souza, J. R. "Determination of Se(IV) by Anodic Stripping Voltammetry Using Gold Electrodes Made From Recordable CDs" *Talanta* (no prelo).
- 2.5 Gonzaga, F. B.; Pasquini, C. "A New Method for Determination of the Oxidative Stability of Edible Oils at Frying Temperatures Using Near Infrared Emission Spectroscopy" *Analytica Chimica Acta* (no prelo).
- 2.6 Gonzaga, F. B.; Jardim, I. C. S. F.; Pasquini, C. "Use of Near Infrared Emission Spectroscopy in the Study of Supporting Materials and Stationary Phases for Liquid Chromatography" *Journal of Chromatography A* (submetido).

3 Trabalhos Apresentados em Congressos

3.1 Gonzaga, F. B.; Pasquini, C. "Near-Infrared Emission Spectrometry Based on an Acousto-Optical Tunable Filter" *57th Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy* (2006).

3.2 Gonzaga, F. B.; Pasquini, C. "Applications of Near Infrared Emission Spectroscopy" *12th. International Conference on Near Infrared Spectroscopy* (2005).

3.3 Gonzaga, F. B.; Pasquini, C.; Jardim, I. C. S. F. "Use of Near Infrared Emission Spectroscopy for Characterization of Chromatographic Stationary Phases" *12th. International Conference on Near Infrared Spectroscopy* (2005).

Total: 23 trabalhos.

4 Prêmios

4.1 Menção Honrosa concedida pela Universidade Federal de Viçosa pelo trabalho de iniciação científica (1999).

4.2 Honra ao Mérito concedido pelo Conselho Regional de Química pelo desempenho acadêmico na graduação (2000).

4.3 Büchi NIR Award 2005 concedido pela Büchi Labortechnik AG pelo trabalho de doutorado (2006).

5 Experiência Profissional

5.1 Professor de Química Geral Experimental (QG102) pela Universidade Estadual de Campinas (2^o semestre de 2003 e 2^o semestre de 2005).

5.2 Professor de Química Geral Teórica para Ciências da Terra (QG104) pela Universidade Estadual de Campinas (1^o/2004 e 1^o/2005).

5.3 Professor de Química Analítica Teórica e Experimental (QA213) pela Universidade Estadual de Campinas (2^o/2004)

5.4 Professor de Química Geral Teórica e Experimental (QG100) pela Universidade Estadual de Campinas (2^o/2005).

Resumo

Título: Desenvolvimento de um Espectrômetro de Emissão para a Região do Infravermelho Próximo

Autor: Fabiano Barbieri Gonzaga

Orientador: Prof. Dr. Celio Pasquini

Apesar da ampla aplicação analítica da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), há poucos trabalhos na literatura sobre espectroscopia de emissão no infravermelho próximo (NIRES) ou sua exploração para fins analíticos. Esse trabalho descreve o desenvolvimento de um novo instrumento para NIRES baseado num filtro óptico-acústico sintonizável (AOTF) como seletor de comprimento de onda. O instrumento também é constituído por um aquecedor elétrico como fonte de excitação, um gerador de rádio-freqüência (RF) modulada para o controle do AOTF, um detector de PbS, um amplificador “lock-in” para a aquisição do sinal do detector, e um microcomputador para o controle do instrumento e aquisição dos dados de emissão. O detector foi posicionado em frente à janela de saída do AOTF com o objetivo de medir uma intensidade de emissão relacionada aos dois feixes difratados modulados sobre o feixe não-difratado, levando a ganhos na razão sinal/ruído. Os espectros de emissão no NIR foram obtidos através do aquecimento de alguns microlitros ou miligramas de amostra a uma temperatura constante entre 150 e 250 °C e da varredura da freqüência do sinal de RF. Os espectros de emissão no NIR foram aplicados, por exemplo, na caracterização de diferentes materiais utilizados em cromatografia líquida de acordo com o tipo e quantidade de material de cobertura, área superficial específica e estabilidade térmica; na determinação da estabilidade oxidativa de óleos vegetais em temperaturas de fritura; na classificação de óleos lubrificantes novos de acordo com suas constituições químicas e de óleos lubrificantes usados de acordo com suas quilometragens de uso; na distinção de diferentes formas cristalinas, como demonstrado para o óxido de titânio; na distinção de diferentes tipos de cimentos Portland; e na avaliação da quantidade de óleo de soja em misturas com azeite de oliva.

Abstract

Title: Development of an Emission Spectrometer for the Near Infrared Region

Author: Fabiano Barbieri Gonzaga

Advisor: Prof. Dr. Celio Pasquini

Despite the wide analytical application of near infrared (NIR) spectroscopy, there are few works in literature about near infrared emission spectroscopy (NIRES) or its exploitation for analytical purposes. This work describes a development of a new NIRES instrument based on an acousto-optical tunable filter (AOTF) as wavelength selector. The instrument is also constituted by an electrical heater as excitation source, a modulated radio-frequency (RF) generator to control AOTF, a PbS detector, a lock-in amplifier to acquire the detector signal, and a microcomputer to control the instrument and to acquire the emission data. The detector was positioned in front of the output window of AOTF in order to measure an emission intensity related to both diffracted beams modulated over the non-diffracted beam, leading to gains in signal to noise ratio. The NIR emission spectra were obtained by heating a few microliters or milligrams of sample to a constant temperature between 150 and 250 °C and scanning the RF signal frequency. The NIR emission spectra were applied, for instance, to characterize materials used in liquid chromatography according to the type and amount of coating material, specific surface area and thermal stability; to determine the oxidative stability of vegetable oils at frying temperatures; to classify new lubricant oils according to their chemical constitutions and used lubricant oils according to their mileage; to distinguish crystalline forms, as demonstrated for titanium dioxide; to distinguish different types of Portland cements; and to evaluate the soybean oil content in mixtures with olive oil.

Índice

Índice.....	xv
Lista de Tabelas.....	xvii
Lista de Figuras.....	xix
1 Introdução	1
1.1 O Infravermelho Próximo	1
1.2 Espectroscopia no Infravermelho Próximo.....	1
1.2.1 Aspectos Teóricos	1
1.2.2 Histórico e Aplicações.....	6
1.3 Filtros Óptico-Acústicos Sintonizáveis	8
1.4 Espectroscopia de Emissão no Infravermelho	11
1.4.1 Aspectos Teóricos	11
1.4.2 Histórico e Aplicações.....	17
2 Objetivos	21
3 Desenvolvimento Instrumental	23
3.1 Montagem do Gerador de RF	23
3.2 Montagem Inicial do Instrumento	26
3.3 Montagem Final do Instrumento	28
3.4 Calibração do Comprimento de Onda.....	33
3.5 Programa Computacional Desenvolvido	35
3.6 Avaliação do Sinal Analítico.....	38
3.6.1 Comparação com Espectros de Absorção.....	39
3.6.2 Variação da Temperatura, Espessura e Área.....	40
3.6.3 Avaliação da Detecção dos Dois Feixes do AOTF	44
3.6.4 Variação da Frequência de Modulação	48
4 Aplicações.....	51
4.1 Estudo de Materiais Utilizados em Cromatografia Líquida.....	51
4.1.1 Introdução	51
4.1.2 Parte Experimental	52
4.1.3 Classificação das Amostras.....	54
4.1.4 Determinação do Teor de Material de Cobertura.....	56
4.1.5 Determinação da Área Superficial Específica.....	57
4.1.6 Avaliação da Estabilidade Térmica.....	59
4.2 Estudo da Estabilidade de Óleos Vegetais em Temperaturas de Fritura	61
4.2.1 Introdução	61
4.2.2 Parte Experimental	64
4.2.3 Determinação do Tempo de Indução.....	65
4.2.4 Repetibilidade	69
4.2.5 Efeito da Inserção de Nitrogênio.....	69
4.2.6 Efeito da Temperatura de Aquecimento	70
4.2.7 Efeito Antioxidante	71

5	Uso Potencial do Instrumento Desenvolvido	75
5.1	Introdução	75
5.2	Classificação de Óleos Lubrificantes	75
5.2.1	Parte Experimental	75
5.2.2	Resultados	76
5.3	Análise de Líquidos Voláteis	78
5.3.1	Parte Experimental	78
5.3.2	Resultados	79
5.4	Classificação de Óleos Vegetais.....	80
5.4.1	Parte Experimental	80
5.4.2	Resultados	80
5.5	Diferenciação entre Formas Cristalinas de Óxidos de Titânio	83
5.5.1	Parte Experimental	83
5.5.2	Resultados	83
5.6	Classificação de Cimentos Portland.....	84
5.6.1	Parte Experimental	84
5.6.2	Resultados	85
5.7	Determinação de Óleo de Soja em Misturas com Azeite de Oliva.....	86
5.7.1	Parte Experimental	86
5.7.2	Resultados	87
5.8	Determinação do Grau API em Petróleos	89
5.8.1	Parte Experimental	89
5.8.2	Resultados	90
6	Conclusões	93
	Referências	99

Lista de Tabelas

Tabela 1. Comparação entre as relações sinal/ruído obtidas com os dois arranjos ópticos.....	48
Tabela 2. Descrição dos materiais utilizados no estudo.....	53
Tabela 3. Valores de tempo de indução (TI) obtidos para todas as amostras analisadas (médias de duplicatas).	68
Tabela 4. Repetibilidade dos valores de tempo de indução (TI) para três amostras analisadas em cinco replicatas.	68
Tabela 5. Composição química das amostras de cimentos Portland analisadas..	85
Tabela 6. Classificação de amostras de petróleos em função do valor de grau API	89

Lista de Figuras

Figura 1. Representação da vibração de duas esferas interligadas por uma mola.	2
Figura 2. Efeito da absorção de um fóton sobre a energia potencial e a amplitude de vibração.....	4
Figura 3. Comportamento da energia potencial em relação à vibração molecular para os modelos do (a) oscilador harmônico e (b) anarmônico.	4
Figura 4. Representação do funcionamento de um AOTF.	10
Figura 5. Representação da emissão de radiação através do decaimento de energia.	12
Figura 6. Variação da intensidade de emissão em função do comprimento de onda para várias temperaturas.	13
Figura 7. Previsão da intensidade máxima de emissão em função da temperatura para o comprimento de onda de 3000 nm com base nas equações (a) 9 e (b) 11.	14
Figura 8. Esquema do circuito eletrônico de controle da placa AD9852 através da interface A8111.	24
Figura 9. Esquema dos circuitos eletrônicos para geração (a) do "clock" de referência e (b) do sinal de modulação.	26
Figura 10. Fotografia da montagem inicial do instrumento: (a) gerador de RF, (b) ponteira de alumínio adaptada ao ferro de solda, (c) lente de CaF_2 , (d) AOTF, (e) detector de PbS, (f) microcomputador.	27
Figura 11. Espectro de emissão para uma amostra de graxa de silicone. $T = 210^\circ\text{C}$; resolução = 0,1 MHz	28
Figura 12. (a) Fotografias da célula aberta (esquerda) e do corpo negro experimental e (b) fotografia da célula fechada.	29
Figura 13. Fotografias do sistema de aquecimento contendo (a) um corpo negro experimental e (b) um amostra mostrada em maior detalhe.	30
Figura 14. Fotografia do arranjo óptico na montagem final do instrumento: (a) sistema de aquecimento, (b) lentes de CaF_2 , (c) AOTF, (d) detector de PbS.	31
Figura 15. Esquema do circuito eletrônico utilizado no controle da temperatura de aquecimento: (a) geração de uma onda dente de serra, (b) voltagem contínua gerada pela interface A8111.	32
Figura 16. Variação da temperatura final de aquecimento em função do potencial gerado pela interface A8111.	32
Figura 17. Diagrama esquemático representando a montagem final do espectrômetro de emissão: (a) aquecedor elétrico, (b) célula da amostra, (c) capa de acrílico, (d) termopar, (e) lentes de CaF_2 , (f) AOTF, (g) detector de PbS.	33

Figura 18. Espectros de emissão obtidos para (a) uma lâmpada de vapor de mercúrio e (b) uma amostra de óleo de silicone.	34
Figura 19. Variação da frequência do sinal de RF aplicado no AOTF em função do comprimento de onda selecionado.	35
Figura 20. Fluxograma para o aquecimento da amostra a uma temperatura definida. T = temperatura, T_f = temperatura de interesse, V = voltagem, V_f = voltagem que deve ser gerada pela interface A8111 para a obtenção da temperatura de interesse (ver Figura 16)	36
Figura 21. Fluxograma para a aquisição e gravação dos dados de emissão. λ = comprimento de onda, n = número do comprimento a ser selecionado, N = número total de comprimentos de onda, r = número da varredura, R = número total de varreduras, t = tempo transcorrido desde o início da análise (em segundos), t_{delay} = tempo de espera entre leituras, I = intensidade de emissão, T = temperatura, T_f = temperatura de interesse, V = voltagem	37
Figura 22. (a) Espectros originais para o corpo negro e uma amostra de óleo de silicone e (b) espectro resultante em emissividade comparado ao espectro de absorção. $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$; $V = 10\text{ }\mu\text{L}$	40
Figura 23. (a) Espectros originais para a amostra de óleo de silicone variando-se a temperatura de aquecimento e (b) relação resultante entre a intensidade de emissão e a temperatura de acordo com a equação 11 para duas bandas de emissão. $V = 10\text{ }\mu\text{L}$	41
Figura 24. Espectros em emissividade para a amostra de óleo de silicone variando-se a temperatura de aquecimento	41
Figura 25. Espectros originais para a amostra de óleo de silicone com a variação da espessura. $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; Espessuras (sentido da seta) = 0,09, 0,18, 0,29, 0,40, 0,47, 0,56, 0,75, 0,95 e 1,45 mm	42
Figura 26. (a) Espectros em emissividade para a amostra de óleo de silicone variando-se a espessura e (b) relação resultante entre a intensidade de emissão em emissividade e a espessura para duas bandas de emissão.	43
Figura 27. Espectros (a) originais e (b) em emissividade para a amostra de óleo de silicone variando-se a área. $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$	44
Figura 28. Fotografias dos dois arranjos ópticos avaliados: (a) arranjo 1, (b) arranjo 2.	45
Figura 29. (a) Espectros originais para a amostra de óleo de silicone e o corpo negro obtidos nos dois arranjos ópticos e (b) espectros resultantes em emissividade.	45
Figura 30. Espectros de uma lâmpada de mercúrio obtidos através da medida individual dos dois feixes difratados pelo AOTF	46
Figura 31. Dados adquiridos ao longo do tempo para o corpo negro aquecido a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e fixando-se o comprimento de onda monitorado a 2285 nm.	47

- Figura 32. Espectros (a) originais e (b) em emissividade para a amostra de óleo de silicone variando-se a frequência de modulação. $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $V = 10\text{ }\mu\text{L}$ 49
- Figura 33. (a) Espectros originais obtidos para todas as amostras analisadas e (b) espectros em emissividade para amostras contendo diferentes materiais de cobertura: PDMS = poli(dimetilsiloxano), PMOS = poli(metiloctilsiloxano), ODS = octadecilsilano, DMOS = dimetiloctilsilano, OS = octilsilano..... 55
- Figura 34. Gráfico de “scores” nas duas primeiras componentes principais resultante da PCA utilizando os espectros de emissão originais de diferentes materiais utilizados em cromatografia..... 56
- Figura 35. (a) Espectros em emissividade para amostras de fases estacionárias contendo diferentes quantidades de PDMS em comparação com o espectro da sílica nua Davisil e (b) variação da altura do pico a 2285 nm em função da concentração de PDMS. 57
- Figura 36. (a) Espectros em emissividade para amostras de sílicas nua com diferentes áreas superficiais específicas e (b) variação da altura do pico a 2200 nm em função da área superficial específica. 58
- Figura 37. Espectros de reflectância para amostras de sílicas nua com diferentes áreas superficiais específicas obtidos (a) antes e (b) após secagem em estufa. 59
- Figura 38. Espectros em emissividade para a amostra Lichrosorb contendo octilsilano ao longo do aquecimento a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 59
- Figura 39. Variação da emissividade a 2290 nm em função do tempo de aquecimento para as amostras de Lichrosorb contendo octilsilano ou octadecilsilano aquecidas a (a) $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou (b) $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 60
- Figura 40. Termogramas das amostras de Lichrosorb contendo octilsilano ou octadecilsilano como material de cobertura. 61
- Figura 41. (a) Espectros em emissividade adquiridos ao longo do aquecimento para uma amostra de óleo de girassol (amostra A) e (b) curva de estabilidade resultante. 67
- Figura 42. Curvas de estabilidade para quatro amostras de óleos com valores diferentes de tempo de indução. 67
- Figura 43. (a) Curvas de estabilidade obtidas em diferentes atmosferas para uma amostra de óleo de girassol (amostra A) e (b) curvas de estabilidade obtidas em diferentes temperaturas de aquecimento para uma amostra de óleo de canola (amostra I). 70
- Figura 44. (a) Variação do logaritmo natural do inverso do tempo de indução (TI) e (b) variação do logaritmo natural do coeficiente angular da reta obtida para o período de oxidação, ambos em função do inverso da temperatura em kelvin. 71
- Figura 45. Curvas de estabilidade para (a) amostras de óleos de soja e (b) amostras de óleos de arroz..... 72

Figura 46. Curvas de estabilidade para uma amostra de óleo de girassol (amostra B) sem adição de antioxidantes e após a adição de (a) α -tocoferol ou (b) γ -orizanol.....	73
Figura 47. Espectros em emissividade para (a) duas amostras óleos lubrificantes novos e (b) amostras de óleos lubrificantes usados com diferentes quilometragens de uso.....	77
Figura 48. Gráficos de “scores” resultantes de duas PCA utilizando espectros de emissão originais obtidos para (a) amostras de óleos lubrificantes novos e (b) amostras de óleos lubrificantes usados.	78
Figura 49. Espectros em emissividade para (a) uma amostra de etanol e (b) uma amostra de clorofórmio.....	79
Figura 50. (a) Espectros em emissividade para amostras de diferentes tipos de óleo vegetal e (b) gráfico de “scores” resultante da PCA utilizando os espectros de emissão originais de todas as amostras de óleo vegetal analisadas.	81
Figura 51. Gráfico de “scores” nas duas primeiras componentes principais resultante da PCA utilizando os espectros de absorção das amostras de óleo vegetal analisadas.	82
Figura 52. Espectros em emissividade para amostras de óxido de titânio com diferentes formas cristalinas.....	84
Figura 53. (a) Espectros em emissividade para três amostras de diferentes tipos de cimento Portland e (b) e gráfico de “scores” nas duas primeiras componentes principais resultante da PCA utilizando os espectros de emissão originais de todas as amostras de cimentos analisadas.	86
Figura 54. (a) Espectros em emissividade para amostras de óleo de soja e azeite de oliva e para uma amostra da mistura de ambos e (b) gráfico de correlação entre os valores de concentração de óleo de soja existentes nas amostras e os valores previstos através da calibração via PLS.	88
Figura 55. (a) Espectros em emissividade para algumas amostras de petróleos com diferentes valores de grau API e (b) gráfico de correlação entre os valores de grau API medidos pelo método de referência e previstos através da calibração via PLS.	91

1 Introdução

1.1 O Infravermelho Próximo

Infravermelho próximo (NIR) é o nome dado à região do espectro eletromagnético imediatamente superior à região visível em termos de comprimento de onda, ou seja, trata-se da região do infravermelho “mais próxima” à região visível. A descoberta do NIR é atribuída a Willian Herschel e a seu clássico experimento [1] de medida da temperatura de diferentes regiões de um feixe de luz previamente dispersado por um prisma e projetado sobre um anteparo. Surpreendentemente, Herschel obteve a temperatura mais alta para uma região não visível localizada imediatamente ao lado da radiação de cor vermelha. A região do NIR abrange, por definição, a radiação com comprimentos de onda na faixa entre 780 e 2500 nm [2]. Quando se utiliza o termo infravermelho próximo estendido, o limite superior da faixa espectral é definido como 3000 nm [3], correspondendo a fótons com energias (E_p) entre $2,65 \times 10^{-19}$ e $6,62 \times 10^{-20}$ J, de acordo com a equação de Planck:

$$E_p = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, e ν e λ são a frequência e o comprimento de onda da radiação eletromagnética, respectivamente.

1.2 Espectroscopia no Infravermelho Próximo

1.2.1 Aspectos Teóricos

O nível de interação da radiação eletromagnética com átomos e moléculas depende da energia dos fótons constituintes da radiação. Fótons podem excitar núcleos atômicos, elétrons não-ligantes ou participantes de ligação química, vibrações de ligações moleculares e rotações moleculares. Transições energéticas vibracionais fundamentais estão relacionadas à região do infravermelho médio

(MIR - 3000 a 40000 nm) e os sobretons e combinações dessas transições correspondem, em grande parte, à energia de fótons da região do NIR.

A vibração dos átomos envolvidos numa ligação química molecular, com o contínuo afastamento e aproximação dos átomos, pode ser representada pelo modelo do oscilador harmônico ideal. Nesse modelo, uma ligação química entre dois átomos é representada por uma mola interligando duas esferas e a contínua compressão e estiramento da mola representa a vibração dos átomos, como mostrado na Figura 1.

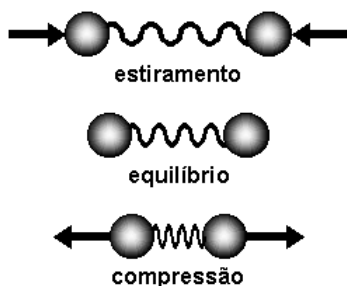


Figura 1. Representação da vibração de duas esferas interligadas por uma mola.

Esse sistema apresenta uma frequência (ν) de vibração natural, como os átomos em ligações químicas no estado fundamental, que é dada pela lei de Hook:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}}} \quad (2)$$

onde k é a constante de força da ligação, e m_1 e m_2 são as massas dos átomos envolvidos na ligação. Assim, a energia potencial (E) da vibração, em função da distância (x) entre as esferas, que representam os átomos, é dada pela equação a seguir:

$$E = \frac{1}{2} kx^2 \quad (3)$$

Porém, apesar da utilidade da equação 3 para facilitar o entendimento do conceito de energia potencial vibracional, essa equação não é aplicada com sucesso na previsão da energia potencial de vibração de átomos numa ligação química. O problema está no fato de que, segundo essa equação, uma vibração molecular

poderia ter valores contínuos de energia, os quais seriam dependentes apenas da distância entre os átomos. De acordo com a mecânica quântica, a energia vibracional envolvendo a ligação entre átomos numa molécula é quantizada em níveis de energia (E_v) discretos, dados pela equação a seguir:

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (4)$$

onde v é um número inteiro chamado de número quântico vibracional. Dessa forma, quando um fóton atinge uma molécula, se houver uma coincidência entre a frequência da radiação eletromagnética e a frequência natural de vibração dos átomos na ligação química e também houver uma variação do momento de dipolo ao longo da vibração, a molécula absorve a energia do fóton provocando um aumento da amplitude vibracional dos átomos e da energia potencial vibracional máxima, como representado na Figura 2. Assim, medindo-se a absorbância de radiação por uma amostra em função da energia dos fótons (variação do comprimento de onda ou da frequência) para a obtenção do seu espectro de absorção, as posições das regiões de máxima absorção (bandas de absorção) fornecem informações sobre as ligações químicas presentes na amostra. Além disso, de acordo com a Lei de Beer, a intensidade de cada banda é proporcional à concentração da espécie química que apresenta a transição vibracional relacionada à banda em questão. Como a maioria das moléculas encontra-se no estado fundamental ($v = 0$) à temperatura ambiente, a transição $v = 0$ para $v = 1$, chamada de transição fundamental, ocorre com bastante frequência e a variação de energia dessa transição ($E_1 - E_0$) está comumente relacionada à energia de fótons da região do MIR. Dessa forma, a maioria das bandas observadas em espectros obtidos na região do MIR está relacionada a transições vibracionais fundamentais.

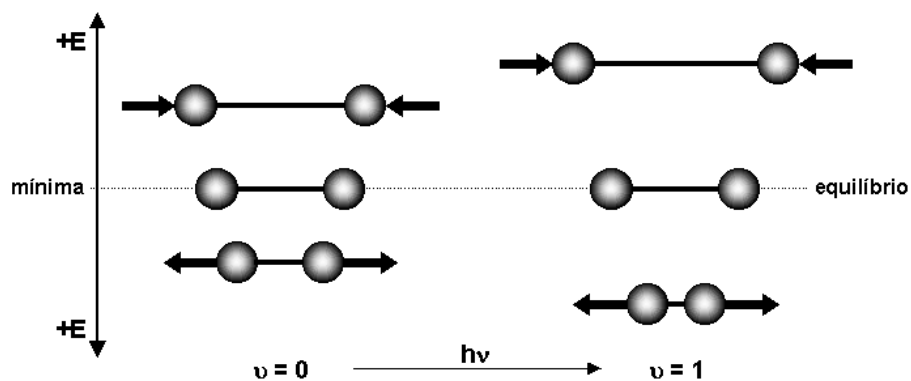


Figura 2. Efeito da absorção de um fóton sobre a energia potencial e a amplitude de vibração.

O comportamento da energia potencial vibracional para um oscilador harmônico já levando em consideração a existência de níveis quânticos de energia é mostrado na Figura 3a. Apesar da correção do modelo do oscilador harmônico pela quantização de energia, o modelo resultante apresenta as restrições de apenas permitir transições vibracionais com $\Delta v = 1$ e de tratar diferentes modos de vibração dentro de uma molécula de forma independente, portanto os chamados sobretons e combinações de transições vibracionais não existiriam. Além disso, segundo o modelo harmônico/quântico, a diferença de energia entre quaisquer dois níveis vibracionais adjacentes é sempre a mesma ($h\nu$) [3-6].

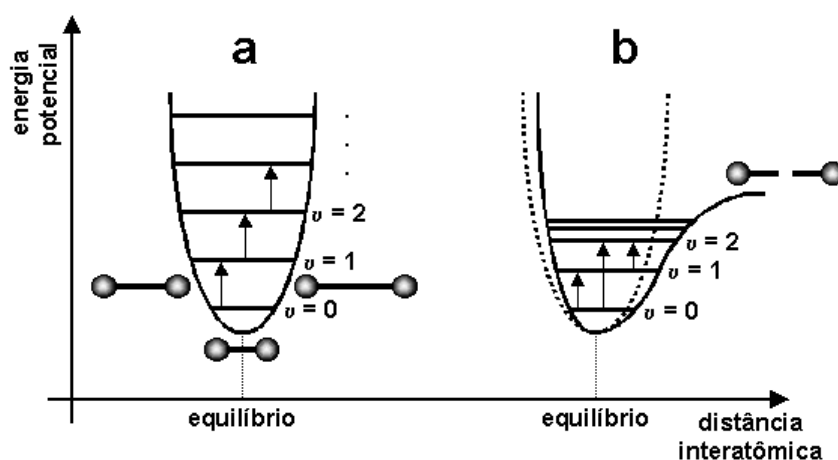


Figura 3. Comportamento da energia potencial em relação à vibração molecular para os modelos do (a) oscilador harmônico e (b) anarmônico.

Observações experimentais de que transições entre níveis energéticos vibracionais adjacentes a partir de um estado vibracional excitado ($v = 1$ para $v =$

2, $v = 2$ para $v = 3$) não apresentam a mesma variação de energia de transições vibracionais fundamentais e da ocorrência de sobretons de transições vibracionais fundamentais ($v = 0$ para $v = 2, 3, 4...$) evidenciam que vibrações moleculares não se comportam como osciladores harmônicos. Esses desvios em relação ao modelo harmônico são explicados por efeitos chamados de anarmonicidade mecânica e elétrica. A anarmonicidade mecânica provém da possibilidade de repulsão entre as nuvens eletrônicas quando ocorre a compressão da ligação química e da variação da constante de força da ligação ao longo do seu estiramento. Isto leva ao aparecimento de termos de ordem superior na equação que descreve a energia potencial vibracional:

$$E = \frac{1}{2} kx^2 + k' x^3 +(k' \ll k) \quad (5)$$

A aplicação de mecânica quântica ao modelo anarmônico resulta na descrição de níveis de energia vibracional através da equação a seguir:

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_m h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (6)$$

onde x_m é a constante de anarmonicidade da vibração, que assume valores entre 0,005 e 0,05. O comportamento da energia potencial vibracional para o modelo anarmônico/quântico é mostrado na Figura 3b. Para o caso de moléculas com mais de dois átomos, o modelo anarmônico/quântico prevê a possibilidade de combinação entre diferentes modos de vibração. Dessa forma, a equação da energia vibracional de um determinado modo de vibração passa a conter termos cruzados representando sua interação com outros modos de vibração:

$$E_v = \sum h\nu_r \left(v_r + \frac{1}{2} \right) + \sum \sum h x_{rs} \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \left(v_s + \frac{1}{2} \right) +(r \leq s) \quad (7)$$

onde ν_r e v_r são a frequência fundamental e o número quântico vibracional do modo de vibração r , respectivamente, ν_s é o número quântico vibracional do modo de vibração s e x_{rs} é a constante de anarmonicidade para a interação entre os modos de vibração r e s . A anarmonicidade elétrica está relacionada ao fato de

que um fóton somente é absorvido por uma vibração molecular caso haja uma variação do momento de dipolo ao longo do estiramento e compressão da ligação química, de tal forma que possa haver uma interação com a variação do campo elétrico da radiação eletromagnética. A anarmonicidade elétrica resulta numa variação não-linear do momento de dipolo com a variação da distância interatômica, permitindo a ocorrência de sobretons de transições vibracionais mesmo que não haja anarmonicidade mecânica. Este tipo de anarmonicidade ocorre em maior intensidade em ligações químicas envolvendo um átomo de hidrogênio e algum outro elemento mais pesado como carbono, oxigênio, nitrogênio e enxofre. Dessa forma, o modelo anarmônico/quântico prevê a ocorrência de sobretons de transições energéticas vibracionais (transições com $\Delta v \geq 2$) e de combinações entre diferentes modos de vibração, fenômenos que dão origem à maioria das bandas observadas em espectros obtidos na região do NIR. É importante salientar que a combinação entre diferentes modos de vibração ocorre mesmo se apenas um desses modos apresentar variação de momento de dipolo ao longo do movimento de vibração. Isto pode causar o aparecimento de bandas em espectros na região do NIR relacionadas a modos de vibração não detectáveis em espectros na região do MIR [3-6].

1.2.2 Histórico e Aplicações

Embora o NIR tenha sido a primeira região não-visível de radiação eletromagnética a ser descoberta, as baixas intensidades relativas das bandas de sobreton e combinação e a grande sobreposição entre bandas levaram ao pouco uso dessa região espectral para fins analíticos até a década de 70. Alguns trabalhos de revisão envolvendo o estudo de espectros de líquidos orgânicos [7] e abordando aspectos teóricos e instrumentais da técnica [8] podem ser citados durante esse período, mas ainda assim a espectroscopia no NIR era descrita como uma “área de estudo negligenciada” [9]. Mesmo no início da década de 80, um trabalho refere-se à espectroscopia no NIR como uma “técnica analítica adormecida” [10]. A região do MIR teve uma aplicação analítica mais imediata devido à alta intensidade das bandas de transições vibracionais fundamentais e da

maior facilidade de interpretação dessas bandas. Porém, utilizando-se medidas de reflectância difusa para a obtenção dos espectros, as baixas intensidades das bandas no NIR puderam ser compensadas através da utilização direta de amostras sólidas, sem qualquer tipo de diluição ou controle severo da espessura. Apesar dessa forma de medida ter sido descrita no início da década de 30 [11], apenas durante a década de 60 ela foi utilizada por Karl Norris para a determinação do teor de umidade em produtos agrícolas [12], num dos primeiros trabalhos envolvendo uma aplicação realmente prática da espectroscopia no NIR e que provocou uma revolução no uso da técnica. Além da utilização da reflectância difusa, o trabalho de Karl Norris foi o primeiro a realizar uma determinação quantitativa utilizando simultaneamente medidas em mais de um comprimento de onda (análise multivariada), contrapondo a utilização clássica de apenas um comprimento de onda através da Lei de Beer. Após os trabalhos pioneiros de Karl Norris, a espectroscopia no NIR foi fortemente impulsionada nas décadas de 80 e 90 pelo avanço da instrumentação relacionada à técnica e desenvolvimento dos microcomputadores, participando do nascimento da Quimiometria [13], disciplina voltada para análise multivariada [3,6,14,15].

Atualmente, a espectroscopia no NIR está presente em praticamente todas as áreas da química analítica, dado o nível de desenvolvimento que a tecnologia relacionada a essa técnica atingiu nos últimos anos. Para se ter uma idéia da ampla diversidade de aplicações da espectroscopia no NIR, os setores de maior utilização da técnica incluem áreas como agrícola, médica, ambiental, petroquímica e farmacêutica. Diversos artigos de revisão têm sido publicados recentemente abordando as diversas aplicações da técnica [6,16,17]. Como desvantagens, a sensibilidade relativamente baixa da espectroscopia no NIR ainda restringe sua aplicação a análises de constituintes em concentrações superiores a 0,1 %. Além disso, como determinações quantitativas somente são possíveis através de prévia correlação entre os valores do parâmetro de interesse para um determinado grupo de amostras e os espectros obtidos, a técnica é dependente de metodologias analíticas bem estabelecidas para a determinação desse parâmetro durante a etapa de calibração. Por outro lado, por se tratar de

uma técnica não-destrutiva e que praticamente não requer pré-tratamento da amostra, a espectroscopia no NIR é facilmente adaptada para análises em tempo real de processos de produção [5,14].

1.3 Filtros Óptico-Acústicos Sintonizáveis

Provavelmente o maior avanço na instrumentação relacionada à espectroscopia no NIR na década de 90 tenha sido o desenvolvimento dos chamados filtros óptico-acústicos sintonizáveis (AOTF), um novo tipo de monocromador. Em 1922, Brillouin introduziu o princípio físico de funcionamento dos AOTF ao propor que um feixe de luz poderia se difratado por uma onda acústica propagando em um material transparente devido a uma modulação periódica do índice de refração do material ao longo da direção de propagação da onda, fato que foi experimentalmente observado por Debye e Sears em 1932 [14,18,19].

A difração de um feixe de luz por uma onda acústica pode ser explicada em termos de interações de onda ou colisões entre partículas. No primeiro caso, como a velocidade da luz é cerca de cinco ordens de grandeza superior à velocidade do som, a onda acústica pode ser considerada estacionária durante o tempo requerido para a passagem do feixe de luz pelo cristal. Como a onda acústica, por ser uma onda mecânica, gera regiões de compressão e rarefação ao longo do cristal, as porções da onda eletromagnética que passam através das regiões de compressão serão atrasadas, enquanto que as porções da onda eletromagnética que passam através das regiões de rarefação serão aceleradas, resultando numa frente de onda difratada inclinada em relação à frente de onda incidente. Se o comprimento da interação entre as ondas luminosas e acústicas for suficientemente grande de forma que o cristal não possa ser considerado uma grade de difração fina, somente a difração de primeira ordem ocorrerá, uma vez que as difrações de ordem superiores sofrerão interferência destrutiva total (difração de Bragg). A partir de um ponto de vista teórico quântico, a interação entre o som e a luz pode ser tratada como colisões entre fótons e fónons. Assim, a

difração da luz por um feixe de onda acústica envolve uma série de colisões, cada uma consistindo na aniquilação de um fóton e um fónon com a simultânea criação de um fóton difratado, de frequência superior ou inferior à frequência do fóton incidente, o que é determinado pela direção da onda sonora em relação ao feixe de luz incidente [18].

O efeito óptico-acústico pode ocorrer em meios isotrópicos, que apresentam o mesmo índice de refração para os feixes de luz incidente e difratado, e meios anisotrópicos, também chamados de birrefringentes, que apresentam índices de refração diferentes de acordo com a direção de propagação do feixe de luz, fazendo com que os índices de refração para os feixes incidente e difratado sejam diferentes. A interação óptico-acústica em meios isotrópicos é extremamente dependente do ângulo de incidência e independente do comprimento de onda da luz, servindo de aplicação apenas para colimação e deflexão da luz incidente. Já a interação óptico-acústica em meios anisotrópicos pode ser de dois tipos: colinear e não-colinear. A interação colinear é sensível ao comprimento de onda e altamente tolerante à variação do ângulo de incidência, porém filtros que utilizam esse tipo de interação são geralmente feitos de quartzo e utilizados nas regiões do ultravioleta e visível. Para a região do infravermelho, os AOTF são construídos a partir de cristais de TeO_2 , o que somente é possível através de um corte específico desse cristal de modo a proporcionar uma interação óptico-acústica não-colinear [18].

Assim, em um AOTF para a região do NIR, um transdutor acústico constituído por um material piezelétrico (LiNbO_3) recebe um sinal elétrico de rádio-frequência (RF) e o converte em uma onda acústica que se propaga num cristal de TeO_2 , o qual é atravessado por um feixe de luz policromático, como mostrado na Figura 4. O efeito óptico-acústico produz dois feixes monocromáticos na saída do AOTF, polarizados ortogonalmente um em relação ao outro, e desviados angularmente, e em sentidos opostos, em relação ao feixe não difratado (feixe de ordem zero).

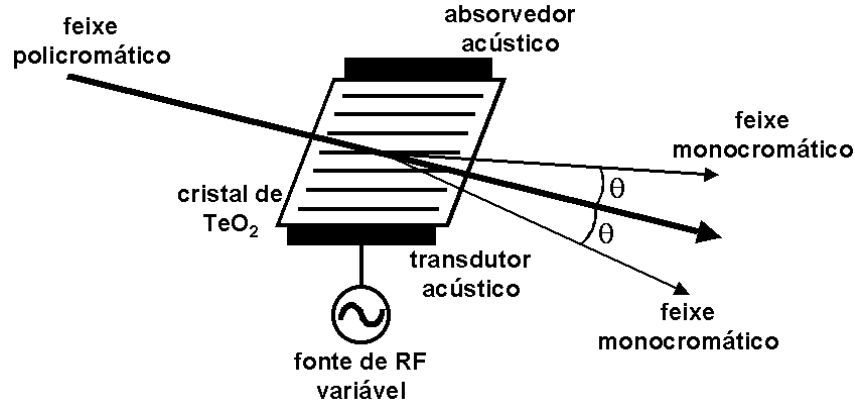


Figura 4. Representação do funcionamento de um AOTF.

Os comprimentos de onda (λ) dos dois feixes difratados são bastante próximos e dependentes da frequência da onda acústica (f_a), que é igual à frequência do sinal de RF aplicado no AOTF, de acordo com a equação a seguir:

$$\lambda = \Delta n \alpha \frac{v_a}{f_a} \quad (8)$$

onde Δn é a birrefringência do cristal de TeO₂, v_a é a velocidade da onda acústica e α é um parâmetro dependente das dimensões físicas do cristal [14,19]. Assim, variando-se a frequência do sinal de RF aplicado no AOTF, varia-se os comprimentos de onda dos feixes difratados e, portanto, obtém-se a varredura de um espectro na região do NIR através da detecção de um desses feixes. A detecção simultânea dos dois feixes difratados torna possível o desenvolvimento de um espectrofotômetro de duplo-feixe [20]. Alguns artigos de revisão têm abordado diferentes aplicações dos AOTF em espectroscopia [19,21,22].

O AOTF possui as vantagens de não possuir partes móveis, e de apresentar uma alta eficiência na transmissão da radiação selecionada (até 98% dividido entre os dois feixes difratados) e uma saída com largura de banda extremamente estreita (podendo chegar até a alguns décimos de nanômetros). Além disso, sua alta velocidade de resposta possibilita uma alta velocidade de varredura espectral ou uma rápida transição entre valores definidos de comprimentos de onda.

1.4 Espectroscopia de Emissão no Infravermelho

1.4.1 Aspectos Teóricos

Como as moléculas tendem a permanecer em estados de menor energia, a energia absorvida por uma molécula através de sua excitação vibracional pode ser liberada por meio radiativo com seu retorno para estados de menor energia (decaimento de energia) e a emissão de fótons cujas energias estão relacionadas às transições vibracionais ocorridas, como mostrado na Figura 5. Assim, medindo-se a intensidade de radiação emitida por uma amostra em função do comprimento de onda para a obtenção do seu espectro de emissão, deve-se obter as mesmas informações presentes em seu espectro de absorção. Quando se deseja medir a emissão de radiação e não a absorção, a excitação vibracional da amostra não necessariamente precisa ser feita através de incidência de radiação eletromagnética. Além disso, a absorção de fótons promove uma excitação vibracional seletiva, dependente da energia dos fótons, e parte do decaimento de energia pode ocorrer por meio de relaxações e conversões internas, que levam à conversão da energia absorvida em calor e não em emissão de radiação. Dessa forma, a excitação vibracional da amostra pode ser feita através de processos não-radiativos como a excitação térmica por meio de uma fonte de calor, a qual pode promover a excitação de todos os possíveis modos vibracionais dependendo da temperatura de aquecimento da amostra. Assim, para a obtenção do seu espectro de emissão, uma amostra pode ser excitada a níveis de energia vibracional mais altos através do seu aquecimento, com a emissão de luz decorrente do decaimento de energia sendo monitorada por um sistema monocromador-detector (espectrômetro). O espectro de emissão molecular registrado deve apresentar um perfil espectral (posição das bandas e intensidades relativas) bastante semelhante ao apresentado pelo espectro de absorção da mesma amostra.

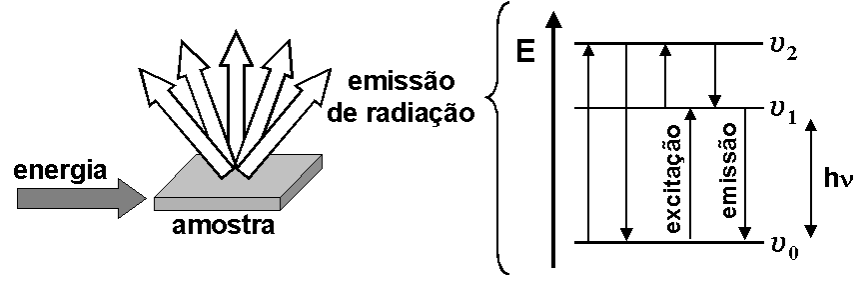


Figura 5. Representação da emissão de radiação através do decaimento de energia.

A intensidade de radiação emitida a um determinado comprimento de onda, por unidade de ângulo sólido, por uma amostra aquecida a uma determinada temperatura é chamada de luminância (L) ou radiância espectral. Para entender como a luminância de uma amostra está relacionada com a temperatura e o comprimento de onda é preciso remeter à emissão de radiação de um corpo negro. Um corpo negro é uma fonte de radiação com a máxima luminância possível em uma ampla faixa de comprimentos de onda. A luminância de um corpo negro em função do comprimento de onda (λ), em metros, e da temperatura (T), em kelvin, pode ser descrita pela função de distribuição de Planck (H), expressa pela equação a seguir [23,24]:

$$H(\lambda, T) = 2hc^2 \left\{ \lambda^5 \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right] \right\}^{-1} \quad (9)$$

onde h , c e k representam a constante de Planck, a velocidade da luz e a constante de Boltzmann, respectivamente. Para temperaturas entre 100 e 600 °C, por exemplo, H assume valores, em função do comprimento de onda, mostrados na Figura 6.

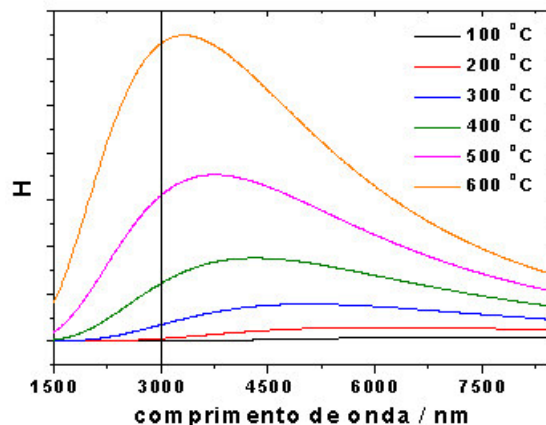


Figura 6. Variação da intensidade de emissão em função do comprimento de onda para várias temperaturas.

Através da equação 9, é possível estimar o comprimento de onda de máxima intensidade de emissão (λ_{max}) para uma dada temperatura de aquecimento. A equação que correlaciona esses parâmetros, conhecida como lei de deslocamento de Wien, é mostrada a seguir, sendo o comprimento de onda dado em micrometros [23]:

$$\lambda_{max} = \frac{2,9 \times 10^3}{T} \quad (10)$$

Além das informações descritas para um corpo negro, a intensidade de emissão de qualquer espécie emissora está diretamente relacionada à fração de espécies num determinado estado excitado em relação às espécies no estado fundamental (N_j/N_0). A influência da temperatura sobre a fração de espécies excitadas é descrita pela função de distribuição de Boltzmann, mostrada a seguir:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \quad (11)$$

onde P_j e P_0 são fatores estatísticos determinados pela multiplicidade de estados de igual energia que podem ser encontrados para os estados excitado e fundamental e E_j é a diferença de energia entre esses estados.

Com base nas informações descritas, pode-se fazer algumas considerações a respeito da influência da temperatura sobre a intensidade de emissão. A partir da equações 9 e 10, é possível prever que o aumento da

temperatura de aquecimento provoca um deslocamento da intensidade máxima de emissão em direção a comprimentos de onda de maior energia. Tendo como base o comprimento de onda de 3000 nm, por exemplo, a intensidade máxima de emissão somente atingiria a região do NIR em temperaturas superiores a 690 °C. Além disso, as equações 9 e 11 permitem estabelecer que, para um dado comprimento de onda, o aumento da temperatura de aquecimento leva a um aumento exponencial da intensidade de emissão, como mostrado na Figura 7 para o comprimento de onda de 3000 nm e temperaturas entre 100 e 600 °C.

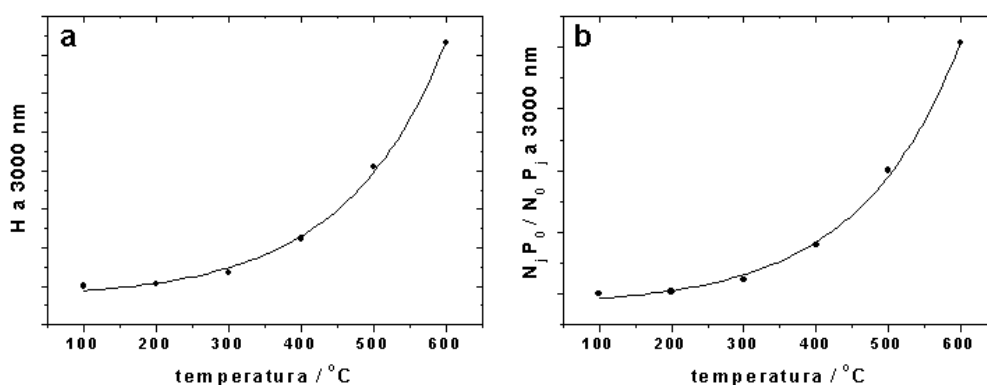


Figura 7. Previsão da intensidade máxima de emissão em função da temperatura para o comprimento de onda de 3000 nm com base nas equações (a) 9 e (b) 11.

Porém, deve haver um compromisso entre um aumento de temperatura para favorecer um maior sinal analítico e uma diminuição de temperatura para se evitar a degradação térmica da amostra, quando não se deseja estudar essa degradação. Dessa forma, como comumente se trabalha a temperaturas cuja intensidade máxima de emissão se encontra na região do MIR, a espectroscopia de emissão no infravermelho médio (MIREs) provavelmente apresenta a desvantagem, em relação à espectroscopia de emissão no infravermelho próximo (NIREs), de necessitar de amostras com menores espessuras para se evitar a auto-absorção da radiação emitida devido à maior intensidade de emissão. O fenômeno de auto-absorção é caracterizado pela absorção, pelas moléculas mais próximas à superfície da amostra, da radiação emitida pelas moléculas mais próximas à fonte de aquecimento. De fato, poucos trabalhos com MIREs utilizam amostras com espessuras superiores a 100 μm [25-27]. Assim, a menor

intensidade de emissão em NIRES provavelmente pode ser compensada através da utilização de amostras com maiores espessuras. Porém, ainda considerando a intensidade máxima de emissão, a MIREs deve apresentar a vantagem de necessitar de temperaturas de aquecimento menores para se obter sinais analíticos detectáveis. De fato, um trabalho com MIREs chega a medir sinais de emissão para amostras à temperatura ambiente através do resfriamento do sistema de detecção [28].

Os sinais de emissão medidos na região do infravermelho devem ser convertidos para uma unidade de intensidade de emissão apropriada. A literatura apresenta alguma controvérsia em relação ao tratamento de dados e à unidade de intensidade a serem adotados. Muitos trabalhos utilizam a emitância (e) como unidade de intensidade de emissão, a qual utiliza a emissão de um corpo negro experimental como sinal de referência para correção da emissão de uma amostra, como mostrado na equação a seguir [23]:

$$e = \frac{L_{amostra}}{L_{negro}} \quad (12)$$

onde $L_{amostra}$ e L_{negro} são os sinais de emissão (luminâncias) medidos para uma amostra e um corpo negro experimental a uma dada temperatura e comprimento de onda. A emitância corrige a contribuição da função de resposta instrumental sobre o espectro de emissão. Outro método bastante utilizado para se calcular a emitância é baseado em medidas de sinais de emissão em duas temperaturas diferentes visando a eliminação de contribuições da radiação de fundo sobre o espectro de emissão, como mostrado na equação a seguir [29]:

$$e = \frac{(L_{T2} - L_{T1})_{amostra}}{(L_{T2} - L_{T1})_{negro}} \quad (13)$$

onde L_{T2} e L_{T1} são os sinais de emissão obtidos nas temperaturas $T2$ e $T1$, com $T2 > T1$, a um dado comprimento de onda. De acordo com a lei de Kirchhoff, a relação entre a emitância, a reflectância (r) e a transmitância (t) de uma amostra, considerando uma emissão hemisférica a partir de uma superfície plana, é dada pela equação a seguir [23]:

$$e + r + t = 1 \quad (14)$$

Praticamente todos os trabalhos com emissão no infravermelho utilizam uma superfície metálica brilhante para aquecimento das amostras, uma vez que tal superfície apresenta uma refletância bastante alta e, portanto, uma emitância próxima de 0, não interferindo na emitância da amostra. Como corpo negro experimental, comumente utiliza-se materiais escuros e sem brilho, como uma superfície metálica pintada com tinta preta fosca [24,30], uma superfície de alumínio anodizado [31] ou grafite [32,33], por exemplo, uma vez que esses materiais apresentam transmitância e refletância próxima de 0 e, portanto, uma intensidade de emissão máxima. Tem-se utilizado também como corpo negro experimental a própria amostra, porém com uma espessura bastante superior à utilizada quando se obtém seu espectro de emissão, com o intuito de se corrigir a contribuição da refletância da amostra, mesmo que pequena, sobre o sinal de emissão [34]. Considerando que uma amostra apresente um sinal de emissão significativo e que seu espectro de emissão deve ser bastante semelhante ao seu espectro de absorção, pode-se considerar que sua refletância seja próxima de 0 e, portanto, a equação 14 se transforma em:

$$e = 1 - t \quad (15)$$

o que concorda com o pressuposto de que o espectro de emissão de uma amostra (expresso em emitância) deve ser aproximadamente igual ao seu espectro de absorção (expresso na forma de $(1 - t)$) [30]. Rearranjando a equação 15, obtém-se que a expressão $(1 - e)$ é igual à transmitância, o que mostra que a emitância não apresenta uma relação linear com a espessura da amostra e a concentração de espécies emissoras. Dessa forma, erroneamente, muitos trabalhos com MIREs realizam o tratamento de espectros em emitância utilizando manipulações de dados permitidas apenas para espectros em absorbância. Para a conversão dos espectros para uma unidade de intensidade de emissão que seja proporcional à espessura da amostra e à concentração de espécies emissoras, deve-se utilizar o logaritmo decimal negativo de $(1 - e)$, da mesma forma como é feito na conversão de transmitância para absorbância, dando origem à emissividade (E) [24]:

$$E = -\log(1 - e) = -\log\left(1 - \frac{L_{amostra}}{L_{negro}}\right) \quad (16)$$

1.4.2 Histórico e Aplicações

Os mais antigos experimentos em MIREs podem ser atribuídos ao ano de 1902, com o trabalho feito por Coblentz [35]. Quarenta anos mais tarde, em 1950, McMahon [36] propôs uma teoria para emissão no infravermelho através de um material semi-transparente. Essa teoria foi desenvolvida para o caso de uma emissão unidirecional normal à superfície da amostra. Gordon [37], em 1956, refinou a teoria para incluir radiação emitida hemisfericamente à partir da superfície.

As grandes desvantagens de técnicas analíticas baseadas na emissão de radiação estão na relativa baixa intensidade do sinal e na aplicação restrita a amostras termicamente estáveis na temperatura de aquecimento quando não se deseja avaliar suas estabilidades térmicas. Essa baixa intensidade do sinal de emissão explica o aumento do interesse pela MIREs com o desenvolvimento dos espectrômetros baseados em transformada de Fourier (FTIR), devido à alta sensibilidade desses instrumentos na detecção de baixas intensidades de energia. A baixa intensidade de emissão explica também a existência de poucos trabalhos com MIREs anteriores à década de 70. Em 1958, Eischens e Pliskin [38] realizaram experimentos exploratórios sobre a possibilidade de uso da MIREs para o estudo de moléculas quimioadsorvidas em superfícies metálicas. Wilmshurst [39], em 1963, e Kozlowski [40], em 1968, estudaram cloretos e nitratos alcalinos fundidos a altas temperaturas utilizando MIREs. Low e Inoue [41,42], em 1964 e 1965, obtiveram espectros de emissão no infravermelho de amostras de ácido oleico em superfície de alumínio e de vários outros tipos de ácidos oleosos em superfície de aço, melhorando um pouco a resolução dos espectros relatados por Eischens e Pliskin.

Em 1965 e 1966, Low e Coleman [43-45] foram os primeiros a aplicar um FTIR na obtenção de espectros de emissão. Eles obtiveram espectros de

superfícies de minerais e de diferentes tipos de pesticidas, atingindo resoluções e sensibilidades significativamente superiores aos trabalhos relatados anteriormente. Em 1972, Griffiths [46] fez considerações adicionais sobre o uso do FTIR em espectroscopia de emissão através da obtenção do espectro de emissão de amônia gasosa e de estudos sobre a ocorrência de auto absorção em espectros de graxa de silicone sobre uma superfície metálica.

Além do uso do FTIR, à partir da década de 70 novos recursos foram incorporados à técnica de MIREs para possibilitar um aumento na razão sinal/ruído. Podem ser citados a otimização do ângulo de captação da radiação emitida [47,48] de acordo com a teoria proposta por Greenler [49]; o resfriamento do sistema de detecção em nitrogênio líquido [28]; a coleta de uma maior quantidade de ângulos de emissão através do uso de espelhos do tipo elipsoidal ou parabolóide [31,50]; o aquecimento intermitente da amostra para se evitar a auto-absorção da radiação emitida [51-53]; e a polarização e/ou modulação da radiação emitida [47,54,55]. Além disso, diversos tipos de fontes de aquecimento têm sido empregadas na excitação das amostras. Aquecedores elétricos constituem o tipo mais comum de fonte de aquecimento [31,50,56], mas também encontra-se trabalhos utilizando jato de gás aquecido [53], chama [57] e lasers [27,51].

Ao longo dos últimos anos, a MIREs tem sido utilizada em diversas áreas da química analítica. Podem ser citados trabalhos envolvendo caracterização [26,53] e degradação de polímeros [25], análise de madeira [58], caracterização [59] e degradação de minerais [60], análise de fibras têxteis [33], análise atmosférica [61], análise clínica [62], análise de superfícies metálicas [30,31] e análise em tempo real em processos de produção [63].

Além da simples aquisição de espectros de emissão, o que proporciona apenas uma análise qualitativa, alguns trabalhos utilizam calibração multivariada para a correlação dos espectros obtidos com alguma propriedade de interesse, como análises quantitativas de temperatura, espessura e teores de boro e fósforo em amostras de borofosfosilicatos [63,64]; de temperatura, espessura e teor de acetato de vinila em amostras de polímeros de acetato de etilenovinila [26]; de

teores de metacrilato de metila e acetato de vinila em amostras de copolímeros de metacrilato de metila e butila e amostras de copolímeros de acetato de etileno e vinila [53]; e de teores de lignina, hemicelulose, glucano e extrativos em madeira [58].

Técnicas analíticas baseadas na emissão de radiação apresentam algumas vantagens em relação a técnicas baseadas em absorção. A principal é que a amostra por si só já é a fonte do sinal analítico, o que favorece o desenvolvimento de métodos que não necessitam de sondas quando a amostra pode ser aquecida, emitindo radiação. Em diversos processos industriais que já envolvem seu aquecimento, a amostra já está naturalmente emitindo radiação, tornando mais viável a aplicação de técnicas que envolvam a análise direta da radiação emitida. Além disso, a quantidade de amostra requerida para se obter sinais analíticos detectáveis é muito pequena e amostras sólidas e opacas podem ser utilizadas sem necessidade de pré-tratamento. Através da excitação térmica da amostra, pode-se também acompanhar seu comportamento e suas possíveis transformações em diversas temperaturas e num ambiente livre de umidade e com atmosfera controlada.

Apesar da ampla utilização da MIREs e da ampla aplicação da espectroscopia de absorção no NIR na solução de problemas analíticos da vida real, há apenas dois trabalhos na literatura envolvendo a NIREs e sua exploração para fins analíticos. Um desses trabalhos nem trata especificamente da técnica de NIREs, apenas apresenta um espectro de emissão de uma amostra de vidro abrangendo a região acima de 2400 nm [65], e o outro trabalho envolve apenas amostras gasosas [66]. A maioria das aplicações envolvendo emissão no NIR ainda se restringe à análise da radiação emitida por estrelas e regiões do espaço para estudos de suas composições em trabalhos ligados às áreas de Astronomia e Astrofísica [67]. A escassez de trabalhos com NIREs está relacionada à baixa intensidade de emissão na região do NIR em relação ao MIR, como já mencionado (ver Figura 6), e, portanto, à dificuldade de se obter sinais de emissão detectáveis e com razão sinal/ruído adequada sem a necessidade de um aquecimento a temperaturas excessivamente altas, o que restringiria a

aplicabilidade da técnica devido à degradação das amostras. Não há na literatura descrição da utilização de AOTF em espectroscopia de emissão no infravermelho. Em relação à baixa intensidade do sinal analítico em técnicas baseadas na emissão de radiação, e principalmente na emissão no NIR, a alta eficiência na transmissão da radiação selecionada pelos AOTF tornam esses dispositivos bastante apropriados para utilização em NIRES. Além disso, essa baixa intensidade de emissão pode possibilitar a detecção simultânea dos dois feixes difratados pelo AOTF, modulados sobre o feixe não difratado, através de um único detector e sem que haja a saturação do seu sinal. Dessa forma, a escassez de trabalho com NIRES e a não utilização de AOTF em emissão no infravermelho justificam os objetivos desse trabalho de doutorado.

2 Objetivos

- Desenvolver um novo instrumento para NIRES empregando um AOTF como seletor de comprimento de onda e utilizando a energia dos dois feixes difratados por esse dispositivo para máximo aproveitamento da intensidade de emissão.
- Demonstrar o potencial analítico do novo instrumento através de aplicações qualitativas e quantitativas, algumas dessas fazendo uso de análise multivariada.

3 Desenvolvimento Instrumental

3.1 Montagem do Gerador de RF

O espectrômetro de emissão desenvolvido foi baseado num AOTF Brimrose TEAF_1.5-3.0, com cristal de TeO_2 e abertura óptica de 7 mm, para seleção do comprimento de onda na faixa de 1500 a 3000 nm com resolução variando de 9 a 37 nm ao longo da faixa espectral. A seleção do comprimento de onda de 1500 a 3000 nm ocorria através da aplicação de um sinal de RF com frequência de 68 a 34 MHz, respectivamente, e com potência dissipada no AOTF entre 2 e 4 W. Dessa forma, foi necessário o desenvolvimento de um gerador de RF.

O gerador de RF desenvolvido foi constituído por uma placa sintetizadora digital de rádio-freqüência (Analog Devices AD9852), um circuito de comunicação digital multiplexado contendo 3 “latches” 74HC373, um circuito contendo um cristal oscilador e um inversor digital 74HC04B para geração de um sinal de referência de 27,0 MHz (“clock” de referência) e um circuito modulador baseado num temporizador HA17555 para geração de uma onda quadrada digital de 168,0 Hz. O controle da placa AD9852 foi feito por uma interface paralela de troca de dados ICP-DAS A8111, localizada no interior de um microcomputador, através de um programa computacional desenvolvido em Microsoft Visual Basic 5. Um esquema do circuito de comunicação envolvendo a interface A8111 e a placa AD9852 é mostrado na Figura 8.

O controle da placa AD9852 foi feito através de 20 linhas de comunicação existentes em seu conector J10, sendo 8 linhas representando os dados a serem gravados no chip principal da placa, 6 linhas que definem um endereço de gravação no chip principal e 6 linhas de controle da comunicação. O circuito contendo os 3 “latches” permitiu o acesso às 20 linhas digitais de comunicação da placa AD9852 utilizando apenas 11 linhas digitais da interface A8111, sendo 8 linhas de dados e 3 linhas para controle individual dos “latches” (“latch enable”). Das 20 linhas de comunicação da placa AD9852, as 8 linhas de dados foram conectadas às saídas do “latch” 3, as 6 linhas de endereço foram conectadas ao “latch” 2 e 5 das 6 linhas de controle foram conectadas ao “latch” 1. A linha 2 de

controle (não conectada ao “latch” 3) foi conectada diretamente a um sinal de +3,3 V (“sinal alto”), o que informou à placa AD9852 que a comunicação seria feita de forma paralela, utilizando suas 8 linhas de dados e 6 de endereçamento. A placa também poderia ser programada via comunicação serial, aonde as informações de dados e endereçamento seriam passadas através de uma única linha de comunicação. Porém, descobriu-se que para o propósito do trabalho apenas 2 das 6 linhas de controle da comunicação eram necessárias: a linha 0, utilizada para reinicializar (“reset”) a placa, e a linha 4, utilizada para a gravação dos dados no endereço especificado. As linhas 1 e 5 foram mantidas constantemente aterradas (“sinal baixo”) e a linha 3 foi mantida constantemente em “sinal alto” como a linha 2. A gravação dos dados em endereços específicos do chip principal da placa AD9852 determinavam seu modo de operação, a frequência e a amplitude do sinal de RF gerado, por exemplo. Dependendo do modo de operação da placa, era possível definir dois valores de frequência para que o sinal de RF gerado fosse alternado entre esses valores. Cada valor de frequência era definido pela gravação de 8 bits em 6 endereços distintos do chip principal da placa AD9852, totalizando uma resolução de 48 bits.

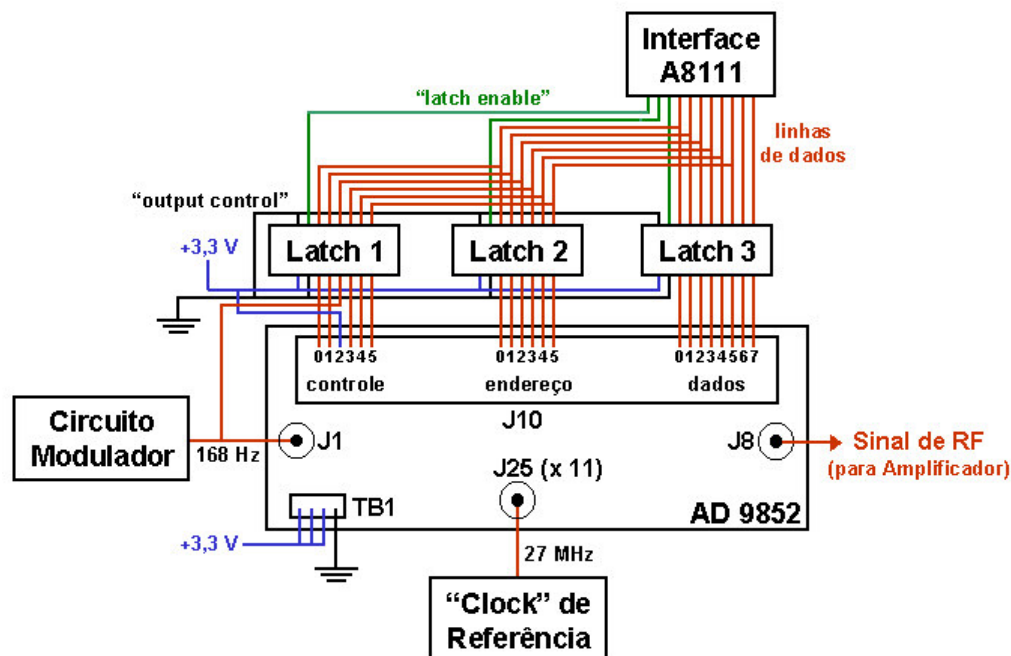


Figura 8. Esquema do circuito eletrônico de controle da placa AD9852 através da interface A8111.

Para gerar um sinal de RF com uma frequência específica, a placa AD9852 necessitava que fosse fornecido um sinal de referência com uma frequência fixa, chamado de “clock” de referência, através do seu conector J25. Assim, foi montado um circuito que gerava um sinal de referência de 27 MHz, representado na Figura 9a. O sinal gerado era multiplicado internamente pela placa por 11, resultando num “clock” interno de 297 MHz. Esse valor possibilitava, teoricamente, a geração de sinais de RF de até 148,5 MHz pela placa AD9852.

Para que a placa AD9852 gerasse um sinal de RF modulado, era necessário fornecer um sinal de modulação através do seu conector J1. Esse sinal deveria ser constituído por uma onda quadrada de lógica CMOS (“complementary metal oxide semiconductor”), o que significa 0 V para “sinal baixo” e 3,3 V para “sinal alto”, com a frequência de modulação desejada. Dessa forma, foi montado um circuito que gerava um sinal de modulação de 168 Hz, representado na Figura 9b. Antes de ser ligado ao conector J1, o sinal de modulação passava através de uma porta lógica AND CMOS, possibilitando o controle de ativar ou desativar a aplicação do sinal de modulação por meio da terceira linha de saída do “latch” 1 (não conectada às linhas de controle de comunicação da placa AD9852) e também a transformação do sinal de TTL (“transistor transistor logic”), o que significa 0 V para “sinal baixo” e 5 V para “sinal alto”, para CMOS. Ajustando-se seu modo de operação para “frequency shift keying” (FSK), a placa AD9852 gerava um sinal de RF cuja frequência se alternava, com a frequência de modulação, entre dois valores pré-definidos. Dessa forma, mantendo-se um dos valores de frequência do sinal de RF sempre em 0 MHz, obtinha-se um sinal de RF modulado de frequência desejada, definida pelo outro valor de frequência, no conector J8 da placa AD9852. A aplicação de um sinal de RF modulado no AOTF resultava numa modulação na seleção do comprimento de onda, o que permitia a discriminação da radiação emitida pela amostra em relação à radiação ambiente e possibilitou a montagem de um instrumento cujo sistema óptico não necessitou de isolamento em relação a radiações externas. Assim, o sinal de modulação também foi ligado a um amplificador “lock-in” para permitir a aquisição do sinal do detector utilizado no instrumento (discutido adiante).

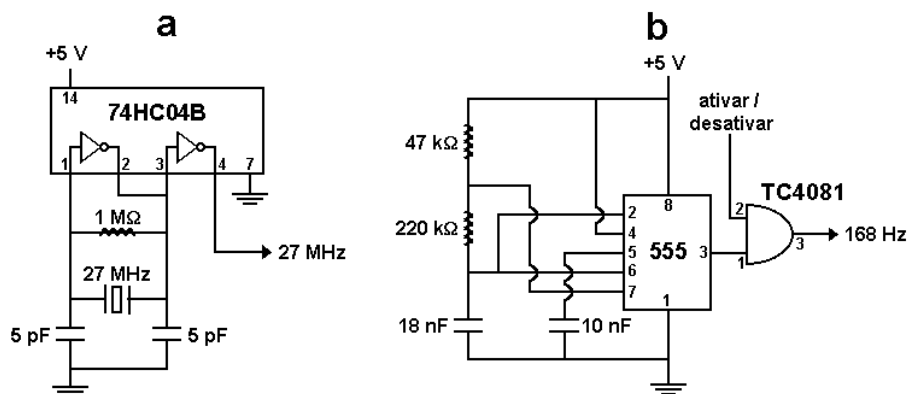


Figura 9. Esquema dos circuitos eletrônicos para geração (a) do "clock" de referência e (b) do sinal de modulação.

Como a placa AD9852 gerava sinais de RF com amplitude de, no máximo, 20 mA pico a pico (p-p), a ligação do sinal gerado pela placa diretamente no AOTF significaria uma potência dissipada no AOTF de 1,25 mW, uma potência muito abaixo da requerida para o seu funcionamento (2 a 4 W). Dessa forma, o conector J8 da placa AD9852 foi conectado a um amplificador de RF RF-Gain BBM2C4AJT de 40 dB (ganho de 100 vezes) antes de sua conexão no AOTF. Com a amplificação, o sinal de máxima amplitude gerado pela placa AD9852 resultava numa potência dissipada no AOTF de 3,125 W, um valor bastante adequado para o bom funcionamento do AOTF. Valores menores de potência, se necessários, poderiam ser utilizados alterando-se o valor da amplitude do sinal de RF através do programa computacional desenvolvido e por meio da interface A8111.

3.2 Montagem Inicial do Instrumento

Além do AOTF, do gerador de RF e do microcomputador contendo a interface A8111, a montagem inicial do espectrômetro de emissão foi constituída por um ferro de solda como fonte de aquecimento para a excitação das amostras; uma ponteira de alumínio de 1,5 cm de diâmetro adaptada à extremidade do ferro de solda para conter a amostra a ser analisada; um termopar tipo K conectado a um medidor digital para a monitoração da temperatura de aquecimento; um varivolt para controle da temperatura de aquecimento através do controle da

voltagem aplicada no ferro de solda; uma lente de CaF_2 para a focalização da radiação emitida na entrada do AOTF; um detector de PbS Ealing Electro-Optics 043/035 resfriado termoeletricamente para a medida do sinal de emissão; e um amplificador “lock-in” Stanford Research SR830 DSP para a aquisição síncrona do sinal do detector, com a modulação controlada pelo gerador de RF. Os componentes ópticos foram dispostos sobre uma placa de aço e fixados através de suportes magnéticos, como mostrado na Figura 10. Nessa montagem inicial, o detector de PbS foi posicionado com um pequeno desvio angular em relação à normal ao plano de saída do AOTF de forma a medir um dos feixes difratados pelo AOTF. A saída analógica do amplificador “lock-in” foi conectada à interface A8111 para a aquisição dos dados de emissão, controlada pelo programa desenvolvido, através do conversor analógico para digital (A/D) com resolução de 12 bits.

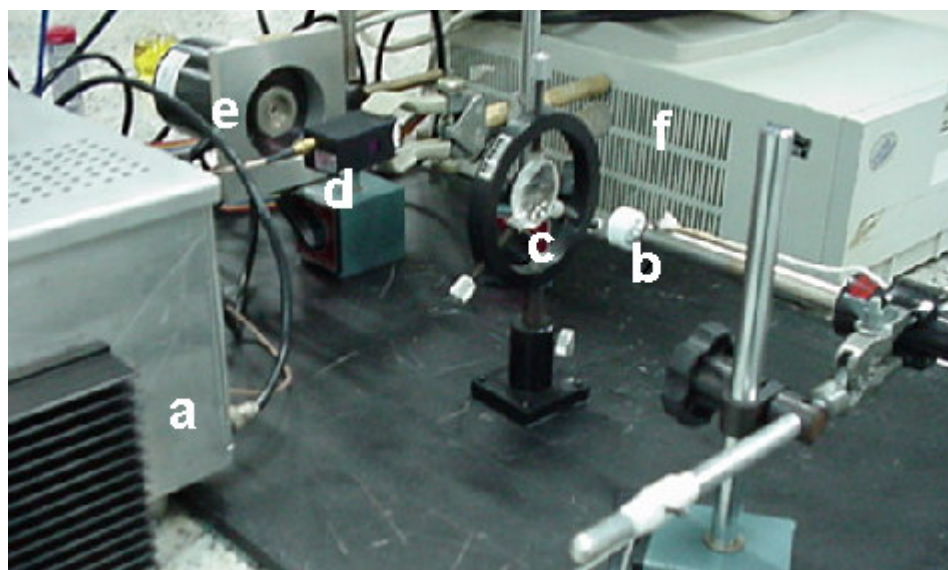


Figura 10. Fotografia da montagem inicial do instrumento: (a) gerador de RF, (b) ponteira de alumínio adaptada ao ferro de solda, (c) lente de CaF_2 , (d) AOTF, (e) detector de PbS, (f) microcomputador.

A Figura 11 mostra um dos primeiros espectros de emissão obtidos no instrumento, ainda em função da frequência aplicada no AOTF e sem nenhum tratamento dos dados para conversão de unidades no eixo das ordenadas (sinais originais). Para isso utilizou-se uma amostra de graxa de silicone e a varredura de frequência dentro da faixa nominal indicada pelo fabricante do AOTF (68 a 34

MHz). Observou-se a ocorrência de várias bandas de emissão na região final da varredura espectral.

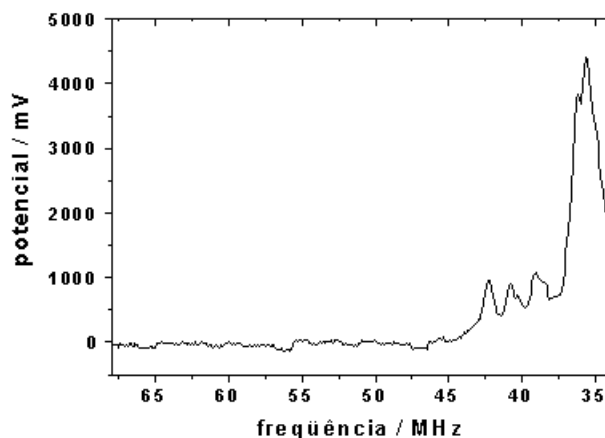


Figura 11. Espectro de emissão para uma amostra de graxa de silicone. $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$; resolução = 0,1 MHz

3.3 Montagem Final do Instrumento

A partir da montagem inicial do espectrômetro de emissão, diversas alterações foram efetuadas ao longo do trabalho de doutorado até sua configuração final, levando a um maior controle e a uma maior facilidade na operação do instrumento e a ganhos significativos na intensidade do sinal analítico e na razão sinal/ruído.

Na montagem final do instrumento, todo o sistema óptico foi reorganizado num arranjo vertical para possibilitar a disposição da superfície de aquecimento na horizontal, facilitando o manuseio das amostras para a obtenção dos espectros. Isso foi feito através de um suporte de madeira em forma de “L”, com uma cobertura de aço, e suportes magnéticos para a fixação dos componentes ópticos.

O ferro de solda utilizado na montagem inicial foi substituído por um aquecedor elétrico do tipo cartucho (potência de 60 W) coberto por uma capa de alumínio de 1,4 cm de diâmetro, contendo um orifício de 0,6 cm de diâmetro e 1,0 cm de profundidade em sua extremidade superior para possibilitar a colocação e a troca das células de aquecimento das amostras. A célula de amostra mais utilizada (tipo aberta) era constituída por um cilindro de alumínio de 1,0 cm de

comprimento e 1,4 cm de diâmetro, contendo em sua parte superior uma cavidade circular de 0,6 cm de diâmetro e 0,3 cm de profundidade para conter a amostra e um prolongamento de 0,6 cm de diâmetro e 1,0 cm de comprimento em sua extremidade inferior para adaptação sobre a capa de alumínio do aquecedor. A célula também poderia conter uma rosca externa para a colocação de uma capa de alumínio sobre uma janela de vidro e um anel de silicone (tipo fechada), permitindo o aquecimento de amostras acima de suas temperaturas de ebulição. Como corpo negro experimental, foram utilizadas peças de alumínio com as mesmas dimensões das células de amostra, porém com as cavidades que contêm as amostras pintadas com tinta preta fosca (pigmento à base de negro de fumo). Fotografias das células de amostra mais utilizadas e de um corpo negro experimental são mostradas na Figura 12.

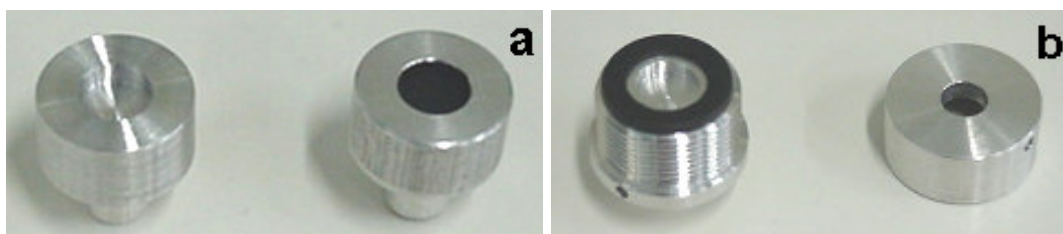


Figura 12. (a) Fotografias da célula aberta (esquerda) e do corpo negro experimental e (b) fotografia da célula fechada.

O aquecedor ainda era envolvido por um tubo de acrílico de 3,3 cm de diâmetro interno e 0,3 cm de espessura contendo um pequeno orifício em sua extremidade inferior para permitir a inserção de gases, controlados por um fluxímetro. Um fluxo de nitrogênio, por exemplo, permitia o aquecimento de amostras em ambiente inerte livre de oxigênio. O tubo de acrílico ainda ajudava a promover uma melhor estabilização da temperatura de aquecimento, por evitar correntes de ar ambiente sobre o sistema de aquecimento. A parte superior do tubo de acrílico apresentava uma porção móvel, com vedação de borracha, para facilitar a colocação e a troca das células de amostra. Todo o sistema de aquecimento descrito foi adaptado sobre um suporte “xyz”, permitindo um ajuste mais preciso do posicionamento da amostra em relação ao restante da óptica instrumental. Apesar da alta potência do aquecedor elétrico, a temperatura máxima de aquecimento era limitada a 250 °C

para evitar a deterioração da peça de baquelite utilizada para a fixação do aquecedor no suporte. Fotografias do sistema de aquecimento são mostradas na Figura 13.

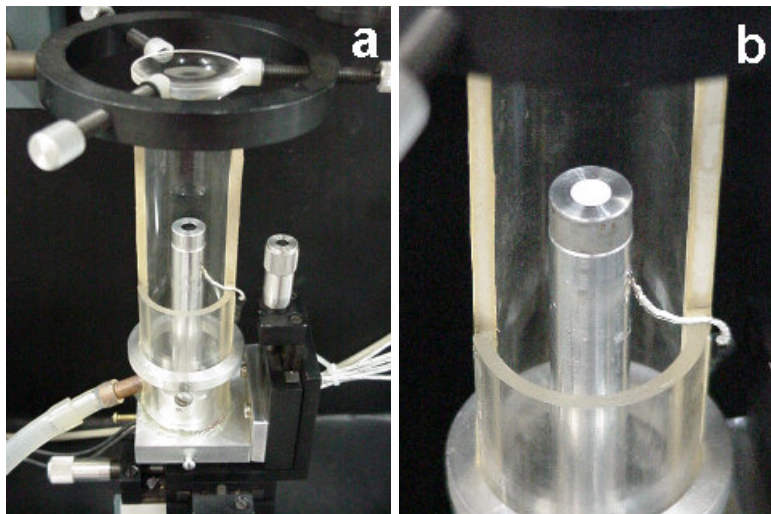


Figura 13. Fotografias do sistema de aquecimento contendo (a) um corpo negro experimental e (b) uma amostra mostrada em maior detalhe.

A posição do detector de PbS também foi modificada. Na montagem final o detector estava disposto perpendicularmente ao plano de saída do AOTF de modo a medir uma variação de intensidade referente aos dois feixes difratados pelo AOTF, que eram constantemente removidos e sobrepostos ao feixe não-difratado devido à modulação do sinal de RF, o que levou a ganhos na intensidade do sinal analítico e na razão sinal/ruído (discutido posteriormente). Esse modo de detecção só era possível porque a intensidade total de emissão não causava uma saturação do sinal do detector. Porém, a posição do detector poderia ser facilmente alterada de forma a monitorar apenas um dos feixes difratados pelo AOTF. A lente de CaF_2 entre o aquecedor e o AOTF foi invertida de forma a colimar a radiação emitida na entrada do AOTF e foi inserida uma lente de CaF_2 na saída do AOTF para focalizar a radiação no detector de PbS. Uma fotografia do arranjo óptico final do instrumento é mostrada na Figura 14.

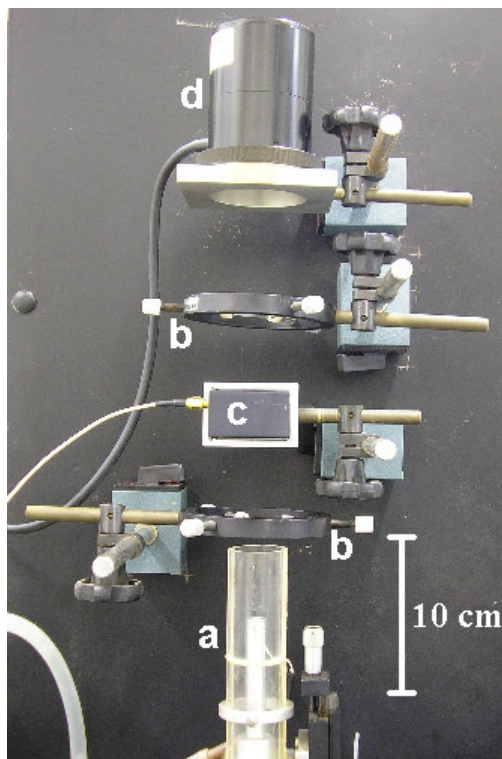


Figura 14. Fotografia do arranjo óptico na montagem final do instrumento: (a) sistema de aquecimento, (b) lentes de CaF_2 , (c) AOTF, (d) detector de PbS.

O controle manual da temperatura de aquecimento utilizando a leitura visual do medidor digital conectado ao termopar e um varivolt foi substituído por um sistema automático controlado pelo programa computacional desenvolvido. O sistema utilizava a aquisição de dados de temperatura através da conexão do medidor digital ao microcomputador via porta serial RS232 e um circuito eletrônico baseado na aplicação de uma onda quadrada de frequência fixa e “duty cycle” (relação entre o tempo de duração do “sinal alto” em relação ao tempo de duração do “sinal baixo”) variável numa chave digital de alimentação do aquecedor. Dessa forma, variando-se o “duty cycle” da onda quadrada (de acordo com a temperatura medida e a temperatura de interesse), variava-se o tempo em que a chave digital (“relay” de estado sólido) era mantida ligada em relação ao tempo em que era mantida desligada, e, como o aquecedor elétrico era ligado através dessa chave, variava-se a temperatura de aquecimento. Um esquema do circuito eletrônico desenvolvido é mostrado na Figura 15.

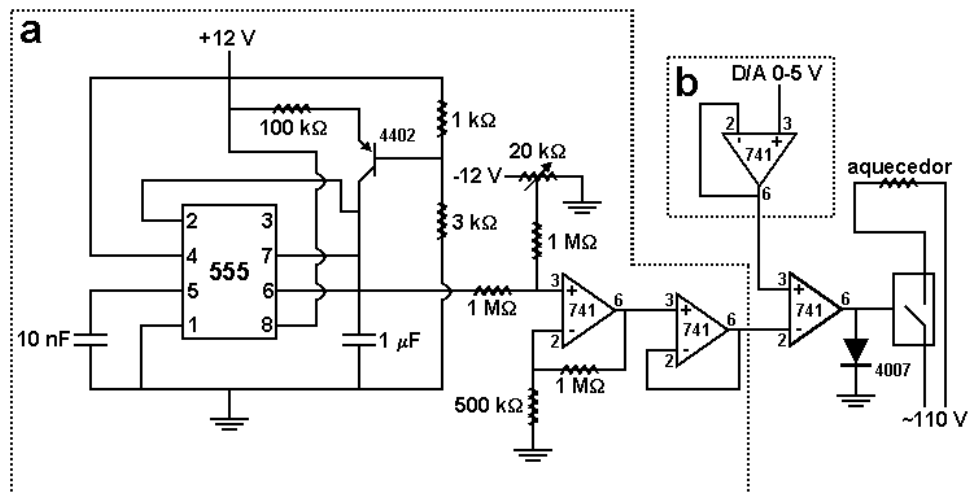


Figura 15. Esquema do circuito eletrônico utilizado no controle da temperatura de aquecimento: (a) geração de uma onda dente de serra, (b) voltagem contínua gerada pela interface A8111.

A onda quadrada (2,0 Hz, 0 V para o “sinal baixo” e 12 V para o “sinal alto”) era gerada através de um comparador cujas entradas eram uma onda “dente de serra” (circuito a da Figura 15) variando de 0 a 5 V e uma voltagem contínua de 0 a 5 V (circuito b da Figura 15) gerada pelo conversor digital para analógico (D/A) da interface A8111 com resolução de 12 bits. O valor da voltagem contínua gerada pela interface A8111 determinava o “duty cycle” da onda quadrada e, assim, a temperatura final de aquecimento. A relação entre o potencial gerado pela interface A8111 e a temperatura final de equilíbrio do aquecedor é mostrada na Figura 16.

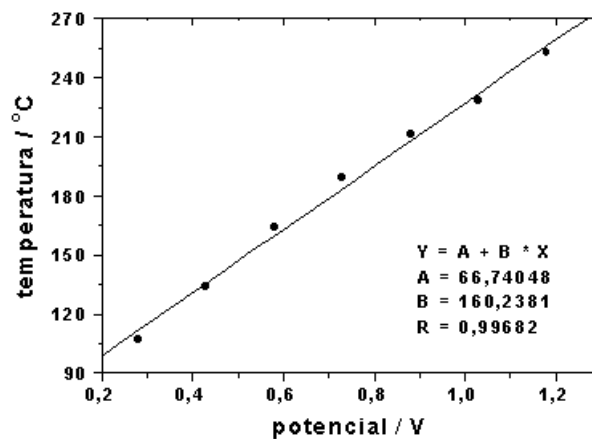


Figura 16. Variação da temperatura final de aquecimento em função do potencial gerado pela interface A8111.

silicone (abscissas em MHz) no instrumento desenvolvido e a correlação desses espectros com uma base de dados sobre as linhas de emissão do mercúrio [68] e com o espectro de absorção da mesma amostra de óleo de silicone obtida num espectrômetro Perkin-Elmer FT-IR Spectrum GX. A lâmpada de mercúrio apresentou diversos picos de emissão na região entre 64 e 41 MHz, enquanto a amostra de óleo de silicone apresentou vários picos na região entre 42 e 34 MHz, como mostrado na Figura 18, possibilitando uma calibração em toda a faixa espectral do AOTF utilizado.

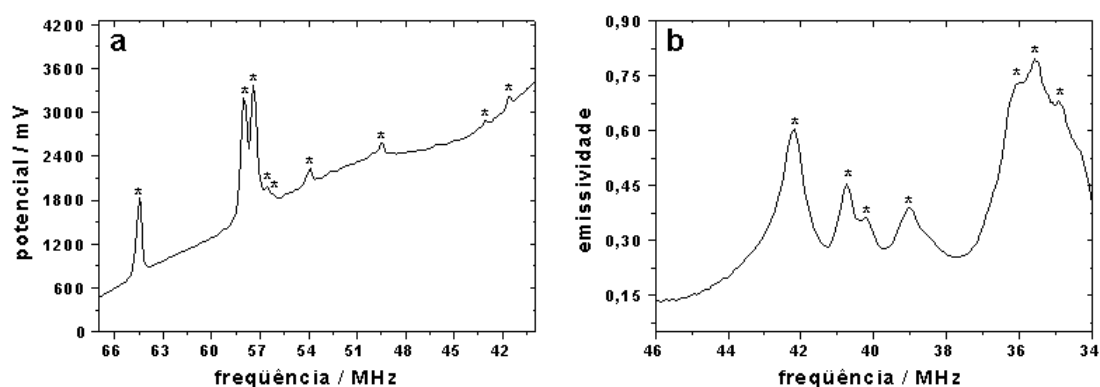


Figura 18. Espectros de emissão obtidos para (a) uma lâmpada de vapor de mercúrio e (b) uma amostra de óleo de silicone.

O espectro de emissão da amostra de óleo de silicone, mostrado na Figura 18b, teve suas intensidades de emissão convertidas para a unidade de emissividade para facilitar a correlação com o espectro de absorção (discutido posteriormente). Os picos de emissão utilizados para a calibração estão marcados com um asterisco na Figura 18. A relação entre a frequência aplicada no AOTF durante a intensidade máxima desses picos e o comprimento de onda selecionado é mostrado na Figura 19.

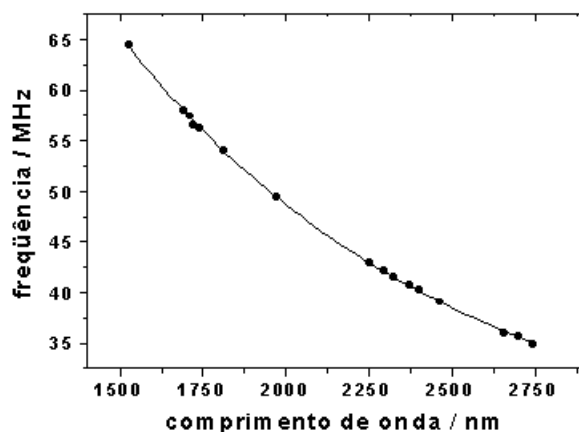


Figura 19. Variação da frequência do sinal de RF aplicado no AOTF em função do comprimento de onda selecionado.

Dessa forma, foi obtida uma equação de decaimento exponencial que relacionava o valor do comprimento de onda desejado com o valor de frequência do sinal de RF que era preciso aplicar no AOTF:

$$f = 22,61623 + \left[41,55695 \exp\left(-\frac{\lambda - 1529,99946}{1006,04346}\right) \right] \quad (17)$$

onde λ é o comprimento de onda selecionado e f é a frequência do sinal de RF. Assim, através da equação acima, o microcomputador, através do software desenvolvido, gerava uma série de valores de frequência que eram sucessivamente enviadas ao sintetizador digital pela interface paralela, em formato binário e com resolução de 48 bits (requerida pelo sintetizador digital), para a varredura de um espectro a uma dada resolução nominal. Cada varredura espectral na faixa de 1500 a 3000 nm e com resolução nominal de 5 nm era efetuada em aproximadamente 45 s.

3.5 Programa Computacional Desenvolvido

Como já mencionado, foi desenvolvido um programa computacional, em Visual Basic 5, responsável por todo o controle instrumental e aquisição dos dados de emissão através da interface A8111. O programa realizava, por exemplo, o ajuste da temperatura de aquecimento, o controle do valor da frequência do sinal

de RF enviado para o AOTF e a varredura espectral, a aquisição dos dados de emissão para os diferentes comprimentos de onda selecionados pelo AOTF ao longo da varredura, a exibição dos espectros de emissão durante suas aquisições, e a gravação dos dados adquiridos em formato ASCII (“American Standard Code for Information Interchange”). Além da aquisição dos dados de emissão ao longo de uma varredura espectral contínua utilizando uma resolução nominal fixa do comprimento de onda, o programa também realizava a aquisição de dados para uma varredura entre valores pré-definidos de comprimento de onda e a aquisição de dados ao longo do tempo para um comprimento de onda fixo.

O funcionamento do programa pode ser dividido em duas partes: aquecimento da amostra a uma temperatura definida, representada pelo fluxograma da Figura 20, e aquisição e gravação dos dados de emissão, representada pelo fluxograma da Figura 21.

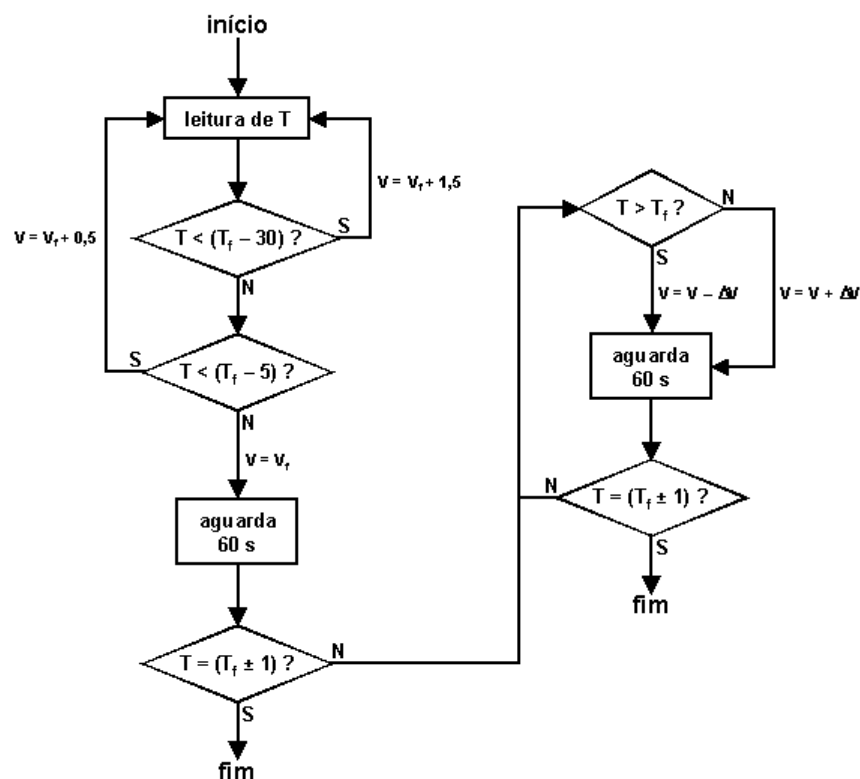


Figura 20. Fluxograma para o aquecimento da amostra a uma temperatura definida. T = temperatura, T_f = temperatura de interesse, V = voltagem, V_t = voltagem que deve ser gerada pela interface A8111 para a obtenção da temperatura de interesse (ver Figura 16)

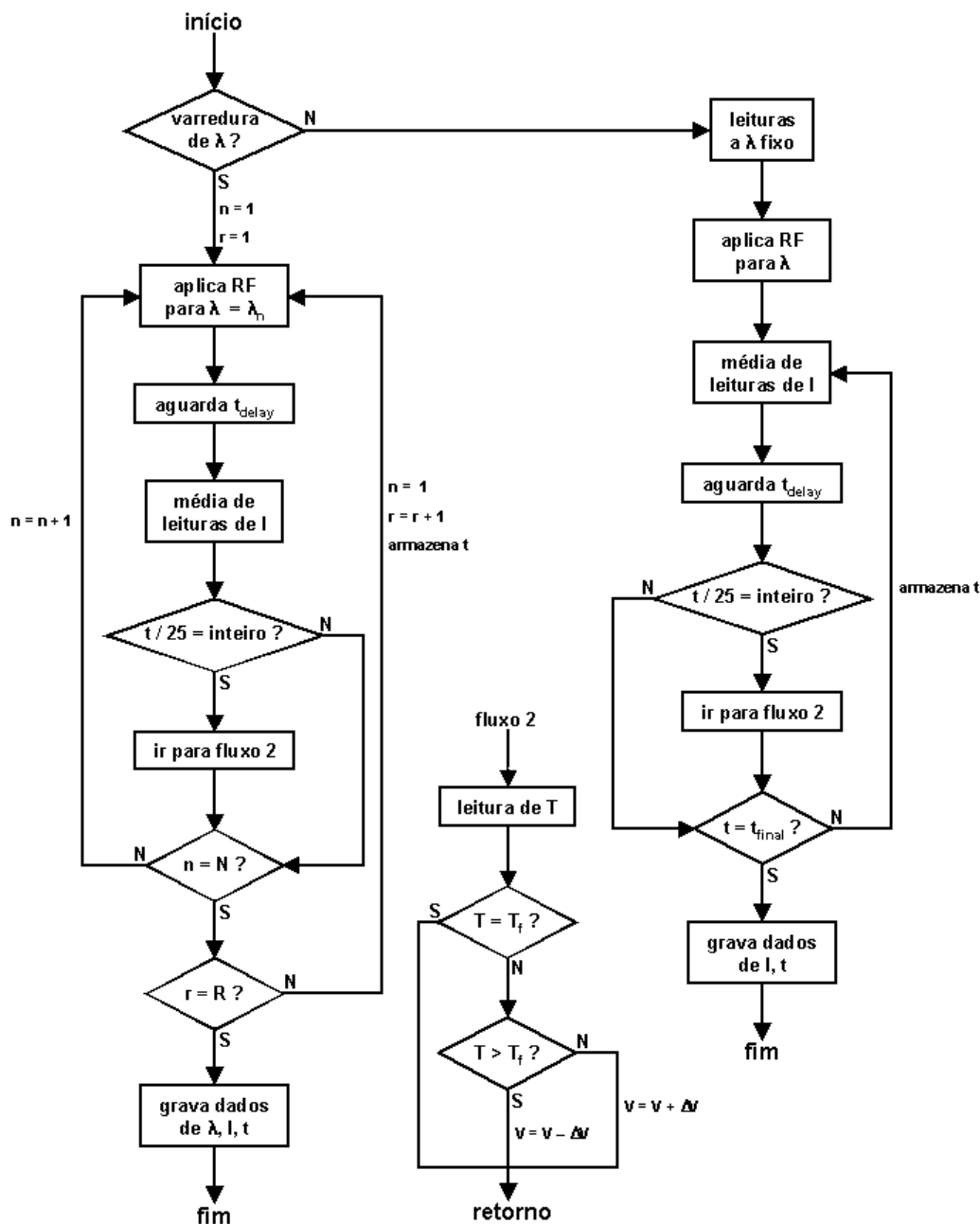


Figura 21. Fluxograma para a aquisição e gravação dos dados de emissão. λ = comprimento de onda, n = número do comprimento a ser selecionado, N = número total de comprimentos de onda, r = número da varredura, R = número total de varreduras, t = tempo transcorrido desde o início da análise (em segundos), t_{delay} = tempo de espera entre leituras, I = intensidade de emissão, T = temperatura, T_i = temperatura de interesse, V = voltagem

Como pode ser observado através da Figura 20, o programa inicialmente promovia a aplicação de uma voltagem, através da interface A8111, superior à necessária para a obtenção da temperatura de aquecimento desejada, diminuindo tal voltagem gradativamente à medida que a temperatura se aproximava da

temperatura de interesse. Isso levava a um aquecimento mais rápido da amostra e à obtenção da temperatura de aquecimento desejada em menor tempo. Após a estabilização da temperatura de aquecimento, o programa realizava a aquisição e gravação dos dados de acordo com os parâmetros de análise fornecidos pelo usuário. A parte da esquerda do fluxograma da Figura 21 representa o funcionamento do programa com a aquisição de dados durante uma varredura espectral, seja ela uma varredura contínua, com resolução nominal fixa, para a obtenção de um espectro, ou uma varredura entre alguns comprimentos de onda pré-definidos. Já a parte da direita representa a aquisição de dados ao longo do tempo para um comprimento de onda fixo. Cada aquisição de dados representava uma média de leituras da intensidade de emissão e normalmente utilizou-se uma média de 100 leituras. Quando se utilizou varredura espectral, normalmente foram realizadas 5 ou 10 varreduras por análise, de tal forma que os espectros obtidos normalmente representavam médias de 5 ou 10 espectros. Para varreduras contínuas visando a obtenção de espectros, normalmente utilizou-se uma resolução nominal de 5 nm. Mesmo quando se executava uma varredura espectral, o tempo de análise transcorrido também era armazenado após cada varredura e gravado junto com os dados dos espectros. Em qualquer um dos dois modos de aquisição de dados, o programa realizava uma verificação da temperatura de aquecimento a cada 25 segundos, podendo alterar a voltagem gerada pela interface A8111 caso fosse necessária a correção da temperatura. Além disso, o valor do potencial gerado pela interface ao final de cada análise era utilizado na recalibração da curva Temperatura x Potencial (ver Figura 16), facilitando sua contínua correção e atualização, o que foi necessário, por exemplo, devido às variações de temperatura ambiente ao longo das estações do ano e de alterações da resistência do aquecedor ao longo do seu uso.

3.6 Avaliação do Sinal Analítico

O instrumento desenvolvido foi avaliado através da emissão do corpo negro experimental e de uma amostra de óleo de silicone (Ecibra). A utilização do corpo

negro permitiu, além da conversão dos espectros para emissividade, a avaliação da performance do instrumento em condições de máxima intensidade de emissão, e a utilização do óleo de silicone foi bastante adequada por essa substância ser bastante estável até 250 °C, permitindo a avaliação da influência de parâmetros como temperatura, espessura e área da amostra na performance do instrumento. Além disso, o espectro de emissão/absorção do óleo de silicone apresentou diversas bandas na região espectral entre 1600 e 3000 nm, as quais são devido à presença de grupos Si–OH e –CH₃ em sua estrutura molecular.

3.6.1 Comparação com Espectros de Absorção

A Figura 22a mostra os espectros originais obtidos para a amostra de óleo de silicone e para o corpo negro experimental, necessários para a conversão do espectro da amostra para a escala de emissividade. O perfil espectral obtido para o corpo negro reflete a performance do sistema AOTF-detector. A perda de sinal nas extremidades da faixa espectral ocorreu devido à perda de eficiência do AOTF na seleção do comprimento de onda. O perfil espectral do corpo negro também apresentou alguns ombros negro na região entre 2550 e 2750 nm, os quais, de acordo com o fabricante do AOTF, são devido a uma variação intrínseca da resposta desse dispositivo para a faixa de valores de frequência relacionada a essa faixa espectral.

A Figura 22b mostra o espectro em emissividade, resultante dos dados da Figura 22a, para a amostra de óleo de silicone e sua comparação com o espectro de absorção da mesma amostra obtido num instrumento comercial (Perkin Elmer FT-IR Spectrum GX). Observou-se uma semelhança muito grande entre as posições e intensidades relativas dos picos de absorção e emissão, comprovando a correção espectral com a conversão para a escala de emissividade e a eficiência da calibração do comprimento de onda. Pequenas diferenças observadas entre os perfis espectrais de emissão e absorção são devido à menor resolução do instrumento desenvolvido (> 9 nm), uma vez que o instrumento comercial é baseado em transformada de Fourier.

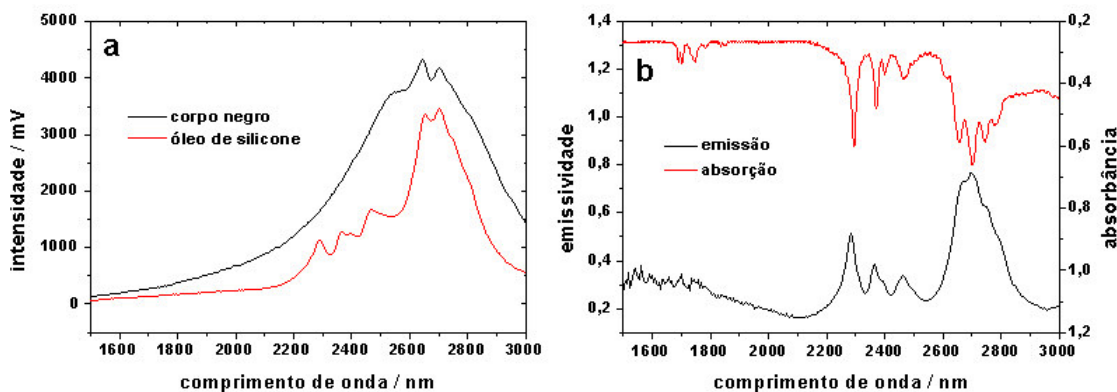


Figura 22. (a) Espectros originais para o corpo negro e uma amostra de óleo de silicone e (b) espectro resultante em emissividade comparado ao espectro de absorção. $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$; $V = 10\text{ }\mu\text{L}$

3.6.2 Variação da Temperatura, Espessura e Área

Os efeitos da variação de temperatura, área e espessura da amostra sobre o sinal de emissão foram avaliados utilizando a amostra de óleo de silicone. A Figura 23a mostra os espectros originais obtidos para temperaturas entre 150 e 210 $^{\circ}\text{C}$. As intensidades de emissão dos espectros originais aumentaram exponencial com o aumento de temperatura, como previsto pelas equações 9 e 11. Considerando que as intensidades de emissão originais são proporcionais ao termo (N_j/N_0) da equação 11, é possível estabelecer uma relação linear entre o logaritmo natural das intensidades e o inverso da temperatura para uma determinada banda de emissão. Isso foi feito para as bandas a 2285 e 2460 nm, como mostrado na Figura 23b. Tais bandas estão identificadas com um asterisco na Figura 23a. Dessa forma, a inclinação da reta encontrada foi utilizada para calcular a energia correspondente à banda e seu comprimento de onda. Foram encontradas diferenças relativamente pequenas entre os valores de comprimento de onda obtidos através do cálculo descrito e os comprimentos de onda nominais das bandas. Tais diferenças podem estar relacionadas a pequenos erros decorrentes da calibração do comprimento de onda e, além disso, encontram-se dentro da faixa de resolução do AOTF utilizado.

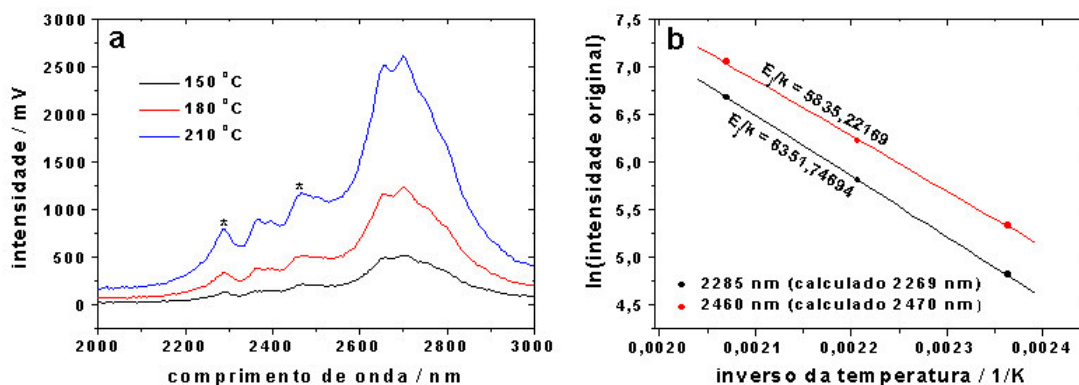


Figura 23. (a) Espectros originais para a amostra de óleo de silicone variando-se a temperatura de aquecimento e (b) relação resultante entre a intensidade de emissão e a temperatura de acordo com a equação 11 para duas bandas de emissão. $V = 10 \mu\text{L}$

Os espectros em emissividade para a variação de temperatura descrita são mostrados na Figura 24. O aumento de temperatura levou a um aumento da razão sinal/ruído para os espectros em emissividade, como pode ser observado. Além disso, as intensidades em emissividade não sofreram uma grande variação com a variação da temperatura. Isso ocorreu devido à correção espectral utilizando os espectros de emissão do corpo negro nas diferentes temperaturas com a conversão para emissividade.

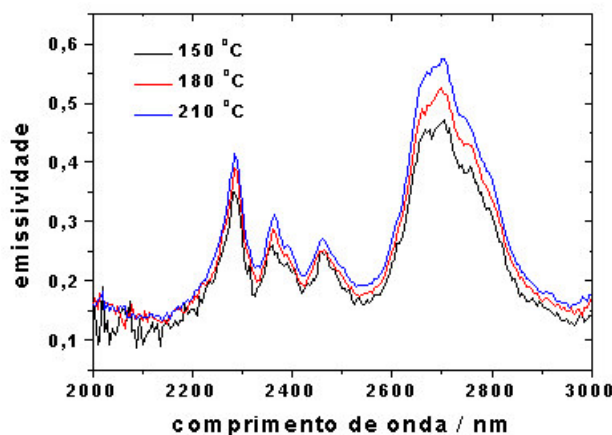


Figura 24. Espectros em emissividade para a amostra de óleo de silicone variando-se a temperatura de aquecimento

Para a realização da variação de espessura da amostra, variou-se a massa de óleo de silicone adicionada à célula de amostra e calculou-se a espessura através da densidade da amostra e do diâmetro da cavidade que contém a

amostra, resultando em valores de aproximadamente 0,1 a 1,5 mm de espessura. A Figura 25 mostra os espectros originais para as diferentes espessuras estudadas. À medida que se aumentou a espessura da amostra, seu espectro foi se aproximando do espectro de um corpo negro. Isso ocorreu devido ao fenômeno de auto-absorção, o que faz com que uma amostra se torne cada vez mais opaca em relação à radiação no NIR com o aumento de sua espessura.

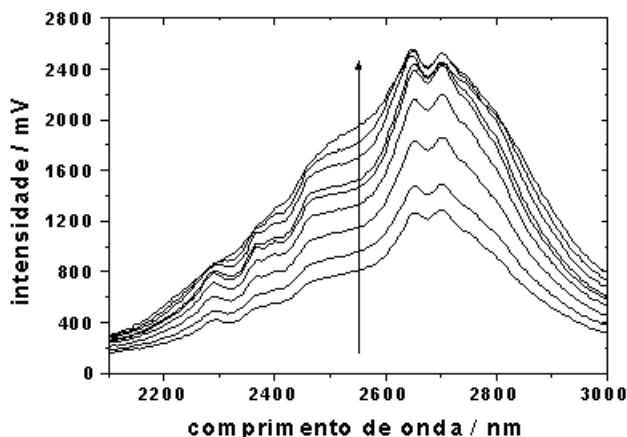


Figura 25. Espectros originais para a amostra de óleo de silicone com a variação da espessura. $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; Espessuras (sentido da seta) = 0,09, 0,18, 0,29, 0,40, 0,47, 0,56, 0,75, 0,95 e 1,45 mm

Os espectros em emissividade para a variação de espessura são mostrados na Figura 26a. Os espectros em emissividade apresentaram praticamente o mesmo perfil espectral até aproximadamente 1,0 mm de espessura. Isso comprova a vantagem da NIRES em relação à MIRES no sentido de uma maior tolerância a variações da espessura da amostra sem que haja perda da informação analítica. Assim, maiores espessuras de amostra podem ser utilizadas em NIRES para compensar as intensidades de emissão mais baixas em relação à MIRES. Como previsto pela literatura, as intensidades em emissividade aumentaram linearmente com o aumento da espessura da amostra, para espessuras até aproximadamente 0,5 mm, conforme mostrado na Figura 26b para as bandas em 2285 e 2460 nm (identificadas com um asterisco na Figura 25a). A partir dessa espessura essa relação linear deixou de existir devido à ocorrência significativa do fenômeno de auto-absorção. O espectro obtido com aproximadamente 1,5 mm de espessura

apresentou distorções no perfil espectral devido a uma maior ocorrência de auto-absorção.

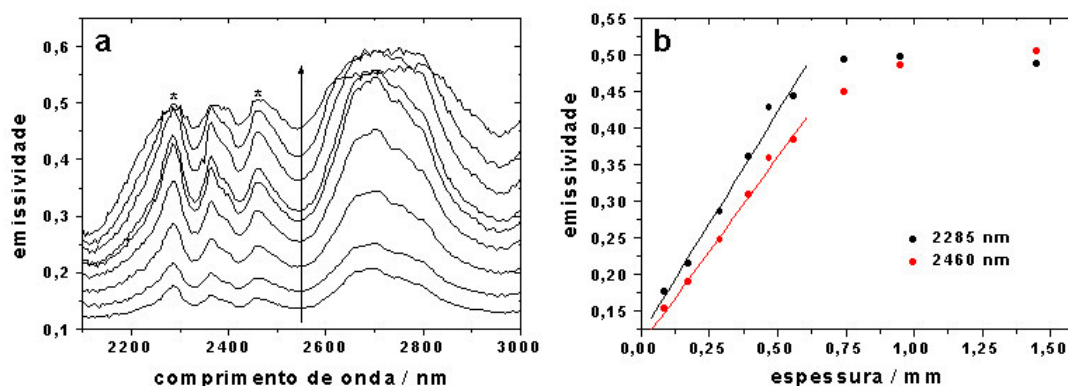


Figura 26. (a) Espectros em emissividade para a amostra de óleo de silicone variando-se a espessura e (b) relação resultante entre a intensidade de emissão em emissividade e a espessura para duas bandas de emissão.

Para a realização da variação de área da amostra, foram feitas células de amostra com diâmetros de 3, 6 e 12 mm para a cavidade que contém a amostra, resultando em áreas de 7,1, 28,3 e 113,1 mm². Foram utilizados diferentes volumes de amostra para cada célula de modo que a espessura da amostra se mantivesse constante. Células com as mesmas dimensões e com as cavidades pintadas de tinta preta fosca foram utilizadas como corpo negro para possibilitar a conversão dos espectros para emissividade. A Figura 27 mostra os espectros originais e em emissividade para a amostra de óleo de silicone utilizando as células com diferentes áreas. Para os espectros originais (Figura 27a), intensidades máximas de emissão foram obtidas quando se utilizou a célula com cavidade de 6 mm de diâmetro. A diminuição da intensidade de emissão para a célula com cavidade de 12 mm de diâmetro ocorreu devido à superposição de uma maior fração dos feixes difratados pelo AOTF sobre o feixe não difratado durante a seleção do comprimento de onda, tornando menor a fração de sinal modulado medido pelo detector. Para os espectros em emissividade (Figura 27b), foi obtida uma melhor resolução quando se utilizou a célula com cavidade de 3 mm de diâmetro e uma melhor razão sinal/ruído quando se utilizou a célula com cavidade de 6 mm de diâmetro. Além disso, o espectro obtido utilizando a célula com cavidade de 12 mm de diâmetro apresentou a pior resolução e distorções na

região de 2750 nm. Em geral, os melhores resultados foram obtidos utilizando-se a célula com cavidade de 6 mm de diâmetro, justificando a utilização dessa dimensão de célula em todos os outros experimentos desse trabalho.

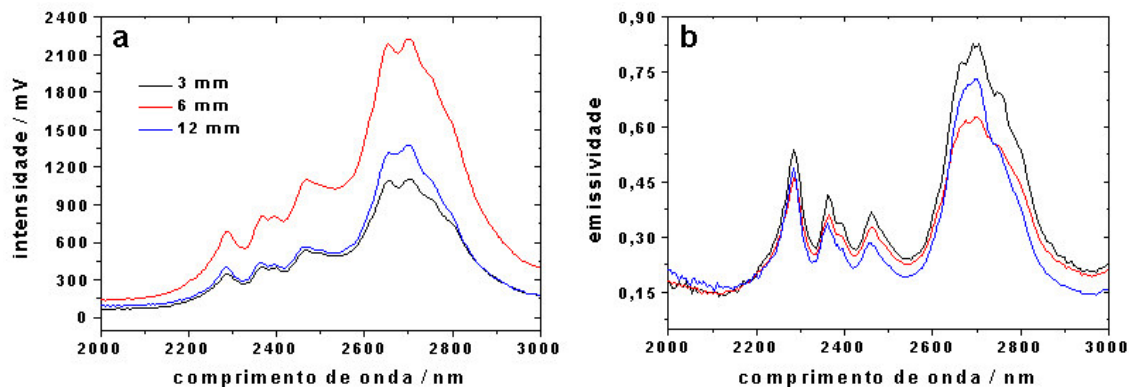


Figura 27. Espectros (a) originais e (b) em emissividade para a amostra de óleo de silicone variando-se a área. $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.6.3 Avaliação da Detecção dos Dois Feixes do AOTF

O arranjo óptico do detector em relação ao AOTF, com o detector disposto perpendicularmente ao plano de saída do AOTF (arranjo 1), foi avaliado em termos da intensidade do sinal de emissão, razão sinal/ruído e resolução espectral. Para comparação com esse modo de detecção, o detector foi deslocado 8° em relação à normal ao plano de saída do AOTF com o intuito de também fazer medidas utilizando somente um dos feixes difratados pelo AOTF (arranjo 2). A Figura 28 mostra fotografias dos dois arranjos com representações dos feixes difratado e não-difratado sobre as fotografias.

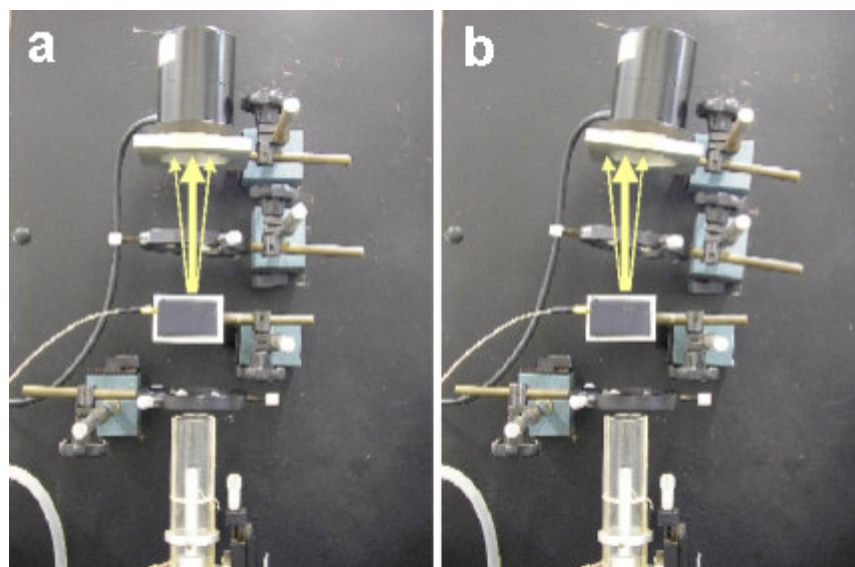


Figura 28. Fotografias dos dois arranjos ópticos avaliados: (a) arranjo 1, (b) arranjo 2.

A Figura 29a mostra os espectros originais para a amostra de óleo de silicone e para o corpo negro obtidos nos dois arranjos ópticos. Os espectros originais obtidos com o arranjo 1 apresentaram o dobro de intensidade em relação aos espectros obtidos com o arranjo 2. Esse comportamento já era esperado pois no arranjo 1 o detector mede uma variação de sinal referente aos dois feixes difratados pelo AOTF.

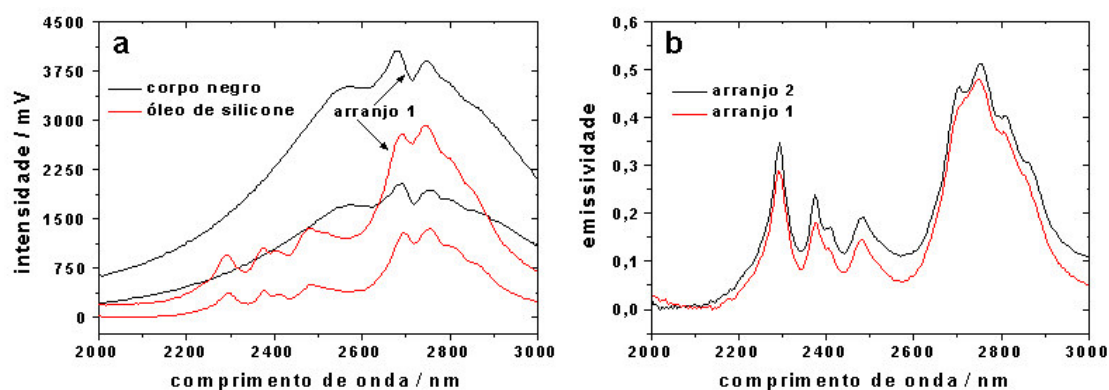


Figura 29. (a) Espectros originais para a amostra de óleo de silicone e o corpo negro obtidos nos dois arranjos ópticos e (b) espectros resultantes em emissividade.

Os espectros em emissividade resultantes dos dados da Figura 29a são mostrados na Figura 29b. Os espectros em emissividade apresentaram praticamente o mesmo perfil espectral para os dois arranjos, porém o espectro

obtido com o arranjo 1 apresentou uma pequena perda de resolução espectral, como pode ser observado. Isso é explicado devido a uma pequena diferença nos comprimentos de onda dos dois feixes difratados pelo AOTF, de cerca de 10 nm, fazendo com que o sinal de emissão no arranjo 1 seja constituído por uma soma de sinais com comprimentos de onda ligeiramente diferentes. A Figura 30 mostra os espectros obtidos para uma lâmpada de mercúrio no arranjo 2, que representa a medida do feixe direito difratado pelo AOTF, e num arranjo equivalente de forma a monitorar apenas o feixe esquerdo difratado, comprovando essa ligeira diferença nos comprimentos de onda desses dois feixes. Os espectros foram normalizados pela intensidade máxima para facilitar a comparação entre as posições dos picos.

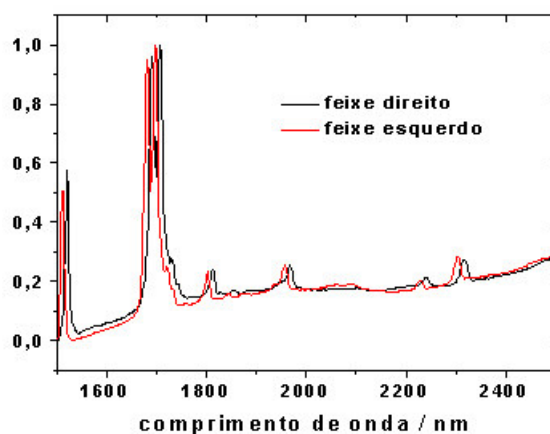


Figura 30. Espectros de uma lâmpada de mercúrio obtidos através da medida individual dos dois feixes difratados pelo AOTF.

Para a realização da comparação entre as relações sinal/ruído obtidas com os dois arranjos ópticos em condições ótimas, de máxima intensidade de emissão e portanto máxima razão sinal/ruído, foi utilizado o sinal de emissão do corpo negro. Dessa forma, foram realizadas 10 varreduras espectrais, de 2000 a 3000 nm e a 200 °C, para cada um dos arranjos ópticos. A razão sinal/ruído foi calculada para os comprimentos de onda de 2285 e 2700 nm de forma a se obter valores representativos de regiões de menor e maior intensidade de emissão, respectivamente, ao longo do espectro de emissão do corpo negro (ver Figura 22a). Surpreendentemente, apesar do dobro da intensidade de emissão obtida com o arranjo 1 em relação ao arranjo 2, a utilização do arranjo 1 nem sempre

levou a ganhos na razão sinal/ruído. Isso é explicado pelo fato de que uma das fontes de ruído espectral são flutuações na temperatura de aquecimento ao longo das varreduras. Assim, uma duplicação da intensidade de emissão é acompanhada por uma duplicação nas flutuações aleatórias de intensidade devido a flutuações na temperatura. Dessa forma, fixando-se o comprimento de onda selecionado pelo AOTF e medindo-se a intensidade de emissão ao longo de um curto intervalo de tempo durante o qual a temperatura permaneça praticamente estável, a diferença entre os desvios padrão dos dados obtidos com os dois arranjos ópticos deve diminuir, demonstrando o ganho real na razão sinal/ruído do arranjo 1 em relação ao arranjo 2. Isso foi feito para cada um dos dois comprimentos de onda estudados anteriormente e ao longo de um tempo de 9 segundos, o que corresponde a aproximadamente 500 medidas de intensidade. A Figura 31 mostra os dados adquiridos com os dois arranjos ópticos para o comprimento de onda de 2285 nm. Observou-se que praticamente não houve contribuições de flutuações de temperatura ao ruído dos dados, sendo o ruído meramente instrumental. Porém, os dados obtidos com o arranjo 1 ainda apresentaram um maior ruído, fato que deve ser inerente ao processo de emissão de radiação.

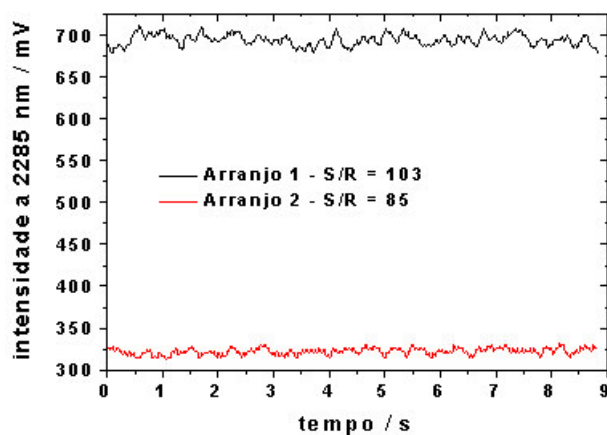


Figura 31. Dados adquiridos ao longo do tempo para o corpo negro aquecido a 200 °C e fixando-se o comprimento de onda monitorado a 2285 nm.

Todos os resultados obtidos com ou sem varredura espectral são mostrados na Tabela 1. Para cada experimento, uma média de intensidades a 1900 nm foi utilizada como linha base no cálculo da intensidade de sinal.

Tabela 1. Comparação entre as relações sinal/ruído obtidas com os dois arranjos ópticos.

Tipo de Leitura	Arranjo Óptico	Comp. de Onda (nm)	Intensidade Média (mV)	Desvio Padrão	S/R
Varredura	2	2285	312,1	3,7	84
		2700	1135,2	9,6	118
	1	2285	669,4	8,2	82
		2700	2363,5	16,1	147
Sem Varredura	2	2285	322,3	3,8	85
		2700	1159,7	3,9	298
	1	2285	694,9	6,7	103
		2700	2403,3	7,3	331

S/R = razão sinal/ruído

Os resultados obtidos revelaram um ganho médio de aproximadamente 16% na razão sinal/ruído para o arranjo 1 em relação ao arranjo 2. Porém, apesar do arranjo 1 ter sido utilizado na maioria das aplicações, o instrumento pode ser utilizado em qualquer um dos dois arranjos ópticos estudados, sendo o arranjo 1 mais apropriado quando se deseja uma maior intensidade e uma maior razão sinal/ruído para o sinal de emissão e o arranjo 2 mais apropriado quando se deseja uma maior resolução espectral.

3.6.4 Variação da Frequência de Modulação

Apesar do circuito que gera o sinal de modulação (ver Figura 9b) aplicado na placa AD9852 ter sido montado para um sinal de 168 Hz, a troca dos resistores e do capacitor de 18 nF permite a alteração da frequência do sinal gerado. Assim, estudou-se a influência da frequência de modulação sobre o sinal de emissão através da aquisição de espectros de emissão para a amostra de óleo de silicone utilizando diferentes combinações desses resistores e capacitor. Além da

freqüência de 168 Hz, as outras freqüências utilizadas foram 343 e 514 Hz. A Figura 32 mostra os espectros originais e em emissividade obtidos.

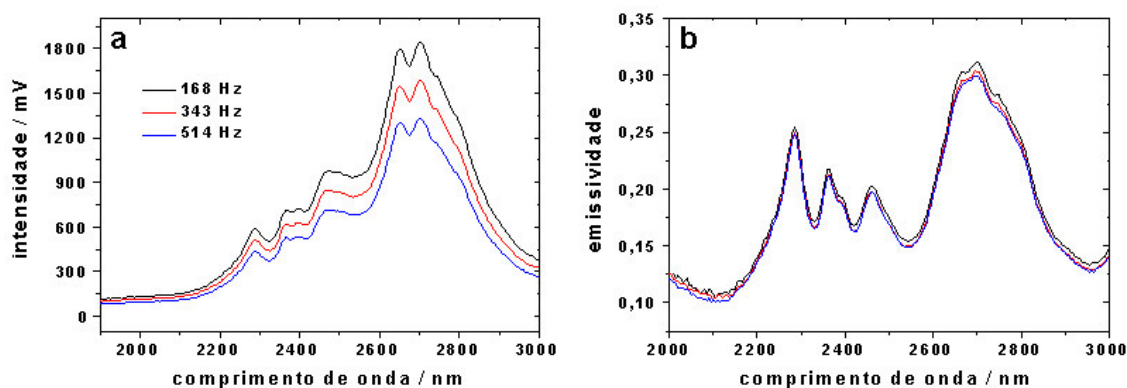


Figura 32. Espectros (a) originais e (b) em emissividade para a amostra de óleo de silicone variando-se a freqüência de modulação. $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $V = 10\text{ }\mu\text{L}$

Para os espectros originais (Figura 32a), as intensidades de emissão diminuíram gradativamente com o aumento da freqüência de modulação. Como esperado, para os espectros em emissividade (Figura 32b) praticamente não houve variação das intensidades de emissão em função da freqüência de modulação devido à correção espectral realizada utilizando espectros obtidos para o corpo negro nas diferentes freqüências de modulação. Além disso, aparentemente houve um ligeiro aumento na razão sinal/ruído para o espectro obtido utilizando a modulação de 514 Hz em relação à modulação de 168 Hz. Isso é explicado pela amostragem de uma maior quantidade de ciclos de modulação pelo amplificador “lock-in” ao longo de um determinado tempo com o aumento da freqüência de modulação, uma vez que a constante de tempo do amplificador “lock-in” foi mantida constante (30 ms). Porém, observou-se também uma diminuição da resolução espectral com o aumento da freqüência de modulação. Como o ganho na razão sinal/ruído com o aumento da freqüência de modulação não foi muito significativo e nem sempre foi observado (verificado através de um experimento semelhante ao utilizado na avaliação da razão sinal/ruído para os dois arranjos ópticos do detector) e como o aumento da freqüência de modulação poderia acarretar numa diminuição ainda maior da resolução espectral, decidiu-se continuar utilizando a freqüência de modulação de 168 Hz ao longo desse trabalho. Freqüências de modulação

superiores a 514 Hz não foram avaliadas devido à relativa baixa velocidade de resposta do detector de PbS.

4 Aplicações

4.1 Estudo de Materiais Utilizados em Cromatografia Líquida

4.1.1 Introdução

A caracterização e identificação de novos materiais e materiais comerciais utilizados como fases estacionárias em cromatografia é um assunto de grande interesse no desenvolvimento e utilização prática de técnicas cromatográficas. Técnicas analíticas com desenvolvimento bem estabelecido têm sido usualmente empregadas na caracterização e identificação desses materiais. Entre as técnicas mais empregadas podem ser citadas: análise elementar [69-77], espectroscopia de reflectância ou transmitância no infravermelho com Transformada de Fourier [69-80], métodos de análise térmica como termogravimetria e calorimetria de varredura diferencial [69,74,77,79,80], e ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{13}C e ^{29}Si [71,73-77,79,80]. Há também outras técnicas utilizadas com menor frequência como: microscopia de força atômica e de varredura de elétrons [74,78] e espectroscopia Raman [81,82]. Os resultados obtidos com essas técnicas são complementares e fornecem informações sobre diversos parâmetros relacionados às características estruturais e físico-químicas dos materiais utilizados em cromatografia.

Um dos parâmetros comumente determinados durante o desenvolvimento de novos materiais utilizados como fases estacionárias é o teor de material de cobertura ligado às partículas de sílica. É importante conhecer tal parâmetro para verificar se o teor de material de cobertura desejado durante a etapa de preparação do novo material realmente está presente no produto final e para correlacioná-lo com a eficiência da coluna cromatográfica. Outro parâmetro importante dentro desse contexto é a área superficial específica da sílica nua (sem material de cobertura) utilizada como material de suporte na preparação de uma nova fase estacionária. A área superficial está relacionada à quantidade de grupos OH existentes na sílica nua, uma vez que tais grupos estão presentes apenas na superfície das partículas de sílica. Dessa forma, como o material de cobertura

somente se liga à partícula de sílica através dos grupos OH, o conhecimento da área superficial específica informa indiretamente a eficiência da sílica na ligação com o material de cobertura e a qualidade do produto final preparado. A determinação da área superficial específica de partículas tem sido feita através de um método de análise laborioso e demorado baseado na medida da quantidade de nitrogênio adsorvido pela amostra previamente seca e resfriada a 77 K [83]. Em relação à utilização prática de fases estacionárias, outro importante parâmetro que se deve ter conhecimento é a estabilidade do material utilizado em função da temperatura, uma vez que tais materiais são comumente aquecidos no interior das colunas cromatográficas. O conhecimento de tal parâmetro é mais crítico em cromatografia líquida de alta temperatura e cromatografia gasosa, uma vez que tais técnicas envolvem um aquecimento da coluna a temperaturas mais altas.

Como a NIRES necessariamente envolve o aquecimento das amostras e como o consumo de amostra por análise é relativamente baixo, o que é importante em relação a novos materiais disponíveis apenas em pequena quantidade, essa técnica pode ser bastante adequada para a identificação e caracterização de materiais utilizados em cromatografia. Assim, o instrumento desenvolvido foi aplicado no estudo de materiais utilizados como materiais de suporte e fases estacionárias em cromatografia líquida.

4.1.2 Parte Experimental

Os materiais utilizados no estudo são descritos na Tabela 2. Os materiais foram selecionados de forma a incluir produtos disponíveis comercialmente e alguns novos materiais investigados recentemente para uso como fases estacionárias em cromatografia líquida de alta eficiência [70,72,74].

Tabela 2. Descrição dos materiais utilizados no estudo.

Tipo de Amostra	Fornecedor	Diâmetro de Partícula (µm)	Diâmetro de Poro (nm)	Formato	Material de Cobertura	Nome Comercial
Sílica Nua	SAI	32-63	6	irregular	—	—
	Ultrachem	35-70	6	irregular	—	—
	SAI	63-200	6	irregular	—	—
	Alltech	10	15	irregular	—	Davisil 150-10
	Merck	5	6	irregular	—	Lichrosorb 60-5
	Merck	7	6	irregular	—	Lichrosorb 60-7
	Merck	10	10	irregular	—	Lichrosorb 100-10
	Nomura	7	3	esférico	—	Develosil 30-7
	Macharey-Nagel	7	5	esférico	—	Nucleosil 50-7
	Varian	5	10	esférico	—	Rainin 100-5
	Akzo Nobel	5	10	esférico	—	Kromasil 100-5
	Akzo Nobel	16	30	esférico	—	Kromasil 300-16
Fase Estacionária	Akzo Nobel	10	—	esférico	octadecilsilano ^a	Kromasil C-18
	Shandon	3	—	esférico	dimetiloctilsilano ^a	Hypersil MOS-2
	Shandon	5	—	esférico	octilsilano ^a	Hypersil WP-300
	Shandon	10	—	esférico	octadecilsilano ^a	Hypersil ODS
	Merck	10	—	irregular	octadecilsilano ^a	Lichrosorb RP-18
	Merck	10	—	irregular	octilsilano ^a	Lichrosorb RP-8
	Lab-Made ^d	10	—	irregular	PDMS ^b	—
	Lab-Made ^d	10	—	irregular	PMOS ^c	—

a. ligado quimicamente.

b. fase adsorvida com 20, 25, 30 ou 40% de PDMS.

c. fase imobilizada a 110, 120 ou 130 kGy.

d. fase preparada em laboratório.

Para cada análise realizada, uma alíquota de 2 mg de amostra foi adicionada à célula de amostra e aquecida a 180 °C em atmosfera de nitrogênio (99,99%) para simular o ambiente livre de oxigênio presente no interior de colunas cromatográficas. A atmosfera de nitrogênio foi estabelecida através da inserção de um fluxo contínuo de 1000 mL por minuto no interior da câmara de acrílico do sistema de aquecimento. Os espectros de emissão foram obtidos como médias de 10 varreduras entre 2000 e 3000 nm com resolução nominal de 5 nm. As amostras foram analisadas em duplicata para avaliar a repetibilidade dos dados espectrais. Para a realização de uma classificação preliminar das amostras, os espectros originais foram pré-tratados através de suavização por média móvel com janela de 3 dados, correção de linha base, normalização pela intensidade máxima e centralização pela média, e a região entre 2100 e 2700 nm foi submetida a uma análise de componentes principais (PCA) utilizando o programa quimiométrico Unscrambler 9.1. A PCA realiza uma redução dimensional dos dados espectrais (121 dimensões) fazendo com que cada espectro, e assim cada amostra, passe a ser representado por valores de “scores” em poucas dimensões, chamadas de componentes principais [84]. Para estudos de estabilidade térmica, após as 10 varreduras a 180 °C, a temperatura foi elevada a 220 ou 250 °C e foram realizadas 600 varreduras entre os comprimentos de onda de 2140, 2200, 2290, 2330 e 2445 nm, sendo cada dado de emissão representado por uma média de 10 varreduras (total de 60 dados por comprimento de onda). Os comprimentos de onda de 2200, 2290, 2330 e 2445 nm representam posições de bandas de emissão observadas nos espectros das amostras analisadas e o comprimento de onda de 2140 nm foi utilizado para correção de linha base. Os sinais de emissão originais foram convertidos para a unidade de emissividade quando se desejou efetuar uma correlação entre a intensidade de emissão e a concentração de espécies emissoras.

4.1.3 Classificação das Amostras

A Figura 33a mostra os espectros originais obtidos para todas as amostras analisadas, após o tratamento de dados que antecedeu a realização da PCA. A

região entre 2100 e 2700 nm foi a que apresentou a maior variabilidade espectral e, portanto, a maior quantidade de informações sobre os diferentes materiais estudados. A Figura 33b mostra os espectros em emissividade para uma amostra de sílica nua e amostras de fases estacionárias contendo diferentes materiais de cobertura. Como pode ser observado, a região entre 2100 e 2700 nm apresentou informações sobre o tipo de material de cobertura presente nas amostras.

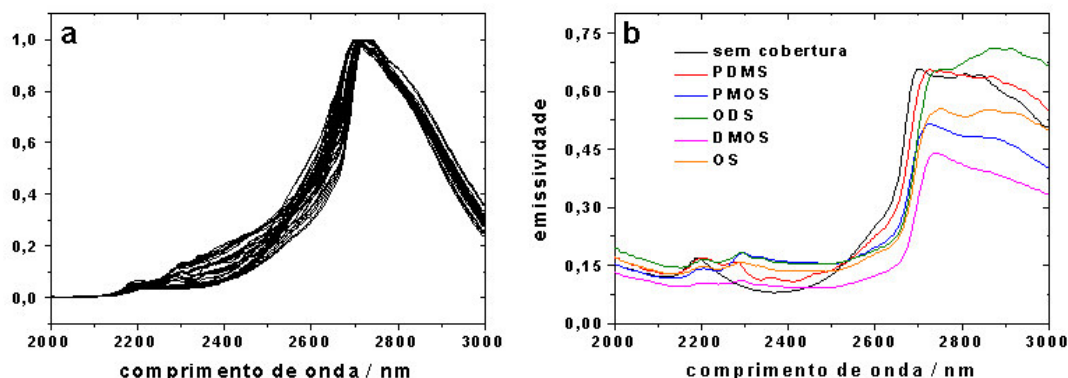


Figura 33. (a) Espectros originais obtidos para todas as amostras analisadas e (b) espectros em emissividade para amostras contendo diferentes materiais de cobertura: PDMS = poli(dimetilsiloxano), PMOS = poli(metiloctilsiloxano), ODS = octadecilsilano, DMOS = dimetiloctilsilano, OS = octilsilano.

A Figura 34 mostra o gráfico de "scores" nas duas primeiras componentes principais obtido com a realização da PCA. Os valores de "scores" nas duas primeiras componentes principais explicaram 97% do total da variabilidade dos dados espectrais. A primeira componente principal praticamente separou as amostras em quatro grupos: sílicas nuas, fases estacionárias contendo poli(dimetilsiloxano) (PDMS), fases estacionárias contendo poli(metiloctilsiloxano) (PMOS) imobilizado por radiação γ e fases estacionárias contendo outros grupos alquila. A segunda componente principal foi responsável por melhorar a diferenciação entre fases estacionárias contendo diferentes quantidades de PDMS, fases estacionárias contendo PMOS imobilizado através de diferentes doses de radiação γ , fases estacionárias fornecidas por diferentes fabricantes (Kromasil, Lichrosorb e Hypersil), e fases estacionárias fornecidas por um mesmo fabricante mas contendo diferentes materiais de cobertura (Hypersil).

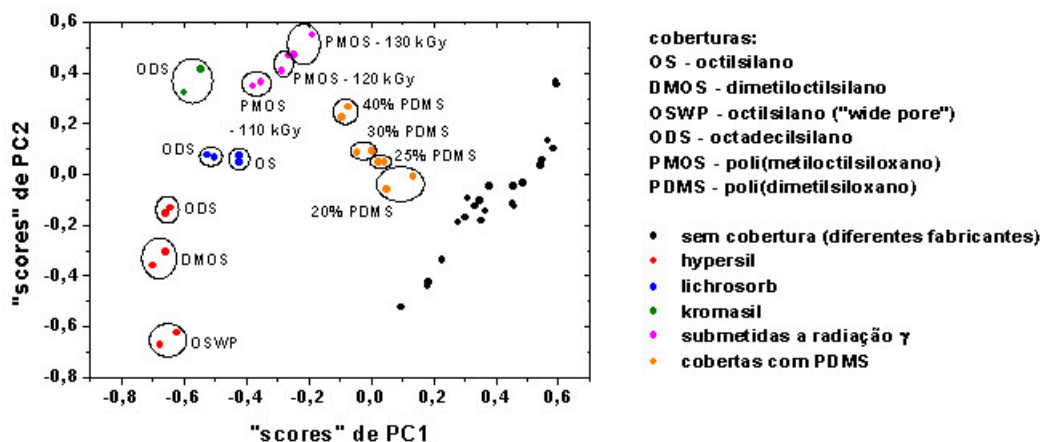


Figura 34. Gráfico de “scores” nas duas primeiras componentes principais resultante da PCA utilizando os espectros de emissão originais de diferentes materiais utilizados em cromatografia.

4.1.4 Determinação do Teor de Material de Cobertura

Para algumas amostras utilizadas na classificação mostrada na Figura 34, foi possível estabelecer uma relação linear entre as intensidades em emissividade e alguns parâmetros quantitativos. Como discutido anteriormente, a determinação do teor de material de cobertura é importante na preparação e avaliação de novas fases estacionárias. Dentre os materiais estudados, as fases estacionárias cobertas com PDMS, por exemplo, foram preparadas em laboratório utilizando como material de suporte a sílica nua Davisil. A Figura 35a mostra os espectros em emissividade para a amostra de sílica nua Davisil e para as amostras de fases estacionárias preparadas para conter diferentes quantidades de PDMS. Pela comparação com o espectro da sílica nua, foi possível identificar as bandas de emissão características do material de cobertura, as quais devem estar relacionadas a combinações de vibrações de grupos C–H. A Figura 35b mostra a relação linear existente entre a concentração de PDMS e a altura do pico a 2285 nm (identificado com um asterisco na Figura 35a), demonstrando a possibilidade de aplicação da NIRES na determinação do teor de material de cobertura em amostras de fases estacionárias. As alturas dos picos a 2360 ou 2460 nm também resultaram em relações lineares com a concentração de PDMS.

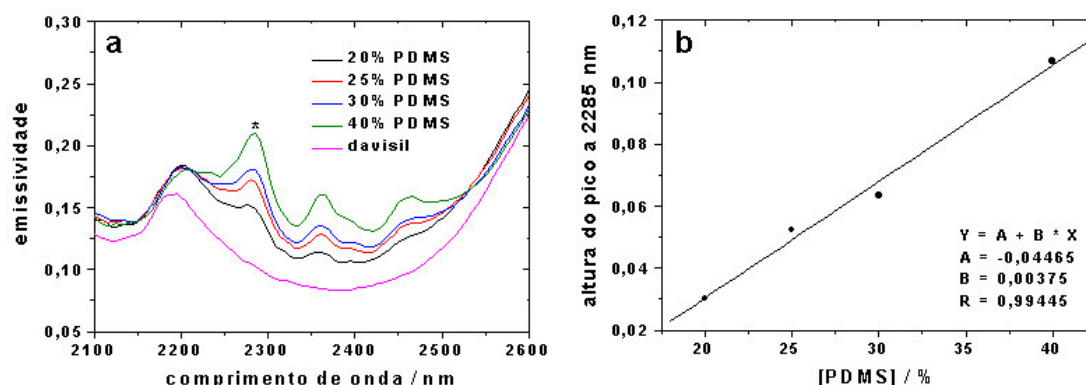


Figura 35. (a) Espectros em emissividade para amostras de fases estacionárias contendo diferentes quantidades de PDMS em comparação com o espectro da sílica nua Davisil e (b) variação da altura do pico a 2285 nm em função da concentração de PDMS.

4.1.5 Determinação da Área Superficial Específica

Observou-se que os espectros de todas as amostras de sílicas nua e de várias das amostras de fases estacionárias analisadas apresentaram uma banda similar em 2200 nm. Uma revisão na literatura revelou que essa banda é descrita como uma combinação entre as vibrações de deformação da ligação Si–OH e de estiramento da ligação SiO–H [85], o que explica porque tal banda está presente em quase todos os espectros obtidos. Como a quantidade de grupos OH pode ser relacionada à área superficial específica da amostra, conforme discutido anteriormente, deve existir uma relação entre a intensidade da banda em 2200 e a área superficial específica das amostras de sílicas nua. A Figura 36a mostra os espectros em emissividade para seis amostras de sílicas nua com valores conhecidos de área superficial específica, determinados pelo método de adsorção de nitrogênio. Os espectros foram submetidos a uma correção de linha base entre 2100 e 2350 nm. A Figura 36b mostra a relação linear existente entre a altura do pico a 2200 nm e a área superficial específica das amostras, demonstrando a possibilidade de aplicação da NIRES na determinação da área superficial específica de amostras de sílicas nua. Em relação ao método de adsorção de nitrogênio, a NIRES apresenta vantagens de menor custo instrumental, menor consumo de amostra e maior velocidade analítica.

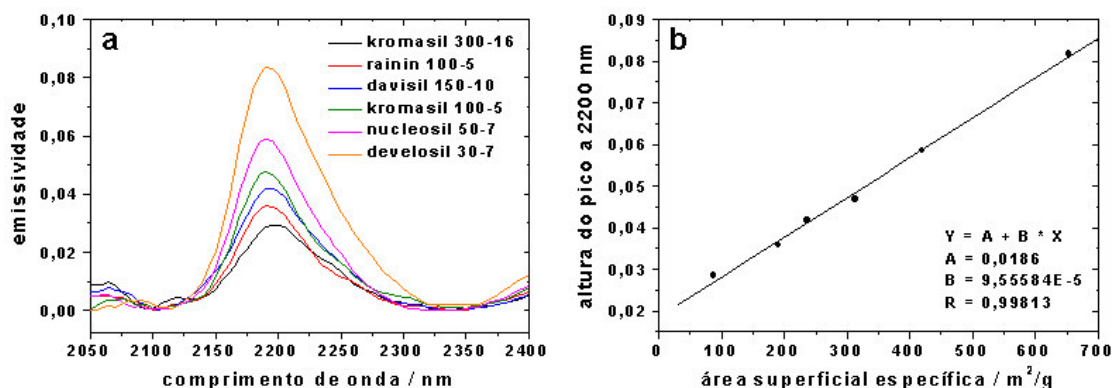


Figura 36. (a) Espectros em emissividade para amostras de sílicas nua com diferentes áreas superficiais específicas e (b) variação da altura do pico a 2200 nm em função da área superficial específica.

Para comparação, quatro das amostras de sílicas nuas com valores conhecidos de área superficial específica tiveram seus espectros de absorção obtidos num instrumento comercial (Brimrose Luminar Spectrometer equipado com o módulo Free Space Luminar 2030) utilizando medidas de reflectância. Os espectros, mostrados na Figura 37, foram obtidos antes e após a secagem das amostras em estufa para avaliar o efeito da umidade do ar pelas amostras provocou uma alteração da banda a 2200 nm. Porém, não houve uma correlação clara entre a altura do pico de absorção a 2200 nm e a área superficial específica das amostras para os espectros obtidos antes ou após a secagem das amostras, demonstrando uma vantagem da NIRES sobre a espectroscopia de absorção no NIR. Além disso, em NIRES não foi necessário nenhum pré-tratamento das amostras, uma vez que o próprio aquecimento das amostras para a obtenção dos espectros de emissão já garante o ambiente livre de umidade na superfície das partículas de sílica. Acredita-se que a não existência de uma correlação entre o pico de absorção a 2200 e a área superficial específica foi devido à adsorção de água na superfície das amostras à temperatura ambiente, o que não acontecia na temperatura de obtenção dos espectros de emissão. Mesmo após a secagem das amostras em estufa, acredita-se que alguma quantidade de água ainda foi adsorvida durante o processo de resfriamento e manipulação das amostras para a obtenção dos espectros de absorção.

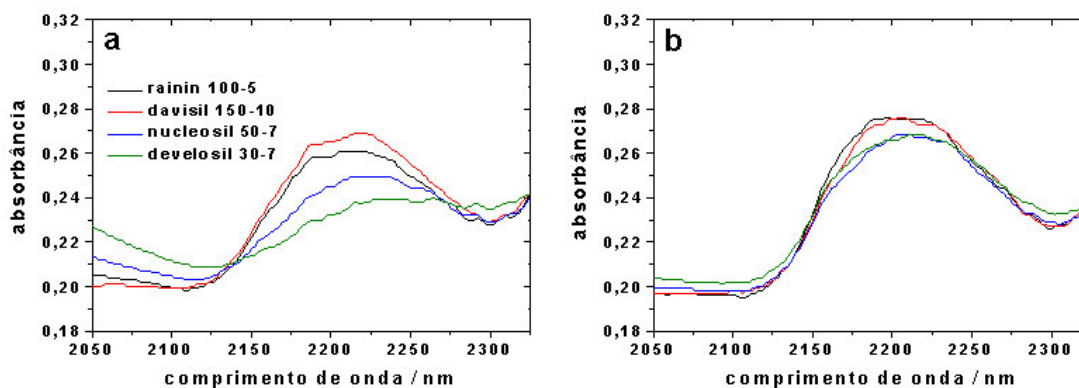


Figura 37. Espectros de reflectância para amostras de sílicas nua com diferentes áreas superficiais específicas obtidos (a) antes e (b) após secagem em estufa.

4.1.6 Avaliação da Estabilidade Térmica

A obtenção de espectros de emissão de fases estacionárias também pode ser utilizado na avaliação da estabilidade térmica das amostras através da monitoração da degradação do material de cobertura. Para demonstrar essa aplicação, foram utilizadas amostras de fases estacionárias Lichrosorb contendo octilsilano ou octadecilsilano como material de cobertura, visando uma comparação entre suas estabilidades térmicas. A Figura 38 mostra espectros de emissão obtidos ao longo do aquecimento a 250 °C da amostra contendo octilsilano. Cada espectro representa uma média de 3 varreduras e o tempo transcorrido entre cada espectro foi de 300 segundos.

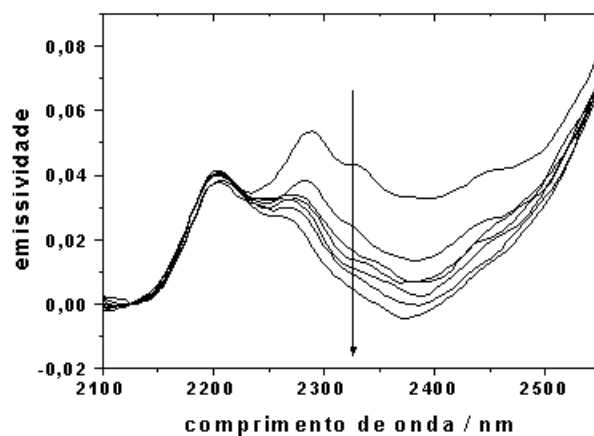


Figura 38. Espectros em emissividade para a amostra Lichrosorb contendo octilsilano ao longo do aquecimento a 250 °C.

Observou-se uma diminuição das intensidades de várias bandas entre 2200 e 2500 nm com o tempo de aquecimento, relacionada à degradação do material de cobertura. Os espectros de emissão obtidos para a amostra de Lichrosorb contendo octadecilsilano apresentaram perfis semelhantes aos dos espectros da amostra contendo octilsilano e também foi observada uma diminuição de intensidade das bandas ao longo do aquecimento. Dessa forma, os comprimentos de onda de 2200, 2290, 2330 e 2445 nm foram escolhidos para avaliação da estabilidade térmica relativa entre as amostras. A Figura 39 mostra a variação da emissividade a 2290 nm ao longo do tempo de aquecimento a 220 e 250 °C para as duas amostras analisadas. Para as duas amostras, houve uma maior velocidade de degradação para a temperatura de 250 °C, comprovando que se trata de um fenômeno induzido termicamente. Além disso, a amostra coberta com octilsilano apresentou uma maior estabilidade térmica do que a amostra coberta com octadecilsilano. Resultados semelhantes foram obtidos através da monitoração da variação da emissividade a 2330 ou 2445 nm. A emissividade a 2200 nm praticamente não apresentou variação ao longo do aquecimento das amostras uma vez que tal banda está relacionada a grupos OH presentes na superfície das partículas de sílica e não ao material de cobertura (ver Figura 38).

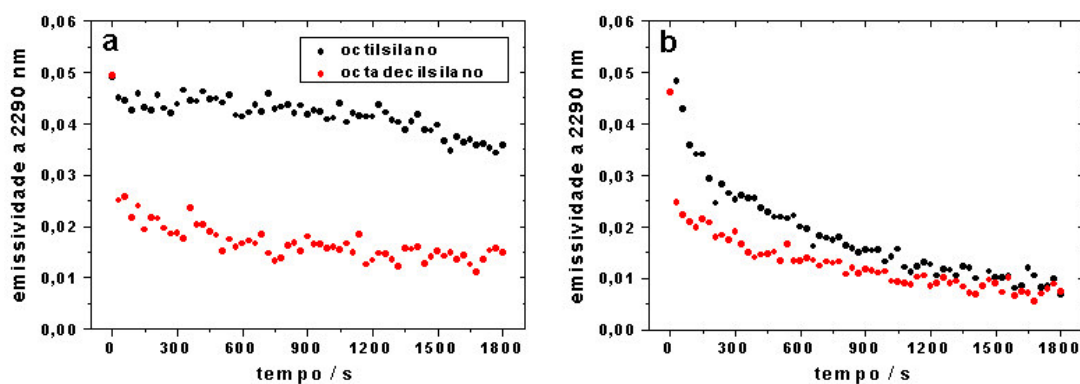


Figura 39. Variação da emissividade a 2290 nm em função do tempo de aquecimento para as amostras de Lichrosorb contendo octilsilano ou octadecilsilano aquecidas a (a) 220 ou (b) 250 °C.

A maior estabilidade térmica da amostra contendo octilsilano foi comprovada através da obtenção de termogramas das duas amostras analisadas, mostrados na Figura 40. Como pode ser observado, a amostra contendo octilsilano

praticamente não sofreu perda de massa até seu aquecimento a 300 °C, enquanto que a amostra contendo octadecilsilano já apresentava perda de massa mesmo a temperaturas inferiores a 200 °C.

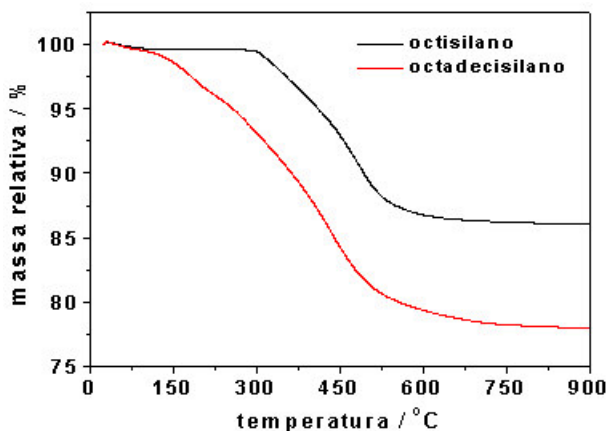


Figura 40. Termogramas das amostras de Lichrosorb contendo octilsilano ou octadecilsilano como material de cobertura.

4.2 Estudo da Estabilidade de Óleos Vegetais em Temperaturas de Fritura

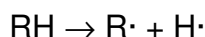
4.2.1 Introdução

A estabilidade oxidativa é uma propriedade importante de óleos vegetais em ciências de alimentos. Ela determina a resistência de óleos à oxidação e pode ser usada para avaliar quando uma amostra de óleo atinge um nível de oxidação inadequado para a ingestão humana ou para sua utilização em processos de fritura. A estabilidade oxidativa tem sido determinada medindo-se um parâmetro físico ou químico da amostra de óleo, relacionado ao seu grau de oxidação, ao longo do tempo de aquecimento. Esse parâmetro precisa apresentar uma baixa velocidade de variação no início do tempo de aquecimento e, repentinamente, após um determinado intervalo de tempo, apresentar uma velocidade de variação mais alta do que a apresentada inicialmente. Assim, o intervalo de tempo durante o qual esse parâmetro físico ou químico apresenta uma velocidade de variação mais baixa, chamado de tempo de indução ou período de indução, pode ser

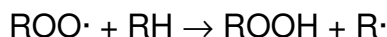
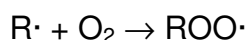
determinado, o qual representa o tempo de estabilidade da amostra durante o processo de oxidação.

Diversos parâmetros químicos têm sido usados para determinar o grau de oxidação de uma amostra de óleo. Eles são baseados principalmente em medidas de produtos primários ou secundários do processo de oxidação. Em geral, a oxidação de lipídios é descrita por um mecanismo em cadeia envolvendo radicais livres:

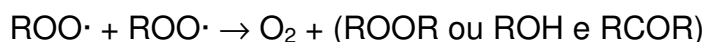
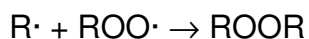
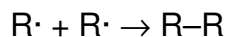
(1) formação inicial de radicais livres:



(2) propagação dos radicais livres e formação de produtos primários do processo de oxidação, como hidroperóxidos:



(3) etapas de finalização e formação de produtos secundários [86]:



O índice de peróxido (PV) é baseado na determinação do teor de hidroperóxidos [87]. Existem dois métodos importantes para a determinação da estabilidade oxidativa que utilizam o PV. No teste de Schaal [88], o PV é determinado diariamente para uma amostra contida em um recipiente de vidro aberto disposto no interior de uma estufa a 60 °C. No teste de Swift [89], ou método do oxigênio ativo (AOM), um fluxo de ar é continuamente borbulhado em uma amostra aquecida a 98 °C, cujo PV é periodicamente determinado por um procedimento iodométrico. Dentre os produtos secundários de oxidação comumente determinados, podem ser citados aldeídos, cetonas e ácidos. O índice de carbonila (CV) é baseado na determinação do teor total de carbonilas, ou seja, a soma dos teores de aldeídos e cetonas, o que é comumente feito por reações

químicas envolvendo o grupo carbonila [90]. O índice de anisidina (AV) é baseado na determinação do teor de α e β -alcenais [91]. Alguns desses parâmetros podem também ser determinados por testes rápidos baseados em métodos colorimétricos [92]. O teor de ácidos de baixa massa molar é a base de um método automático importante para a determinação da estabilidade oxidativa, o chamado teste Rancimat [93], intensamente utilizado desde 1993 no lugar do AOM. No instrumento para a realização do teste Rancimat, um fluxo de ar é passado através de uma amostra, comumente aquecida a 110 °C, e o ar efluente é borbulhado em água desionizada. A condutividade elétrica da água é continuamente monitorada. Assim, a condutividade da água aumenta quando ácidos de baixa massa molar, como ácido fórmico, são arrastados pela corrente de ar e coletados pela água. Dentre os outros métodos utilizados para a determinação da estabilidade oxidativa de óleos vegetais, podem ser citados métodos baseados em medidas do consumo de oxigênio [86,94] e métodos baseados em análises térmicas [95,96], uma vez que o processo de oxidação envolve reações exotérmicas. Melton e colaboradores publicaram um bom artigo de revisão sobre parâmetros utilizados para a determinação do grau de oxidação de óleos vegetais [92].

A espectroscopia de absorção na região do MIR também tem sido utilizada na caracterização de óleos vegetais, como por exemplo na classificação de diferentes óleos [97] e na determinação de alguns parâmetros relacionados ao grau de oxidação de óleos, como o PV [98] e o AV [99]. Dessa forma, a obtenção de espectros de absorção no MIR também tem sido utilizada na monitoração do processo de oxidação e na determinação da estabilidade oxidativa de óleos vegetais [100,101]. Como a região do NIR é caracterizada por sobretons e combinações de transições vibracionais que ocorrem na região do MIR, a espectroscopia de absorção no NIR também tem sido utilizada na classificação [102] e determinação do grau de oxidação [103] de óleos vegetais. Um artigo fornece uma boa análise de várias bandas de absorção no infravermelho, tanto na região do MIR quanto do NIR, relacionadas ao grau de oxidação de óleos vegetais [104] e recentemente utilizadas na determinação da estabilidade oxidativa [105].

Apesar do grande número de métodos para a determinação da estabilidade oxidativa de óleos vegetais, artigos sobre a determinação da estabilidade oxidativa em temperaturas de fritura (entre 140 e 180 °C) são escassos. As reações e mecanismos que ocorrem na degradação de óleos vegetais são muito dependentes da temperatura de aquecimento. Por exemplo, para temperaturas até 120 °C, as reações principais envolvem hidrólises e oxidações induzidas pela umidade e pelo oxigênio atmosférico, enquanto que, para temperaturas acima de 120 °C, reações de polimerização também se tornam importantes [106]. Assim, como a maioria dos métodos são realizados a temperaturas abaixo de 120 °C, os resultados obtidos não são aplicáveis na previsão da estabilidade oxidativa em temperaturas de fritura. Além disso, muitos métodos oficiais são incapazes de avaliar a influência da adição de compostos antioxidantes ou da inserção de gases protetores, como o nitrogênio, na estabilidade oxidativa e o teste oficial Rancimat falha quando utilizado a temperaturas de fritura devido à possibilidade de componentes de baixa massa molar serem carregados pelo fluxo de ar.

Recentemente, um novo método para a determinação da estabilidade oxidativa de óleos vegetais em temperaturas de fritura foi proposto [107]. Entretanto, esse novo método não realiza a determinação de um tempo de indução. O método é baseado na determinação do teor de polímeros de triglicerídeos (PTG) após o aquecimento de uma amostra de óleo por duas horas. Após esse tempo de aquecimento, uma amostra pode apresentar um teor de PTG maior do que outra amostra, porém seu processo de oxidação pode apresentar um tempo de indução menor e, conseqüentemente, uma estabilidade oxidativa menor.

Dessa forma, o instrumento desenvolvido nesse trabalho foi utilizado na determinação da estabilidade oxidativa de óleos vegetais em temperaturas de fritura através da obtenção de espectros de emissão no NIR durante o aquecimento das amostras.

4.2.2 Parte Experimental

12 amostras de óleos vegetais foram analisadas para a determinação de suas estabilidades oxidativas utilizando o instrumento desenvolvido. 11 amostras

foram obtidas em supermercados, compreendendo diferentes tipos de óleos e diferentes fabricantes: duas amostras de óleos de girassol (chamadas de amostras A e B), duas amostras de óleos de soja (C e D), duas amostras de óleos de algodão (E e F), duas amostras de óleos de milho (G e H), duas amostras de óleos de canola (I e J) e uma amostra de óleo de arroz (K). A amostra restante foi uma amostra de óleo de arroz que foi apenas degomada, ou seja, trata-se de uma amostra que não passou pelo processo de refino (L). α -Tocoferol (Sigma) e γ -orizanol (Tsuno) foram adicionados a uma das amostras para avaliar seus efeitos antioxidantes.

Para cada análise, uma alíquota de 10 μ L de amostra foi adicionada à célula de amostra. Um fluxo de nitrogênio (1000 mL por minuto) foi inserido no sistema de aquecimento e a temperatura foi ajustada para 160 °C utilizando o corpo negro experimental. O corpo negro experimental foi então substituído pela célula de amostra e a temperatura foi reajustada para 160 °C. Após a estabilização da temperatura, o fluxo de nitrogênio foi substituído por um fluxo de ar sintético (20% de oxigênio) de mesma vazão e espectros de emissão foram continuamente adquiridos como médias de cada 5 varreduras entre 2650 e 3000 nm utilizando uma resolução nominal de 10 nm (5 segundos por varredura). A aquisição dos espectros foi interrompida quando um aumento apreciável da banda a 2900 nm era claramente visível. As intensidades dos espectros originais foram convertidas para a unidade de emissividade. A área do espectro em emissividade entre 2710 e 3000 nm dividida pela área entre 2650 e 2700 nm ($E_{2710-3000}/E_{2650-2700}$) foi utilizada como parâmetro para a determinação do tempo de indução durante o processo de oxidação através do gráfico $E_{2710-3000}/E_{2650-2700}$ versus tempo de aquecimento (discutido adiante).

4.2.3 Determinação do Tempo de Indução

A Figura 41a mostra os espectros em emissividade adquiridos continuamente ao longo do aquecimento de uma amostra de óleo de girassol. Os espectros permaneceram inalterados no início do processo de oxidação, porém, após um determinado intervalo de tempo, a intensidade e a largura da banda a

2900 nm começaram a aumentar continuamente. A banda a 2900 nm é descrita como sendo um sobretom do estiramento de carbonilas de ésteres presentes em glicerídeos e seu aumento de intensidade e alargamento é devido ao aparecimento de duas bandas sobrepostas a ela: uma a um comprimento de onda ligeiramente superior relacionada a hidroperóxidos e outra a um comprimento de onda ligeiramente inferior relacionada a álcoois [104]. Assim, a área abaixo do espectro em emissividade entre 2710 e 3000 nm dividida pela área abaixo do espectro entre 2650 e 2700 nm ($E_{2710-3000}/E_{2650-2700}$) foi utilizada como parâmetro relacionado ao grau de oxidação e o gráfico $E_{2710-3000}/E_{2650-2700}$ versus tempo de aquecimento (curva de estabilidade) foi utilizado na determinação do tempo de indução relacionado à estabilidade oxidativa. A área abaixo do espectro em emissividade entre 2650 e 2700 nm foi utilizada como sinal de referência uma vez que essa região espectral permaneceu inalterada durante o intervalo de tempo monitorado. A utilização de áreas é justificada porque as transformações da banda a 2900 nm ocorreram ao longo de uma ampla faixa de comprimentos de onda (ver Figura 40a). Além disso, as áreas levaram a uma melhora na razão sinal/ruído da curva de estabilidade e a uma localização mais precisa do tempo de indução em relação à utilização de alturas de pico. A Figura 40b mostra a curva de estabilidade resultante dos espectros de emissividade mostrados na Figura 40a. O aumento repentino da razão $E_{2710-3000}/E_{2650-2700}$ após um determinado intervalo de tempo, o qual define o tempo de indução, foi claramente visível. As curvas de estabilidade apresentaram duas regiões distintas, uma anterior ao tempo de indução, representando o período de estabilidade das amostras, e outra após o tempo de indução, representando o período de oxidação. Assim, para cada curva de estabilidade, duas retas puderam ser definidas através da regressão linear dos dados em cada uma dessas regiões, permitindo o cálculo do tempo de indução a partir da interseção entre as retas, como mostrado na Figura 40b. O coeficiente angular da reta definida para o período de oxidação ainda forneceu uma informação adicional relacionada à velocidade de oxidação da amostra após o período de indução.

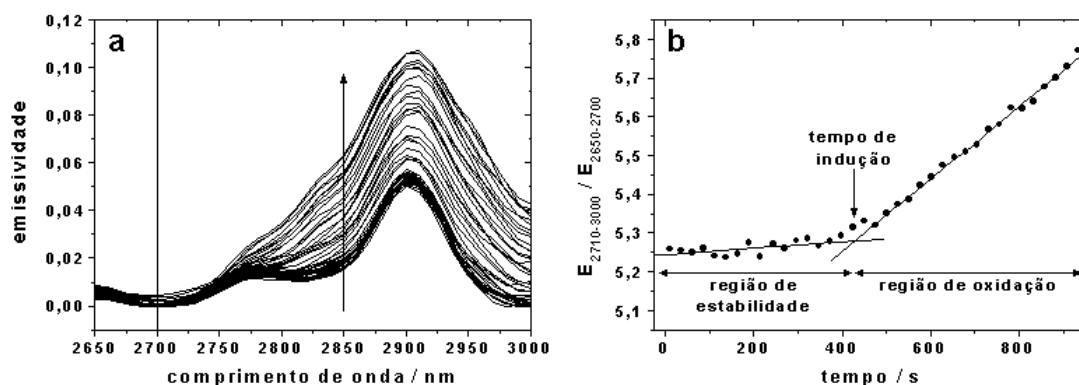


Figura 41. (a) Espectros em emissividade adquiridos ao longo do aquecimento para uma amostra de óleo de girassol (amostra A) e (b) curva de estabilidade resultante.

A Figura 42 mostra curvas de estabilidade para quatro amostras com valores bastante diferentes de tempo de indução.

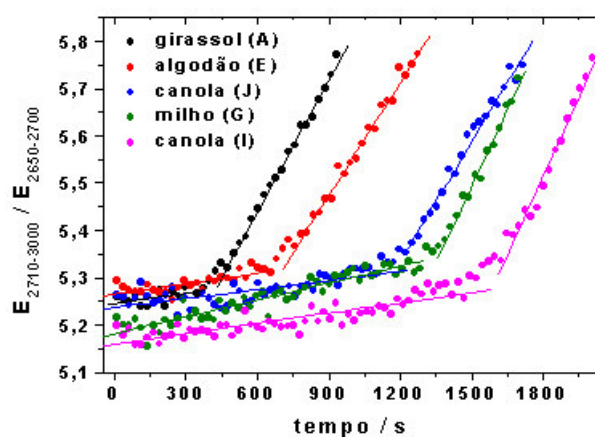


Figura 42. Curvas de estabilidade para quatro amostras de óleos com valores diferentes de tempo de indução.

Os valores de tempo de indução (TI) obtidos para todas as amostras analisadas, como médias de duas replicatas, são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de tempo de indução (TI) obtidos para todas as amostras analisadas (médias de duplicatas).

Amostra	Tipo	TI (s)	Amostra	Tipo	TI (s)
A	Girassol	427	G	Milho	1359
B	Girassol	605	H	Milho	1365
C	Soja	872	I	Canola	1584
D	Soja Vitam.	1126	J	Canola	1174
E	Algodão	680	K	Arroz	1622
F	Algodão	1046	L	Arroz Degom.	1749

Tabela 4. Repetibilidade dos valores de tempo de indução (TI) para três amostras analisadas em cinco replicatas.

Amostra		TI (s)				Média (s)	Desvio (%)
A	436	419	455	401	426	427	4,7
F	1060	1080	1074	987	1029	1046	3,7
I	1523	1570	1642	1611	1576	1584	2,8

Embora o tempo de indução seja bastante dependente do tipo do óleo, as diferenças entre os valores obtidos para as duas amostras de óleos de algodão ou entre os valores para as duas amostras de óleos de canola indicam que o tempo de indução também deve ser dependente da época de colheita, da região aonde as sementes são cultivadas e do processo de fabricação dos óleos. Em geral, como pode ser observado considerando apenas os tipos dos óleos, os óleos mais estáveis para utilização em fritura foram os óleos de milho, canola e arroz, enquanto que os óleos menos estáveis foram os óleos de soja e girassol.

4.2.4 Repetibilidade

3 amostras com valores bastante diferentes de TI, e compreendendo toda a faixa de valores desse parâmetro, foram analisadas em 5 replicatas para avaliar a repetibilidade das análises. Os resultados, mostrados na Tabela 4, apresentaram um desvio padrão relativo médio de 3,7%, o qual é comparável à reprodutibilidade do teste Rancimat [93]. Além disso, observa-se que quanto maior o valor de TI, menor foi o valor do desvio padrão relativo e, dessa forma, melhor foi a repetibilidade.

4.2.5 Efeito da Inserção de Nitrogênio

O efeito da presença de nitrogênio na estabilidade oxidativa foi avaliado através da manutenção do fluxo de nitrogênio no sistema de aquecimento durante a aquisição dos espectros de emissão. A Figura 43a mostra uma comparação entre as curvas de estabilidade obtidas com fluxo de ar sintético ou fluxo de nitrogênio para uma amostra de óleo de girassol. A presença de nitrogênio não impediu a degradação da amostra, porém a velocidade de degradação foi muito menor do que quando se utilizou fluxo de ar sintético. Além disso, a curva de estabilidade obtida com a utilização do fluxo de nitrogênio não apresentou uma clara definição do TI. A degradação ainda ocorreu na presença do fluxo de nitrogênio porque as reações de polimerização, importantes somente em temperaturas de fritura, não necessitam de oxigênio para ocorrer [107]. Entretanto,

é claro que a presença de oxigênio promove a ocorrência de diversas reações de oxidação, acelerando a velocidade de degradação após o período de indução.

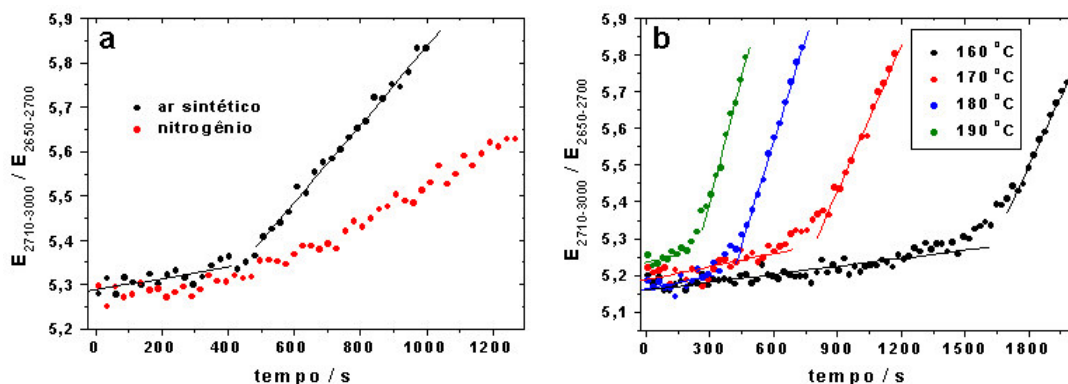


Figura 43. (a) Curvas de estabilidade obtidas em diferentes atmosferas para uma amostra de óleo de girassol (amostra A) e (b) curvas de estabilidade obtidas em diferentes temperaturas de aquecimento para uma amostra de óleo de canola (amostra I).

4.2.6 Efeito da Temperatura de Aquecimento

O efeito da variação da temperatura na estabilidade oxidativa foi avaliado através da aquisição de curvas de estabilidade para alíquotas de uma amostra de óleo de canola aquecidas a diferentes temperaturas entre 160 e 190 °C. A Figura 43b mostra as curvas de estabilidade obtidas. Observou-se uma diminuição do TI e um aumento do coeficiente angular durante o período de oxidação com o aumento da temperatura de aquecimento. Isso demonstra que a temperatura de aquecimento afetou não apenas a estabilidade da amostra, mas também a velocidade de oxidação após o período de indução. Observou-se também que o TI diminuiu aproximadamente pela metade para cada aumento de 10 °C na temperatura de aquecimento. Além disso, o logaritmo natural do inverso do TI e o logaritmo natural do coeficiente angular da reta para o período de oxidação diminuíram linearmente com o aumento do inverso da temperatura em kelvin, como mostrado na Figura 44 e previsto pela lei de Arrhenius. Isso indica que, por exemplo, para óleos que apresentam valores de TI relativamente altos, como óleos de canola ou arroz, as análises de estabilidade oxidativa poderiam ser feitas a 180 ou 190 °C e os resultados poderiam ser utilizados para prever os valores de TI a 160 °C, diminuindo o tempo necessário para a realização das análises.

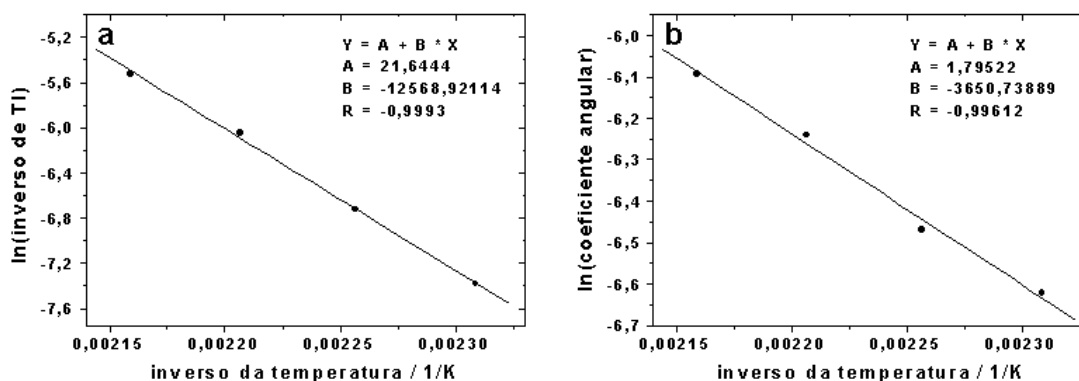


Figura 44. (a) Variação do logaritmo natural do inverso do tempo de indução (TI) e (b) variação do logaritmo natural do coeficiente angular da reta obtida para o período de oxidação, ambos em função do inverso da temperatura em kelvin.

4.2.7 Efeito Antioxidante

Os efeitos antioxidantes de alguns compostos presentes em óleos vegetais foram avaliados através da comparação entre curvas de estabilidade obtidas para duas amostras de óleos de soja sendo uma delas enriquecida com vitaminas A, D e E pelo fabricante (amostra D), duas amostras de óleos de arroz sendo uma delas degomada (amostra L), e para uma amostra de óleo de girassol à qual foi adicionada α -tocoferol ou γ -orizanol. A Figura 45a mostra as curvas de estabilidade obtidas para as duas amostras de óleos de soja. A amostra de óleo de soja enriquecida com vitaminas apresentou um TI maior do que a outra amostra de óleo de soja, demonstrando a ação antioxidante dessas vitaminas. A Figura 45b mostra as curvas de estabilidade obtidas para as duas amostras de óleos de arroz. Como pode ser observado, a amostra de óleo de arroz degomada apresentou um TI maior e um coeficiente angular menor para o período de oxidação do que a outra amostra de óleo de arroz. Como o processo de refino de óleos vegetais leva à eliminação de diversos compostos antioxidantes, a amostra de óleo de arroz degomada, por ser não-refinada, deve apresentar um alto teor de compostos antioxidantes, explicando sua maior estabilidade oxidativa.

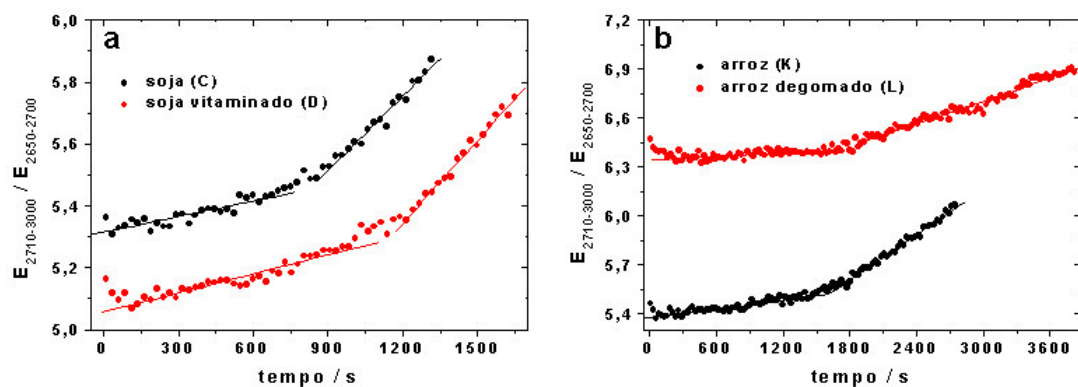


Figura 45. Curvas de estabilidade para (a) amostras de óleos de soja e (b) amostras de óleos de arroz.

A Figura 46 mostra curvas de estabilidade para uma amostra de óleo de girassol sem adição de antioxidantes e após a adição de α -tocoferol ou γ -orizanol em diferentes concentrações. As concentrações adicionadas desses antioxidantes foram escolhidas de acordo com as faixas de concentrações encontradas naturalmente em óleos vegetais. O α -tocoferol está presente em diversos óleos vegetais em concentrações da ordem de até 1000 partes por milhão (ppm), ou mg kg^{-1} , enquanto que o γ -orizanol é comumente encontrado em óleos de arroz em concentrações da ordem de até 1%. Embora ambos os compostos tenham apresentado alguma ação antioxidante, o que é comprovado pelo aumento do TI com o aumento da concentração desses compostos, o α -tocoferol foi mais eficiente mesmo com sua concentração mais baixa em relação ao γ -orizanol. Isso indica que o γ -orizanol deve apresentar uma menor estabilidade térmica em relação ao α -tocoferol. Assim, uma maior degradação do γ -orizanol em temperaturas de fritura explicaria seu menor poder antioxidante.

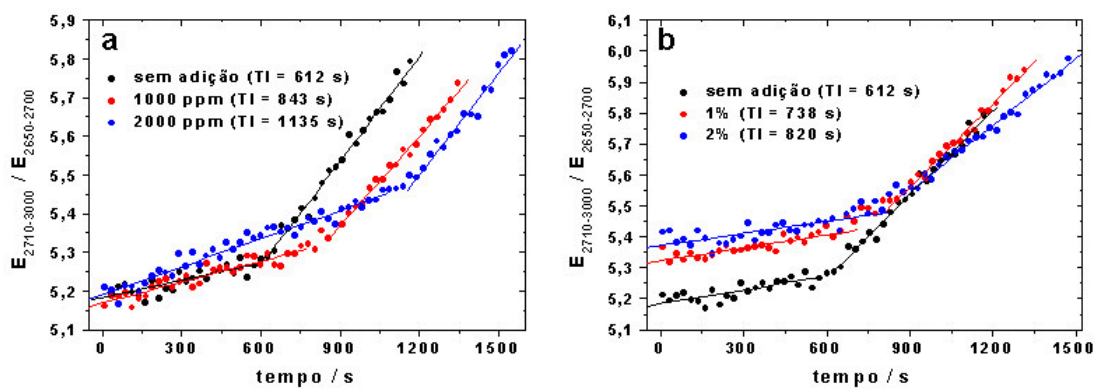


Figura 46. Curvas de estabilidade para uma amostra de óleo de girassol (amostra B) sem adição de antioxidantes e após a adição de (a) α -tocoferol ou (b) γ -orizanol.

5 Uso Potencial do Instrumento Desenvolvido

5.1 Introdução

Conforme já demonstrado nos estudos de materiais utilizados em cromatografia líquida e da estabilidade oxidativa de óleos vegetais, os quais constituem as duas aplicações mais completas do instrumento desenvolvido, a NIRES pode ser utilizada na análise de diversos parâmetros físicos e químicos e envolvendo diferentes tipos de amostras. Como já discutido, qualquer amostra cujo processo de fabricação ou utilização envolva seu aquecimento poderia ser facilmente analisada via NIRES através da coleta e análise da radiação que já estaria sendo emitida pela amostra na região do NIR, constituindo área de potencial aplicação do instrumento desenvolvido. Além disso, qualquer amostra que possa ser aquecida com o intuito de emitir radiação detectável na região do NIR poderia ser analisada através do instrumento desenvolvido. A única restrição imposta pela análise de uma amostra seria sua degradação à temperatura de aquecimento utilizada, e mesmo assim quando esta degradação não constituir o objeto de estudo, uma vez que estudos de degradação térmica também constituem possíveis aplicações da NIRES como demonstrado pelas análises de estabilidade oxidativa de óleos vegetais e pela monitoração da degradação térmica do material de cobertura em fases estacionárias. Dessa forma, além das duas aplicações já apresentadas, o instrumento desenvolvido também foi avaliado na análise de diversos tipos de amostras, conforme apresentado a seguir, constituindo potenciais aplicações da NIRES.

5.2 Classificação de Óleos Lubrificantes

5.2.1 Parte Experimental

Foram analisadas 26 amostras de óleos lubrificantes novos, sendo 14 amostras de óleos minerais e 12 amostras de óleos de base sintética, e 89 amostras de óleos lubrificantes usados com quilometragens de uso conhecidas.

Os óleos lubrificantes minerais são derivados de petróleo e os óleos lubrificantes de base sintética são constituídos por misturas entre óleos minerais e óleos puramente sintéticos. Para cada análise, uma alíquota de 10 μL de amostra foi adicionada à célula de amostra e aquecida a 180 $^{\circ}\text{C}$. Os espectros de emissão foram obtidos como médias de 5 varreduras entre 2000 e 3000 nm com resolução nominal de 5 nm. As amostras de óleos lubrificantes novos foram analisadas em duplicata para avaliar a repetibilidade dos dados espectrais. Os espectros originais foram pré-tratados através de suavização por filtro digital de Savitzky-Golay com janela de 5 dados e polinômio de segunda ordem, normalização pela intensidade máxima, centralização pela média e submetidos a duas PCA: uma utilizando apenas a região espectral entre 2700 e 2900 nm dos espectros obtidos para amostras de óleos novos e outra utilizando os espectros obtidos para as amostras de óleos usados. As PCA foram realizadas visando uma diferenciação entre os dois tipos de amostras de óleos novos e entre as amostras de óleos usados de acordo com suas quilometragens de uso.

5.2.2 Resultados

A Figura 47 mostra os espectros em emissividade para duas amostras de óleos lubrificantes novos, sendo uma amostra mineral e uma amostra de base sintética, e para algumas amostras de óleos lubrificantes usados com diferentes quilometragens de uso. Como pode ser observado através da Figura 47a, os espectros obtidos para as duas amostras de óleos novos apresentaram diferenças significativas na região entre 2300 e 2900 nm. Para a banda a aproximadamente 2800 nm, por exemplo, observa-se uma maior intensidade de emissão no espectro obtido para a amostra de base sintética. As diferenças de intensidade dessa banda permitem a discriminação entre amostras de óleos mineral e de base sintética e justificam a seleção espectral empregada na realização da PCA utilizando os espectros obtidos para as amostras de óleos novos. Além disso, através da realização de uma PCA preliminar utilizando toda a faixa espectral desses espectros, observou-se que a região entre 2700 e 2900 nm foi a que apresentou os maiores valores de “loadings” para a primeira e terceira

componentes principais. Com a realização de uma PCA, para cada componente principal são gerados valores de “loadings” que determinam quais variáveis, nesse caso representadas pelos comprimentos de onda, apresentaram as maiores contribuições na orientação da componente principal. Dessa forma, a região espectral que apresenta os maiores valores de “loadings” relacionados às componentes principais mais significativas, cujos “scores” apresentam as maiores variâncias possíveis, é a que mais contribui para a diferenciação entre as amostras [84]. Para os espectros das amostras de óleos lubrificantes usados mostrados na Figura 47b, observou-se um aumento da linha base espectral e uma diminuição da intensidade das bandas de emissão com o aumento da quilometragem de uso das amostras. Isso ocorreu devido a um aumento da contribuição da radiação de corpo negro nos espectros originais das amostras, provocado por um aumento do teor de fuligem presente nas mesmas, com o aumento da quilometragem de uso.

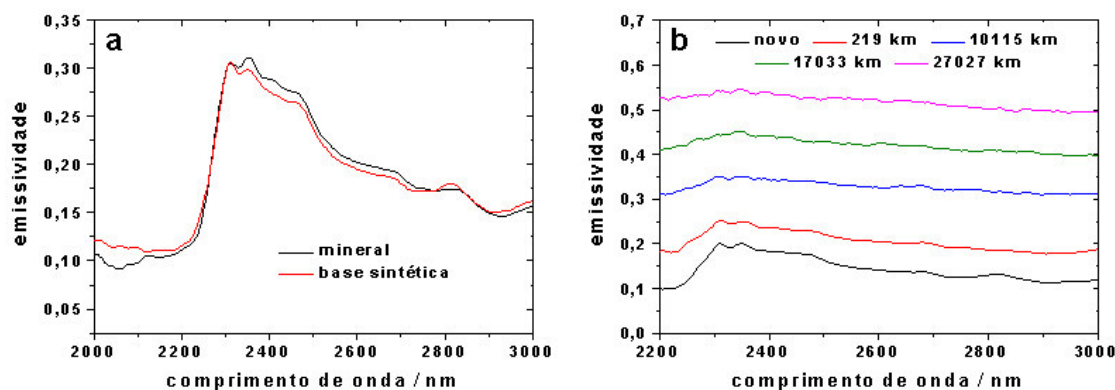


Figura 47. Espectros em emissividade para (a) duas amostras óleos lubrificantes novos e (b) amostras de óleos lubrificantes usados com diferentes quilometragens de uso.

A Figura 48a mostra o gráfico de “scores” nas três primeiras componentes principais resultante da PCA realizada apenas com a região entre 2700 e 2900 nm dos espectros das amostras de óleos novos. A variância explicada pelas três primeiras componentes principais foi de 90%. Observou-se uma clara separação entre as amostras dos dois diferentes tipos de óleos lubrificantes novos. Entretanto, três amostras (seis pontos no gráfico devido à análise em duplicata) rotuladas pelos fabricantes como sendo de base sintética foram classificadas na

região das amostras de óleos minerais, indicando que tais amostras devem possuir teores de óleo minerais superiores às demais amostras de base sintética. A Figura 48b mostra o gráfico de “scores” nas duas primeiras componentes principais resultante da PCA realizada com os espectros obtidos para as amostras de óleos usados. A variância explicada pelas duas primeiras componentes principais foi de 95%. Observou-se uma distribuição das amostras ao longo da primeira componente principal de acordo com a quilometragem de uso. Apesar de não ter havido uma separação entre todas as diferentes faixas de quilometragem de uso, houve uma clara discriminação das amostras com até 2000 km de uso e uma certa discriminação das amostras entre 7000 e 15000 km de uso das demais amostras com quilometragens de uso superiores. Dessa forma, os espectros de emissão de óleos lubrificantes na região do NIR poderiam ser utilizados, por exemplo, para determinar de forma mais precisa quando a troca de óleo de um veículo deveria ser efetuada.

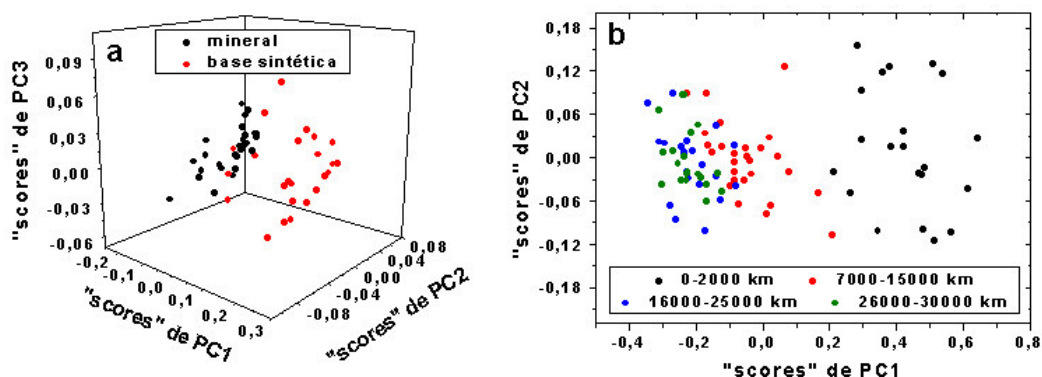


Figura 48. Gráficos de “scores” resultantes de duas PCA utilizando espectros de emissão originais obtidos para (a) amostras de óleos lubrificantes novos e (b) amostras de óleos lubrificantes usados.

5.3 Análise de Líquidos Voláteis

5.3.1 Parte Experimental

Para demonstrar a possibilidade de aplicação do instrumento desenvolvido para a análise de amostras relativamente voláteis, obteve-se espectros de emissão para uma amostra de etanol e uma amostra de clorofórmio aquecidas

acima de suas temperaturas de ebulição. Para cada análise, uma alíquota de 25 μL de amostra foi adicionada à célula de amostra fechada, mostrada na Figura 12b, e aquecida a 200 °C. Os espectros de emissão foram obtidos como médias de 5 varreduras entre 2000 e 3000 nm com resolução nominal de 5 nm.

5.3.2 Resultados

Os espectros em emissividade obtidos para a amostra de etanol e para a amostra de clorofórmio são mostrados na Figura 49. O espectro de emissão da amostra de etanol apresentou diversas bandas entre 2000 e 3000 nm e o espectro da amostra de clorofórmio apresentou um pico bastante intenso a 2350 nm e uma banda de menor intensidade a 2590 nm. Comprovou-se que tais bandas estão realmente relacionadas às respectivas amostras por comparação com seus espectros de absorção. Apesar da obtenção de espectros de emissão para essas duas amostras, a utilização do instrumento para a análise de amostras relativamente voláteis foi pouco explorada devido à dificuldade de se evitar perdas das amostras causadas pela alta pressão no interior da célula ou pela quebra da janela de vidro da célula de amostra durante o processo de aquecimento.

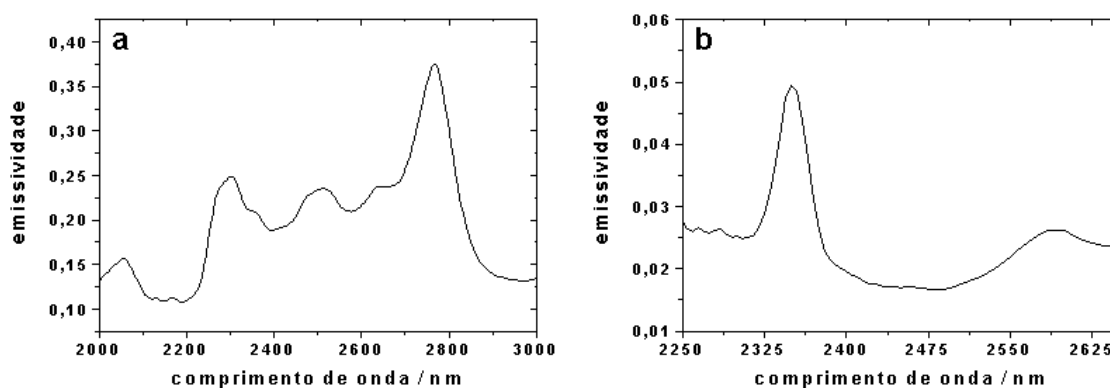


Figura 49. Espectros em emissividade para (a) uma amostra de etanol e (b) uma amostra de clorofórmio.

5.4 Classificação de Óleos Vegetais

5.4.1 Parte Experimental

Foram analisadas 22 amostras de óleos vegetais adquiridas em supermercados, sendo cinco amostras de óleos de soja, quatro amostras de óleos de canola, duas amostras de óleos de arroz, uma amostra de óleo de algodão, cinco amostras de óleos de girassol e cinco amostras de óleos de milho. Para cada análise, uma alíquota de 10 μ L de amostra foi adicionada à célula de amostra e aquecida a 185 °C em atmosfera de nitrogênio (fluxo de 1000 mL por minuto). Os espectros de emissão foram obtidos como médias de 5 varreduras entre 2000 e 3000 nm com resolução nominal de 5 nm. As amostras foram analisadas em duplicata para avaliar a repetibilidade dos dados espectrais. Os espectros originais foram pré-tratados através de suavização por média móvel com janela de 5 dados, correção de linha base, normalização pela intensidade máxima e centralização pela média, e a região entre 2700 e 3000 nm foi submetida a uma PCA visando uma classificação das amostras entre seus diferentes tipos. Para comparação com os resultados obtidos através dos espectros de emissão, as amostras de óleo vegetal também tiveram seus espectros de absorção obtidos entre 700 e 2500 nm utilizando um instrumento comercial (ABB Bomem MB160D) com transformada de Fourier. Os espectros de absorção foram pré-tratados através de primeira derivada com suavização por filtro digital de Savitzky-Golay com janela de 7 dados e polinômio de segunda ordem e centralização pela média, e a região entre 2000 e 2500 nm foi submetida a uma PCA

5.4.2 Resultados

A Figura 50a mostra os espectros em emissividade para seis amostras de diferentes tipos de óleo vegetal. Observou-se que os espectros apresentaram diferenças significativas na região entre 2200 e 3000 nm. A região entre 2700 e 3000 nm, por exemplo, apresentou duas bandas cujos perfis, posições e

intensidades são bastante características do tipo de amostra de óleo analisada. Tais diferenças permitem a discriminação entre amostras de diferentes tipos de óleos vegetais e justificam a seleção espectral empregada na realização da PCA. Além disso, através da realização de uma PCA preliminar utilizando toda a faixa espectral dos espectros, observou-se que a região entre 2700 e 3000 nm foi a que apresentou os maiores valores de “loadings” para a primeira componente principal, sendo portanto a região que mais contribuiu para a diferenciação entre as amostras. A Figura 50b mostra o gráfico dos “scores” nas duas primeiras componentes principais obtido através da PCA utilizando apenas a região entre 2700 e 3000 nm dos espectros de emissão originais. A variância explicada pelas duas primeiras componentes principais foi de 98%. Apesar de ter havido uma separação entre algumas amostras de diferentes tipos de óleos vegetais, não houve uma diferenciação muito boa entre, principalmente, as amostras de óleo de milho e canola. Observou-se também que as amostras de óleos de milho foram agrupadas em dois diferentes grupos e que uma das amostras de óleos de soja não foi classificada na mesma região das demais amostras de óleo de soja.

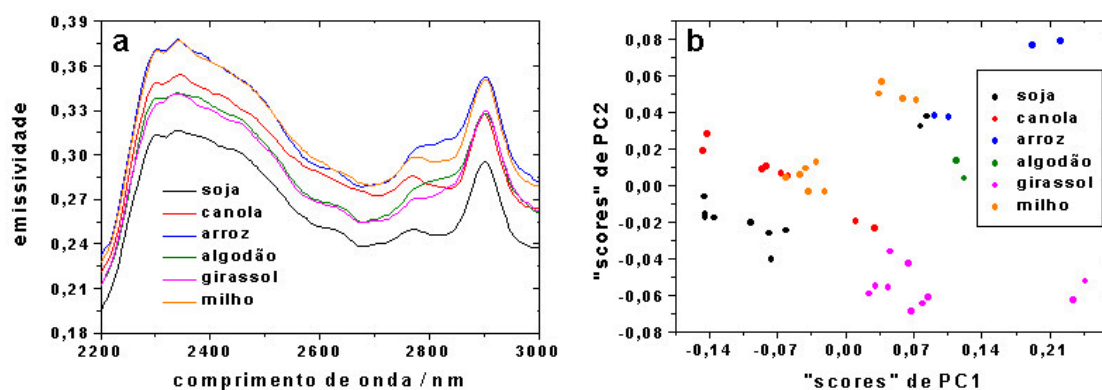


Figura 50. (a) Espectros em emissividade para amostras de diferentes tipos de óleo vegetal e (b) gráfico de “scores” resultante da PCA utilizando os espectros de emissão originais de todas as amostras de óleo vegetal analisadas.

Através da realização de uma PCA preliminar utilizando toda a faixa espectral dos espectros de absorção obtidos, observou-se que a região entre 2000 e 2500 nm foi a que apresentou os maiores valores de “loadings” para a primeira e segunda componentes principais, sendo portanto a região que mais contribuiu para a diferenciação entre as amostras. A Figura 51 mostra o gráfico dos “scores” nas

duas primeiras componentes principais obtido através da PCA utilizando apenas a região entre 2000 e 2500 nm dos espectros de absorção. A variância explicada pelas duas primeiras componentes principais foi de 93%. Observou-se uma clara separação entre as amostras de diferentes tipos de óleos vegetais. Isso indica que a não-separação entre todas as amostras de diferentes tipos de óleos na classificação realizada utilizando os espectros de emissão, mostrada na Figura 50b, se deve a uma deficiência do instrumento desenvolvido, relacionada à menor intensidade do sinal analítico ou à menor resolução espectral, e não devido à falta de informação dos dados espectrais na região do NIR. Embora as classificações utilizando os espectros de emissão e absorção tenham sido feitas utilizando diferentes regiões espectrais, a comparação é válida pois uma classificação realizada através de uma PCA utilizando a região espectral entre 2000 e 2500 nm dos espectros de emissão ainda apresentou resultados piores do que os mostrados na Figura 50b em termos de separação das amostras de diferentes tipos de óleos vegetais.

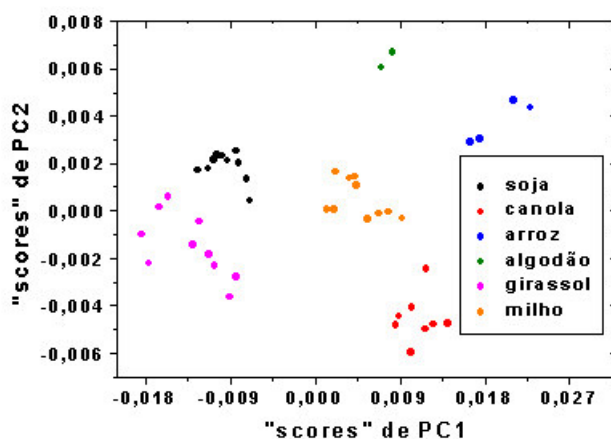


Figura 51. Gráfico de "scores" nas duas primeiras componentes principais resultante da PCA utilizando os espectros de absorção das amostras de óleo vegetal analisadas.

5.5 Diferenciação entre Formas Cristalinas de Óxidos de Titânio

5.5.1 Parte Experimental

O óxido de titânio existe sob diferentes arranjos cristalinos, entre eles as formas anatase e rutila. A literatura menciona que a temperaturas acima de 900 °C a forma anatase do óxido de titânio se converte na forma rutila, o que já foi comprovado através de estudos com espectroscopia de absorção na região do MIR [108]. Dessa forma, a diferenciação e a verificação da conversão entre formas cristalinas do óxido de titânio também deve ser possível através de dados espectrais na região do NIR. Assim, foram analisadas amostras de óxidos de titânio anatase (Degussa) e predominantemente rutila (Aldrich) e uma alíquota da amostra anatase após aquecimento em mufla a 1000 °C durante uma hora. Para cada análise, uma alíquota de 3 mg de amostra foi adicionada à célula de amostra e aquecida a 250 °C. Os espectros de emissão foram obtidos como médias de 5 varreduras entre 2000 e 3000 nm com resolução nominal de 5 nm.

5.5.2 Resultados

Os espectros obtidos são mostrados na Figura 52. O espectro da amostra anatase apresentou um pico bastante intenso a 2740 nm enquanto que o espectro da amostra rutila apresentou apenas uma banda de baixa intensidade a 2760 nm, tornando possível a diferenciação entre as amostras. Essa banda de alta intensidade a 2740 nm deve estar relacionada ao terceiro sobretom de um tipo de estiramento Ti–O–Ti, cuja banda de transição fundamental existe apenas no espectro da forma anatase do óxido de titânio obtido na região do MIR [108]. O espectro da amostra anatase obtido após seu tratamento térmico a 1000 °C mostrou que o pico a 2740 nm se transformou numa banda de menor intensidade a 2760 nm, comprovando a conversão do seu arranjo cristalino para a forma rutila.

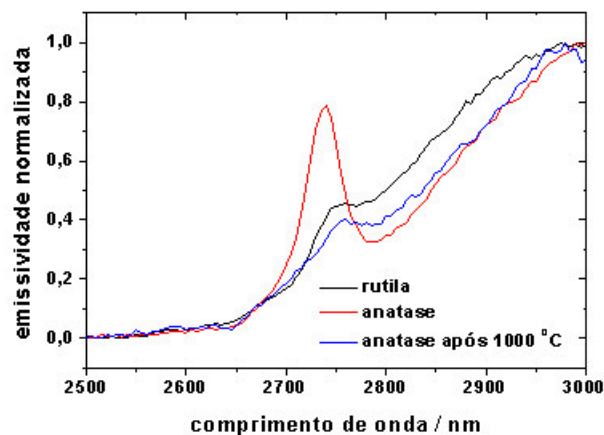


Figura 52. Espectros em emissividade para amostras de óxido de titânio com diferentes formas cristalinas.

5.6 Classificação de Cimentos Portland

5.6.1 Parte Experimental

O cimento é constituído por uma mistura de vários óxidos metálicos. Devido às aplicações da NIRES, demonstradas anteriormente, com outras amostras contendo óxidos metálicos, como as aplicações envolvendo as amostras de sílica nua e óxido de titânio, verificou-se a possibilidade de aplicação do instrumento na discriminação de amostras de diferentes tipos de cimento. Assim, foram analisadas 14 amostras de cimentos Portland, sendo 3 amostras do tipo CPIIZ, 4 amostras CPIS e 7 amostras CPIV. Os constituintes majoritários de tais amostras eram óxidos de cálcio, silício e alumínio, os quais estavam presentes em diferentes concentrações de acordo com o tipo da amostra. Como as amostras foram obtidas através da Votorantin, os teores de cada óxido eram conhecidos devido a análises prévias realizadas por essa empresa. A Tabela 5 mostra os teores desses três constituintes majoritários nas amostras analisadas.

Tabela 5. Composição química das amostras de cimentos Portland analisadas.

Tipo de Amostra	CaO (%)	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)
CPIIZ	50,10	24,27	8,03
	49,70	24,35	8,01
	50,40	24,04	7,83
CPIS	60,85	18,20	4,27
	60,49	18,74	4,13
	60,45	18,91	4,22
	60,15	19,22	4,42
CPIV	44,76	27,9	10,11
	44,86	27,89	10,16
	42,39	29,93	10,90
	42,37	29,57	10,89
	44,65	28,48	9,89
	36,69	34,88	13,99
	37,88	34,06	13,45

Para cada análise, uma alíquota de 3 mg de amostra foi adicionada à célula de amostra e aquecida a 200 °C. Os espectros de emissão foram obtidos como médias de 5 varreduras entre 2000 e 3000 nm com resolução nominal de 5 nm. Os espectros originais foram pré-tratados através de suavização por média móvel com janela de 5 dados, correção de linha base, normalização pela intensidade máxima e centralização pela média, e a região entre 2600 e 2800 nm foi submetida a uma PCA.

5.6.2 Resultados

A Figura 53a mostra os espectros de emissão obtidos para três amostras, sendo uma de cada um dos tipos de cimento analisados. Os espectros das demais amostras foram bastante semelhantes aos espectros mostrados de acordo com o tipo de cimento. Observou-se que a região a partir de 2600 nm praticamente já possibilita a distinção entre os diferentes tipos de amostras, justificando a seleção espectral empregada na realização da PCA. Além disso, através da realização de

uma PCA preliminar utilizando toda a faixa espectral dos espectros, observou-se que a região entre 2600 e 2800 nm foi a que apresentou os maiores valores de “loadings” para a primeira e segunda componentes principais, sendo a região que mais contribuiu para a diferenciação entre as amostras. A Figura 53b mostra o gráfico dos “scores” nas duas primeiras componentes principais obtido através da PCA utilizando apenas a região entre 2600 e 2800 nm dos espectros originais. A variância explicada pelas duas primeiras componentes principais foi de 100%. Através do gráfico, observou-se uma clara separação entre as amostras de diferentes tipos de cimento, o que já era previsto devido às grandes diferenças observadas nos espectros em emissividade.

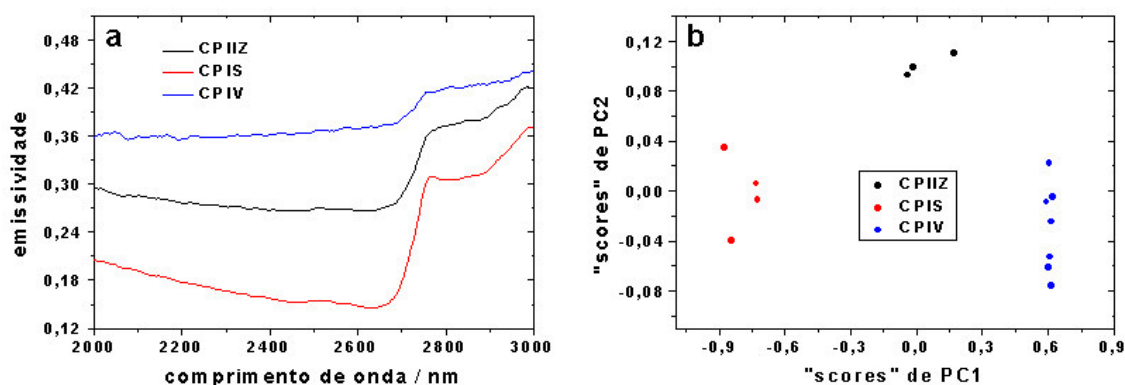


Figura 53. (a) Espectros em emissividade para três amostras de diferentes tipos de cimento Portland e (b) gráfico de “scores” nas duas primeiras componentes principais resultante da PCA utilizando os espectros de emissão originais de todas as amostras de cimentos analisadas.

5.7 Determinação de Óleo de Soja em Misturas com Azeite de Oliva

5.7.1 Parte Experimental

Durante a obtenção dos primeiros espectros de emissão para amostras de óleo vegetal utilizando o instrumento desenvolvido, foram observadas diferenças significativas entre espectros de amostras de óleo de soja e azeite de oliva. Como atualmente existem no mercado diversos produtos constituídos por misturas entre óleos de soja e azeite de oliva e a adulteração de azeite de oliva pela adição de óleo de soja é um assunto de grande interesse na indústria alimentícia, o

instrumento desenvolvido foi utilizado na tentativa de quantificação do teor de óleo de soja em misturas com azeite de oliva. Dessa forma, foram preparadas 13 amostras através de misturas entre uma amostra de óleo de soja e uma amostra de azeite de oliva, com as concentrações de óleo de soja variando entre, aproximadamente, 10 e 100 % em massa. Para cada análise, uma alíquota de 10 μL de amostra foi adicionada à célula de amostra e aquecida a 160 °C. Os espectros de emissão foram obtidos como médias de 5 varreduras entre 2000 e 3000 nm com resolução nominal de 5 nm. Os espectros originais foram submetidos a suavização por média móvel com janela de 3 dados, correção de linha base, normalização pela intensidade máxima, centralização pela média e a região entre 2700 e 2900 foi utilizada na criação de um modelo matemático via mínimos quadrados parciais (PLS) visando uma correlação com as concentrações de óleo de soja. Numa calibração via PLS, primeiramente é realizada uma PCA com a conseqüente transformação de cada espectro em valores de “scores” para um determinado número de componentes principais. Em seguida, é determinada uma matriz de valores de coeficiente de regressão que converte, através de combinações lineares, os dados de “scores” das amostras nos valores da propriedade analítica conhecida para cada amostra. Como tal conversão não é perfeita, essa operação também gera uma matriz de erros. Após isso, são aplicadas pequenas rotações espaciais às componentes principais utilizadas, gerando, a cada rotação, novos valores de “scores” e novas matrizes de coeficientes e erros, até que se minimize ao máximo os valores da matriz de erros, gerando uma matriz de coeficientes definitiva. Como os novos eixos que determinam os valores de “scores” diferem um pouco das componentes principais originais, os mesmos são chamados de variáveis latentes [109].

5.7.2 Resultados

Os espectros de emissão das amostras de óleo de soja e azeite de oliva utilizadas no preparo das amostras de misturas juntamente com o espectro de emissão da amostra contendo 50% de óleo de soja são mostrados na Figura 54a. Foram observadas diferenças significativas entre os espectros das amostras

puras, como por exemplo a existência de uma banda de baixa intensidade a 2850 nm no espectro da amostra de azeite de oliva, inexistente no espectro da amostra de óleo de soja. O espectro da amostra contendo 50% de óleo de soja apresentou um perfil espectral intermediário aos espectros das amostras puras em termos de intensidade dessa banda a 2850 nm, justificando a seleção espectral utilizada na realização da calibração via PLS. Além disso, através da realização de uma PCA preliminar utilizando toda a faixa espectral dos espectros de emissão originais das amostras de misturas, observou-se que a região entre 2700 e 2900 nm foi a que apresentou os maiores valores de “loadings” para a primeira componente principal. O gráfico de correlação entre os valores de concentração de óleo de soja presentes nas amostras de misturas e os valores previstos através do modelo de calibração via PLS utilizando duas variáveis latentes e validação cruzada completa (“full cross validation”) é mostrado na Figura 54b. Na validação cruzada completa, a previsão da propriedade de interesse de cada amostra é feita através da construção de um modelo PLS utilizando as demais amostras. Os valores de índice de correlação, próximo de 1, e de erro médio quadrático de previsão por validação cruzada (RMSECV), de aproximadamente 3%, demonstram a aplicabilidade do instrumento desenvolvido na análise de misturas de óleo de soja e azeite de oliva.

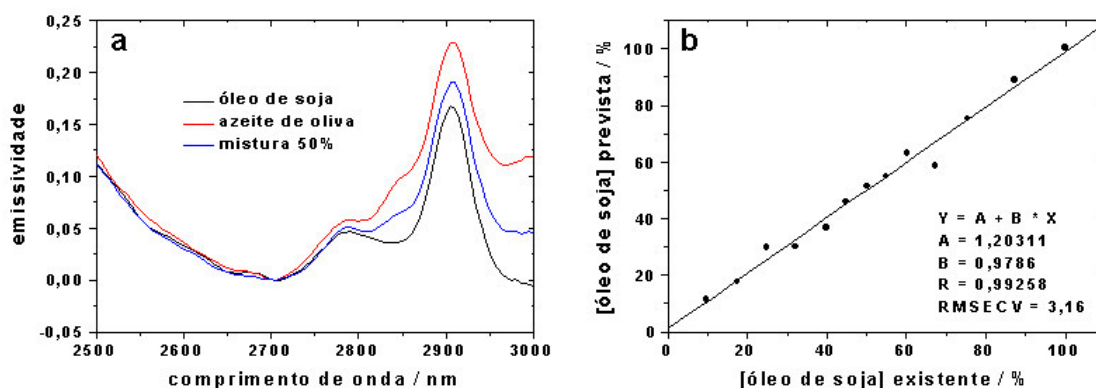


Figura 54. (a) Espectros em emissividade para amostras de óleo de soja e azeite de oliva e para uma amostra da mistura de ambos e (b) gráfico de correlação entre os valores de concentração de óleo de soja existentes nas amostras e os valores previstos através da calibração via PLS.

5.8 Determinação do Grau API em Petróleos

5.8.1 Parte Experimental

Um dos parâmetros utilizados para se determinar a qualidade de uma amostra de petróleo é a medida da sua gravidade API, ou grau API, que está relacionado com a densidade da amostra de acordo com a equação a seguir:

$$^{\circ}API = \left(\frac{141,5 \times 999,83952}{d^{15}} \right) - 131,5 \quad (18)$$

onde $^{\circ}API$ é o grau API, d^{15} é a densidade medida a 15 °C (em kg/m³) e 999,83952 é a densidade da água (em kg/m³). Seria de grande utilidade se a NIRES pudesse ser utilizada na determinação do grau API de uma amostra de petróleo ao longo do seu refino, uma vez que o petróleo já é aquecido durante esse processo e, portanto, já estaria emitindo radiação na região do NIR. Dessa forma, foram analisadas 36 amostras de petróleos, de diferentes origens, com valores conhecidos de grau API, os quais foram determinados utilizando metodologia padrão [110,111]. As amostras foram analisadas em duplicata para avaliar a reprodutibilidade dos dados espectrais. Com base no valor de grau API, uma amostra de petróleo também é classificada em classes que vão de extra-leve, para os mais altos valores de grau API, a asfáltico, para os menores valores de grau API. A Tabela 6 mostra a classificação estabelecida de acordo com as faixas de valores de grau API e o número de amostras analisadas pertencentes a cada classe.

Tabela 6. Classificação de amostras de petróleos em função do valor de grau API

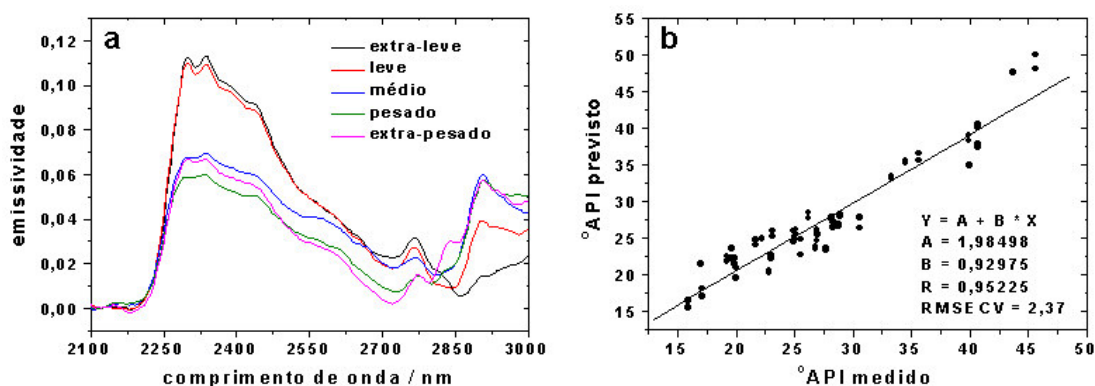
Classificação	Grau API (x)	Amostras
extra-leve	$x > 40$	4
leve	$33 < x \leq 40$	5
médio	$27 < x \leq 33$	6
pesado	$19 < x \leq 27$	18
extra-pesado	$15 < x \leq 19$	3
asfáltico	$x \leq 15$	0

Para cada análise, uma alíquota de 10 mg de amostra foi adicionada à célula de amostra e aquecida a 200 °C. Os espectros de emissão foram obtidos como médias de 10 varreduras entre 2000 e 3000 nm com resolução nominal de 5 nm. Os espectros originais foram submetidos a primeira derivada com suavização por filtro digital de Savitzky-Golay com janela de 19 dados e polinômio de segunda ordem e centralização pela média e a região entre 2650 e 2950 nm foi utilizada na criação de um modelo de calibração via PLS visando estabelecer uma correlação com os valores de grau API determinados pela metodologia padrão.

5.8.2 Resultados

Os espectros de emissão para 5 amostras pertencentes a diferentes classes de petróleo são mostrados na Figura 55a. Como pode ser observado, os espectros apresentaram diferenças significativas na região a partir de 2200 nm. Porém, a região a partir de 2600 nm foi a que apresentou as maiores variações espectrais, com diferenças de intensidade, posição e perfil de várias bandas de emissão, justificando a seleção espectral utilizada na realização da calibração via PLS. Além disso, através da realização de uma PCA preliminar utilizando toda a faixa espectral dos espectros de emissão originais, observou-se que a região entre 2650 e 2950 nm foi a que apresentou os maiores valores de “loadings” para a primeira, segunda e terceira componentes principais. O gráfico de correlação entre os valores medidos de grau API e os valores previstos através do modelo de calibração via PLS utilizando três variáveis latentes e validação cruzada completa é mostrado na Figura 55b. Houve uma correlação entre os espectros obtidos e os valores de grau API das amostras, porém o valor obtido de RMSECV chegou a quase 15% em relação aos valores de grau API. Uma possível explicação para os resultados obtidos está no fato de que durante o aquecimento das amostras, muitos constituintes com baixos valores de ponto de ebulição são perdidos, levando a perdas de informações espectrais que possibilitariam a determinação de valores de grau API mais próximos aos determinados pela metodologia padrão. Além disso, observa-se que foi utilizado um maior número de amostras de petróleo pesado em relação às demais classes de amostras, quando o ideal seria a

utilização de um número equivalente e representativo de amostras para cada uma das classes.



6 Conclusões

Foi desenvolvido um espectrômetro de emissão para região do infravermelho próximo empregando um AOTF como seletor de comprimento de onda. Além da escassez de trabalhos envolvendo espectroscopia de emissão no NIR, trata-se da primeira descrição na literatura da utilização desse tipo de monocromador em NIRES. Além disso, o arranjo óptico AOTF-detector possibilitou a detecção simultânea dos dois feixes difratados pelo AOTF através de um único detector, sem que houvesse a saturação do seu sinal, levando a ganhos significativos na intensidade de sinal e na razão sinal/ruído. Essa melhoria de sensibilidade se refletiu na possibilidade de obtenção de espectros de emissão para amostras aquecidas a pouco mais de 100 °C, uma temperatura relativamente baixa considerando a baixa intensidade de emissão no NIR e até mesmo as temperaturas comumente utilizadas em MIRES. A arranjo óptico AOTF-detector poderia ser facilmente alterado para a detecção de apenas um dos feixes difratados pelo AOTF, permitindo uma melhor resolução espectral.

Demonstrou-se a possibilidade de obtenção de espectros de emissão na região do NIR utilizando apenas alguns microlitros ou miligramas de amostra, sem praticamente qualquer tipo de pré-tratamento, e a boa correlação entre espectros de emissão e absorção para uma mesma amostra. O aumento exponencial da intensidade de emissão com o aumento da temperatura da amostra e o aumento linear da intensidade de emissão, em emissividade, com o aumento da espessura da amostra, dentro de uma determinada faixa de valores de espessura, foram demonstrados conforme previsto pela literatura. Em comparação com a MIRES, observou-se na prática o déficit de intensidade de emissão em NIRES, o que torna a NIRES mais sujeita a ruídos inerentes a flutuações de temperatura da amostra e dificulta sua aplicação analítica, principalmente quantitativa. Em contrapartida, demonstrou-se que a NIRES apresenta uma maior tolerância a variações de espessura da amostra sem que haja perda do sinal analítico, possibilitando o trabalho com espessuras maiores do que as comumente utilizadas em MIRES, o que tanto pode ser utilizado para compensar esse déficit de intensidade como

torna a NIRES mais apropriada para aplicações em processos químicos envolvendo análises em tempo real.

A utilização analítica do instrumento desenvolvido foi demonstrada através de diversas aplicações qualitativas e quantitativas. Além da ausência de pré-tratamento e do baixo consumo de amostra, diversas aplicações demonstraram a possibilidade de análise de amostras sólidas e líquidos opacos, o que caracteriza uma vantagem sobre a espectroscopia de absorção. Em aplicações envolvendo análise multivariada dos dados espectrais, através de PCA ou calibração via PLS, demonstrou-se a possibilidade de utilização direta dos espectros originais, sem a conversão para emissividade. A conversão dos espectros para a escala de emissividade foi importante quando se desejou uma melhor observação e caracterização das bandas de emissão ou uma avaliação de possíveis transformações espectrais em função da variação de alguma propriedade química ou física das amostras. Dentre as diversas aplicações, as duas aplicações principais envolveram o estudo de materiais utilizados em cromatografia líquida e o estudo da estabilidade oxidativa de óleos vegetais em temperaturas de fritura.

A obtenção de espectros de emissão para sílicas nuas e fases estacionárias permitiu a caracterização desses materiais em relação a diversos parâmetros físicos e químicos. A PCA utilizando os espectros originais possibilitou uma classificação preliminar das amostras em função da existência de material de cobertura, tipo de material de cobertura e fabricante da amostra, por exemplo. Demonstrou-se a possibilidade de quantificação do material de cobertura em amostras de fases estacionárias e de determinação da área superficial específica em amostras de sílicas nuas, parâmetros importantes no desenvolvimento de novas fases estacionárias, através das alturas de bandas de emissão dos espectros em emissividade. Além disso, a monitoração da intensidade de emissão em comprimentos de onda relacionados ao material de cobertura ao longo do tempo de aquecimento foi utilizada na avaliação da estabilidade térmica de fases estacionárias.

A obtenção de espectros de emissão ao longo do tempo de aquecimento foi utilizada no estudo da estabilidade oxidativa de óleos vegetais. O aumento de

intensidade e o alargamento da banda a 2900 nm permitiram estabelecer um parâmetro relacionado ao grau de oxidação das amostras ao longo do tempo, o qual é baseado na medida da área dessa banda em emissividade. As curvas de estabilidade resultantes da medida desse parâmetro em função do tempo apresentaram duas regiões distintas, uma relacionada ao período de estabilidade e outra relacionada ao período de oxidação da amostra, permitindo a determinação do tempo de indução, relacionado à estabilidade, e a avaliação da velocidade de oxidação. A obtenção de espectros em atmosfera de nitrogênio possibilitou avaliar o efeito protetor desse gás na redução da velocidade de oxidação das amostras. A variação da temperatura de aquecimento demonstrou que o tempo de indução diminuiu aproximadamente pela metade a cada aumento de 10 °C na temperatura. Amostras contendo altos teores de compostos antioxidantes apresentaram estabilidades oxidativas superiores a amostras similares contendo teores de compostos antioxidantes mais baixos. A comparação entre os tempos de indução referentes à adição de compostos antioxidantes a uma amostra de óleo revelou uma maior atividade antioxidante do composto α -tocoferol em relação ao γ -orizanol.

Além das aplicações envolvendo materiais utilizados em cromatografia líquida e a estabilidade oxidativa de óleos vegetais, o potencial analítico do instrumento desenvolvido foi demonstrado através da análise de diversos tipos de amostras. A obtenção de espectros de emissão na região do NIR possibilitou, por exemplo, a discriminação e a verificação da conversão entre diferentes formas cristalinas de sólidos, como demonstrado para amostras de óxido de titânio; a discriminação entre diferentes tipos de cimentos Portland; a classificação de amostras de óleos lubrificantes novos conforme suas composições químicas e a diferenciação entre amostras de óleos lubrificantes usados de acordo com suas quilometragens de uso; a determinação do teor de óleo de soja em misturas com azeite de oliva; a discriminação entre algumas amostras de diferentes tipos de óleos vegetais; e a avaliação do grau API em amostras de petróleos.

Apesar das aplicações envolvendo a classificação de amostras de óleos vegetais e a determinação do grau API em amostras de petróleos terem

apresentado resultados piores do que os resultados comumente apresentados pela espectroscopia de absorção na região do NIR, algumas das demais aplicações apresentadas demonstraram vantagens da NIRES em relação a outras técnicas analíticas. Para a determinação da área superficial específica de sílicas nuas, a NIRES apresentou vantagens como melhores resultados, ausência de pré-tratamento e menor consumo de amostra, menor tempo de análise e menor custo instrumental em relação à espectroscopia de absorção por refletância na região do NIR e ao método de adsorção de nitrogênio. Na avaliação da estabilidade térmica de fases estacionárias, a NIRES, com um menor custo instrumental, apresentou resultados similares aos apresentados pela análise termogravimétrica. Para a análise da estabilidade de óleos vegetais, a NIRES apresentou um menor tempo de análise em relação a outras técnicas que realizam esse tipo de análise a temperaturas mais baixas e é uma das únicas técnicas utilizadas na determinação da estabilidade oxidativa em temperaturas de fritura. Além disso, a NIRES é a técnica que apresenta o menor consumo de amostra e que melhor simula um processo de fritura real, com a amostra de óleo sendo aquecida numa atmosfera de ar e sobre uma superfície metálica. De uma maneira geral, em relação a outras técnicas analíticas, a NIRES apresenta a vantagem de reunir em uma única técnica as características de baixo custo instrumental, ausência de pré-tratamento e baixo consumo de amostra, e alta velocidade analítica.

Embora o presente trabalho tenha estudado a influência de diversos fatores nos espectros de emissão na região do NIR e tenha demonstrado a aplicabilidade da NIRES na análise de uma grande variedade de amostras, a escassez de trabalhos envolvendo a utilização dessa técnica em relação à grande quantidade de trabalhos com MIREs aponta para a necessidade de continuidade do estudo e exploração analítica da NIRES. A temperatura de aquecimento das amostras no presente trabalho, por exemplo, foi limitada a 250 °C, uma temperatura insuficiente para a observação de bandas de emissão abaixo de 2000 nm. A utilização de temperaturas mais altas, portanto, permitiria a obtenção de informações analíticas numa faixa espectral mais ampla, possibilitando a utilização de AOTFs para outras regiões espectrais do NIR e o estudo da NIRES nessas regiões, além de aumentar

significativamente a razão sinal/ruído das bandas já observadas a temperaturas inferiores. A exemplo dos trabalhos com MIREs, diversos tipos de fontes para excitação das amostras poderiam ser empregadas em NIREs. A utilização de chama, por exemplo, permitiria a análise das amostras através da detecção de produtos de suas combustões. A utilização de lasers permitiria o aquecimento rápido das amostras a altas temperaturas e o aquecimento intermitente através de pulsos de laser, possibilitando o uso de amostras mais espessas sem a ocorrência do fenômeno de auto-absorção. Vale salientar que, recentemente, o Grupo de Instrumentação e Automação em Química Analítica do Instituto de Química da Unicamp adquiriu dois lasers pulsados para uso em espectrometria de emissão atômica, os quais poderiam ser facilmente adaptados para uso como fonte de excitação no instrumento descrito no presente trabalho. Quanto ao arranjo óptico do instrumento, as utilizações de espelhos parabolóides ou elipsoidais para a captação da radiação e de polarizadores da radiação emitida poderiam ser avaliadas no aumento da razão sinal/ruído. E, finalmente, com relação às amostras analisadas, diversos tipos de amostras cujas degradações térmicas sejam de interesse analítico poderiam ser analisadas através do instrumento desenvolvido; poderia ser desenvolvida uma célula para permitir a análise de amostras constituídas por fluxos gasosos; e poderiam ser avaliadas a adaptação e utilização do instrumento desenvolvido na análise em tempo real de produtos gerados a altas temperaturas em processos de produção.

Referências

1. Herschel, W. Phil. *Trans. Roy. Soc. London* 1800, Part II, 284.
2. Sheppard, N.; Willis, H. A.; Rigg, J. C. "Names, symbols, definitions and units of quantities in optical spectroscopy" *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 105.
3. Workman, J. J. "Interpretive spectroscopy for near infrared" *Appl. Spectrosc. Rev.* 1996, 31, 251.
4. Williams, P.; Norris, K. *Near-Infrared Technology*, 2nd ed., American Association of Cereal Chemistry, St. Paul, MN, 2001.
5. Bokobza, L. "Near infrared spectroscopy" *J. Near Infrared Spec.* 1998, 6, 3.
6. Pasquini, C. "Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications" *J. Brazil. Chem. Soc.* 2003, 14, 198.
7. Ellis, J. W. *Trans. Faraday Soc.* 1928, 25, 888.
8. Whetsel, K. B. "Near-infrared spectrophotometry" *Appl. Spectrosc. Rev.* 1968, 2, 1.
9. Wheeler, O. H. "Near infrared spectra: A neglected field of spectral study" *J. Chem. Education* 1960, 37, 234.
10. Wetzel, D. L. "Near-infrared reflectance analysis - Sleeper among spectroscopic techniques" *Anal. Chem.* 1983, 55, 1165A.
11. Kubelka, P.; Munk, F. *Zeit. Tech. Physik.* 1931, 12, 593.
12. Ben-Gera, I.; Norris, K. H. "Direct spectrophotometric determination of fat and moisture in meat products" *J. Food Sci.* 1968, 33, 64.
13. Kowalski, B. R. "Chemometrics" *Anal. Chem.* 1980, 52, R112.
14. McClure, W. F. "Near-infrared spectroscopy - The giant is running strong" *Anal. Chem.* 1994, 66, 43A.
15. Davies, T. "The history of near infrared spectroscopic analysis: Past, present and future - 'From sleeping technique to the morning star of spectroscopy'" *Analisis* 1998, 26, M17.
16. Stchur, P.; Cleveland, D.; Zhou, J.; Michel, R. G. "A review of recent applications of near infrared spectroscopy, and of the characteristics of a novel PbS CCD array-based near-infrared spectrometer" *Appl. Spectrosc. Rev.* 2002, 37, 383.
17. Blanco, M.; Villarroya, I. "NIR spectroscopy: A rapid-response analytical tool" *TRAC - Trend. Anal. Chem.* 2002, 21, 240.
18. Tran, C. D. "Acoustooptic devices - Optical-elements for spectroscopy" *Anal. Chem.* 1992, 64, 971A.

19. Bei, L.; Dennis, G. I.; Miller, H. M.; Spaine, T. W.; Carnahan, J. W. "Acousto-optic tunable filters: Fundamentals and applications as applied to chemical analysis techniques" *Prog. Quant. Electron.* 2004, 28, 67.
20. Guchardi R.; Pasquini, C. "Evaluation of a dual-beam near-infrared spectrometer based on acousto-optic tunable filters" *Appl. Spectrosc.* 2001, 55, 454.
21. Tran, C. D. "Principles and analytical applications of acousto-optic tunable filters, an overview" *Talanta* 1997, 45, 237.
22. Tran, C. D. "Acousto-optic tunable filter: A new generation monochromator and more" *Anal. Lett.* 2000, 33, 1711.
23. DeBlase, F. J.; Compton, S. "Infrared-emission spectroscopy - A theoretical and experimental review" *Appl. Spectrosc.* 1991, 45, 611.
24. Keresztury, G.; Mink, J.; Kristóf, J. "Quantitative aspects of FT-IR emission-spectroscopy and simulation of emission-absorption spectra" *Anal. Chem.* 1995, 67, 3782.
25. Celina, M.; Ottesen, D. K.; Gillen, K. T.; Clough, R. L. "FTIR emission spectroscopy applied to polymer degradation" *Polym. Degrad. Stab.* 1997, 58, 15.
26. Pell, R. J.; Erickson, B. C.; Hannah, R. W.; Callis, J. B.; Kowalski, B. R. "Quantitative infrared-emission spectroscopy using multivariate calibration" *Anal. Chem.* 1988, 60, 2824.
27. Lin, L. T.; Archibald, D. D.; Honigs, D. E. "Preliminary studies of laser-induced thermal emission-spectroscopy of condensed phases" *Appl. Spectrosc.* 1988, 42, 477.
28. Allara, D. L.; Teicher, D.; Durana, J. F. "Fourier-transform infrared-emission spectrum of a molecular monolayer at 300-K" *Chem. Phys. Lett.* 1981, 84, 20.
29. Chase, D. B. "The sensitivity and limitations of condensed phase infrared-emission spectroscopy" *Appl. Spectrosc.* 1981, 35, 77.
30. Kember, D.; Sheppard, N. "Use of ratio-recording interferometry for measurement of infrared-emission spectra - Applications to oxide-films on copper surfaces" *Appl. Spectrosc.* 1975, 29, 496.
31. Sullivan, D. H.; Conner, W. C.; Harold, M. P. "Surface-analysis with FT-IR emission-spectroscopy" *Appl. Spectrosc.* 1992, 46, 811.
32. Jones, R. W.; Meglen, R. R.; Hames, B. R.; McClelland, J. F. "Chemical analysis of wood chips in motion using thermal-emission mid-infrared spectroscopy with projection to latent structures regression" *Anal. Chem.* 2002, 74, 453.
33. Friedrich, M.; Zahn, D. R. T. "Emission spectroscopy: An excellent tool for the infrared characterization of textile fibers" *Appl. Spectrosc.* 1998, 52, 1530.

34. Hvistendahl, J.; Rytter, E.; Oye, H. A. "IR emission-spectroscopy of molten-salts and other liquids using thick samples as reference" *Appl. Spectrosc.* 1983, 37, 182.
35. Coblenz, W. A., *Supplementary Investigations of Infrared Spectra - Part 7*, The Carnegie Institute, Washington, 1908.
36. McMahon, H. O. "Thermal radiation from partially transparent reflecting bodies" *Opt. Soc. Amer.* 1950, 44, 376.
37. Gardon, R. "The emissivity of transparent materials" *J. Am. Ceram. Soc.* 1956, 8, 278.
38. Eischens, R. P.; Pliskin, W. A. "The infrared spectra of adsorbed molecules" *Adv. Catal.* 1958, 10, 51.
39. Wilmshurst, J. K. "Infrared spectra of molten salts" *J. Chem. Phys.* 1963, 39, 2545.
40. Kozlowski, J. R. "Application of high temperature infrared emission spectroscopy to molten salts" *Appl. Opt.* 1968, 7, 795.
41. Low, M. J. D.; Inoue, H. "Infrared emission spectra of solid surfaces" *Anal. Chem.* 1964, 36, 2397.
42. Low, M. J. D.; Inoue, H. "Infrared emission spectra of fatty acids on steel surfaces" *Can. J. Chemistry* 1965, 43, 2047.
43. Low, M. J. D. "Infrared emission spectra of surfaces - An interferometric approach" *Catalysis* 1965, 4, 719.
44. Low, M. J. D.; Coleman, I. "Measurement of infrared emission spectra using multiple-scan interferometry" *Spectrochim. Acta* 1966, 22, 369.
45. Low, M. J. D.; Coleman, I. "Infrared emission spectra of quantities of pesticides in microgram range" *Spectrochim. Acta* 1966, 22, 1293.
46. Griffiths, P. R. "Infrared-emission spectroscopy. 1. Basic considerations" *Appl. Spectrosc.* 1972, 26, 73.
47. Wagatsume, K.; Monma, K.; Suëtaka, W. "Infrared-emission spectra of thin-films on metal-surfaces by a polarization modulation method" *Appl. Surf. Sci.* 1981, 7, 281.
48. Nagasawa, Y.; Ishitani, A. "Application of Fourier-transform infrared-emission spectrometry to surface-analysis" *Appl. Spectrosc.* 1984, 38, 168.
49. Greenler, R. G. "Light emitted from molecules adsorbed on a metal-surface" *Surf. Sci.* 1977, 69, 647.
50. Handke, M.; Harrick, N. J. "A new accessory for infrared-emission spectroscopy measurements" *Appl. Spectrosc.* 1986, 40, 401.
51. Jones, R. W.; McClelland, J. F. "Transient infrared-emission spectroscopy" *Anal. Chem.* 1989, 61, 650.

52. Jones, R. W.; McClelland, J. F. "Transient infrared-emission spectroscopy by pulsed laser excitation" *Anal. Chem.* 1989, 61, 1810.
53. Jones, R. W.; McClelland, J. F. "Quantitative-analysis of solids in motion by transient infrared-emission spectroscopy using hot-gas jet excitation" *Anal. Chem.* 1990, 62, 2074.
54. Wadayama, T.; Shiraishi, W.; Hatta, A.; Suëtaka, W. "A double-modulation method of observing infrared-emission spectra of thin-films on metal-surfaces" *Appl. Surf. Sci.* 1990, 44, 43.
55. Tochigi, K.; Momose, H.; Misawa, Y.; Suzuki, T. "Polarization-modulation emission FT-IR measurement of thin organic films on metal-surfaces" *Appl. Spectrosc.* 1992, 46, 156.
56. Tilotta, D. C.; Busch, M. A.; Busch, K. W. "A miniature electrical furnace as an excitation source for low-temperature, gas-phase, infrared-emission spectroscopy" *Appl. Spectrosc.* 1991, 45, 178.
57. Tilotta, D. C.; Busch, K. W.; Busch, M. A. "Fourier-transform flame infrared-emission spectroscopy" *Appl. Spectrosc.* 1989, 43, 704.
58. Jones, R. W.; Meglen, R. R.; Hames, B. R.; McClelland, J. F. "Chemical analysis of wood chips in motion using thermal-emission mid-infrared spectroscopy with projection to latent structures regression" *Anal. Chem.* 2002, 74, 453.
59. Klopogge, J. T.; Frost, R. L. "Infrared emission spectroscopic study of some natural and synthetic paragonites" *Appl. Spectrosc.* 1999, 53, 1071.
60. Frost, R. L.; Weier, M. L.; Clissold, M. E.; Williams, P. A.; Klopogge, J. T. "Thermal decomposition of the natural hydrotalcites carboydite and hydrohonessite" *Thermochim. Acta* 2003, 407, 1.
61. Bacsik, Z.; Mink, J.; Keresztury, G. "FTIR spectroscopy of the atmosphere Part 2. Applications" *Appl. Spectrosc. Rev.* 2005, 40, 327.
62. Notingher, I.; Imhof, R. E. "Mid-infrared in vivo depth-profiling of topical chemicals on skin" *Skin Res. Technol.* 2004, 10, 113.
63. Niemczyk, T. M.; Zhang, S.; Haaland, D. M. "Monitoring dielectric thin-film production on product wafers using infrared emission spectroscopy" *Appl. Spectrosc.* 2001, 55, 1053.
64. Niemczyk, T. M.; Zhang, S.; Franke, J. E.; Haaland, D. M. "Quantitative determination of borophosphosilicate glass thin-film properties using infrared emission spectroscopy" *Appl. Spectrosc.* 1999, 53, 822.
65. Ovechko, V. S.; Dmytruk, A. M.; Fursenko, O. V.; Lepeshkina, T. P. "Ellipsometry and spectroscopy of porous glass surfaces" *Vacuum* 2001, 61, 123.
66. Nelson-Avery, B. A.; Tilotta, D. C. "Near-infrared molecular emission from a gas fountain" *Appl. Spectrosc.* 1994, 48, 1461.

67. Hauser, M. G.; Dwek, E. "The cosmic infrared background: measurements and implications" *Annu. Rev. Astron. Astr.* 2001, 39, 249.
68. <http://physics.nist.gov>
69. Li, L. S.; Da, S. L.; Feng, Y. Q.; Liu, M. "Preparation and characterization of a p-tert-butyl-calix[6]-1,4-benzocrown-4-bonded silica gel stationary phase for liquid chromatography" *J. Chromatogr. A* 2004, 1040, 53.
70. Lopes, N. P.; Collins, K. E.; Jardim, I. C. S. F. "Microwave-immobilized polybutadiene stationary phase for reversed-phase high-performance liquid chromatography" *J. Chromatogr. A* 2004, 1030, 225.
71. Huang, X. J.; Wang, J.; Liu, X. L.; Cong, R. "A new type of chemically bonded phase for reversed-phase HPLC" *Anal. Sci.* 2003, 19, 1391.
72. Lopes, N. P.; Collins, K. E.; Jardim, I. C. S. F. "Preparation of a polybutadiene stationary phase immobilized by gamma radiation for reversed-phase high-performance liquid chromatography" *J. Chromatogr. A* 2003, 987, 77.
73. Huang, X. J.; Wang, J.; Liu, X. L.; Cong, R. "Synthesis, characterization and evaluation of a novel ester-bonded for reversed-phase HPLC" *Chem. J. Chinese U.* 2002, 23, 1684.
74. Tonhi, E.; Bachmann, S.; Albert, K.; Jardim, I. C. S. F.; Collins, K. E.; Collins, C. H. "High-performance liquid chromatographic stationary phases based on poly(methyloctylsiloxane) immobilized on silica I. Physical and chemical characterizations" *J. Chromatogr. A* 2002, 948, 97.
75. Pesek, J. J.; Matyska, M. T.; Muley, S. "Synthesis and characterization of a new type of chemically bonded liquid crystal stationary phase for HPLC" *Chromatographia* 2000, 52, 439.
76. Pesek, J. J.; Matyska, M. T.; Oliva, M.; Evanchic, M. "Synthesis and characterization of bonded phases made via hydrosilation of alkynes on silica hydride surfaces" *J. Chromatogr. A* 1998, 818, 145.
77. Delaurent, C.; Tomao, V.; Siouffi, A. M. "Synthesis and characterization of a chemically-bonded cholesteric stationary phase for high-performance liquid chromatography" *Chromatographia* 1997, 45, 355.
78. Zuo, X. B.; Wang, K. M.; Zhou, L. J.; Huang, S. "Separation and determination synchronously by multichannel mode-filtered light capillary electrochromatography" *Electrophoresis* 2003, 24, 3202.
79. Misharina, T. A.; Samusenko, A. L.; Belyaeva, N. V. "Gas chromatographic and IR spectroscopic characteristics of tri- and tetramethylcyclohexenyl butenyl ketones" *Russ. Chem. B.* 2002, 51, 1684.
80. Matyska, M. T.; Pesek, J. J.; Grandhi, V. "Charge-transfer-like stationary phase for HPLC prepared via hydrosilation on silica hydride" *J. Sep. Sci.* 2002, 25, 741.

81. Doyle, C. A.; Vickers, T. J.; Mann, C. K.; Dorsey, J. G. "Characterization of liquid chromatographic stationary phases by Raman spectroscopy - Effects of ligand type" *J. Chromatogr. A* 1997, 779, 91.
82. Thompson, W. R.; Pemberton, J. E. "Raman-spectroscopy of covalently bonded alkylsilane layers on thin silica films immobilized on silver substrates" *Anal. Chem.* 1994, 66, 3362.
83. Glinka, Y. D.; Jaroniec, C. P.; Jaroniec, M. "Studies of surface properties of disperse silica and alumina by luminescence measurements and nitrogen adsorption" *J. Colloid Interf. Sci.* 1998, 201, 210.
84. Wold, S.; Esbensen, K.; Geladi, P. "Principal component analysis" *Chemometr. Intell. Lab.* 1987, 2, 37.
85. Davis, K. M.; Agarwal, A.; Tomozawa, M.; Hirao, K. "Quantitative infrared spectroscopic measurement of hydroxyl concentrations in silica glass" *J. Non-Cryst. Solids* 1996, 203, 27.
86. Tian, K.; Dasgupta, P. K. "Determination of oxidative stability of oils and fats" *Anal. Chem.* 1999, 71, 1692.
87. Barthel, G.; Grosch, W. "Peroxide value determination - comparison of some methods" *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1974, 51, 540.
88. Pokorny, J.; Dobiasova, S.; Davidek, J. "Repeatability of the determination of oxidative stability of vegetable-oils using the Schaal test" *Sb. Vys. Sk. Chem. Techn.* 1985, 58, 163.
89. *American Oil Chemist's Society Official Method Cd 12-57*, American Oil Chemists Society, Champaign, IL, 1983.
90. Kuruczylusztig, E.; Prepostffy, M.; Jeranek, M. "Comparison of analytical methods used for the characterization of carbonyl content of fats" *Acta Aliment. Hung.* 1981, 10, 1.
91. Grompone, M. A. "Anisidine value as a measurement of the latent damage of fats" *Grasas Aceites* 1991, 42, 8.
92. Melton, S. L.; Jafar, S.; Sykes, D.; Trigiano, M. K. "Review of stability measurements for frying oils and fried food flavor" *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1994, 71, 1301.
93. *American Oil Chemist's Society Official Method Cd 12b-92*, American Oil Chemists Society, Champaign, IL, 1993.
94. Chen, Z. Y.; Ratnayake, W. M. N.; Cunnane, S. C. "Oxidative stability of flaxseed lipids during baking" *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1994, 71, 629.
95. Cross, C. K. "Oil stability - a DSC alternative for active oxygen method" *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1970, 47, 229.
96. Kowalski, B.; Gruczynska, E.; Maciaszek, K. "Kinetics of rapeseed oil oxidation by pressure differential scanning calorimetry measurements" *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2000, 102, 337.

97. Dupuy, N.; Duponchel, L.; Huvenne, J. P.; Sombret, P.; Legrand, P. "Classification of edible fats and oils by principal component analysis of Fourier transform infrared spectra" *Food Chem.* 1996, 57, 245.
98. van de Voort, F. R.; Ismail, A. A.; Sedman, J.; Dubois, J.; Nicodemo, T. "The determination of peroxide value by Fourier-transform infrared-spectroscopy" *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1994, 71, 921.
99. Dubois, J.; van de Voort, F. R.; Sedman, J.; Ismail, A. A.; Ramaswamy, H. R. "Quantitative Fourier transform infrared analysis for anisidine value and aldehydes in thermally stressed oils" *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1996, 73, 787-794.
100. van de Voort, F. R.; Ismail, A. A.; Sedman, J.; Emo, G. "Monitoring the oxidation of edible oils by Fourier-transform infrared-spectroscopy" *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1994, 71, 243.
101. Russin, T. A.; van de Voort, F. R.; Sedman, J. "Rapid determination of oxidative stability of edible oils by FTIR spectroscopy using disposable IR cards" *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2004, 81, 111.
102. Sato, T. "Application of principal-component analysis on near-infrared spectroscopic data of vegetable-oils for their classification" *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1994, 71, 293.
103. Yildiz, G.; Wehling, R. L.; Cuppett, S. L. "Method for determining oxidation of vegetable oils by near-infrared spectroscopy" *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2001, 78, 495.
104. Guillén, M. D.; Cabo, N. "Usefulness of the frequency data of the Fourier transform infrared spectra to evaluate the degree of oxidation of edible oils" *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47, 709.
105. Guillén, M. D.; Cabo, N. "Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils" *Food Chem.* 2002, 77, 503.
106. Gertz, C.; Klostermann, S.; Kochhar, S. P. "Testing and comparing oxidative stability of vegetable oils and fats at frying temperature" *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2000, 102, 543.
107. Gertz, C.; Kochhar, S. P. "A new method to determine oxidative stability of vegetable fats and oils at simulated frying temperature" *OCL - Ol. Corps Gras Li.* 2001, 8, 82.
108. Djaoued, Y.; Badilescu, S.; Ashrit, P. V.; Bersani, D.; Lottici, P. P.; Robichaud, J. "Study of anatase to rutile phase transition in nanocrystalline titania films" *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2002, 24, 255.
109. Liang, Y. Z.; Kvalheim, O. M. "Robust methods for multivariate analysis - A tutorial review" *Chemometr. Intell. Lab.* 1996, 32, 1.

110. *American Society for Testing Materials Standard Test ASTM D 287*, American Society for Testing Materials International, West Conshohocken, PA, 1985.
111. *American Society for Testing Materials Standard Test ASTM D 1298*, American Society for Testing Materials International, West Conshohocken, PA, 1985.