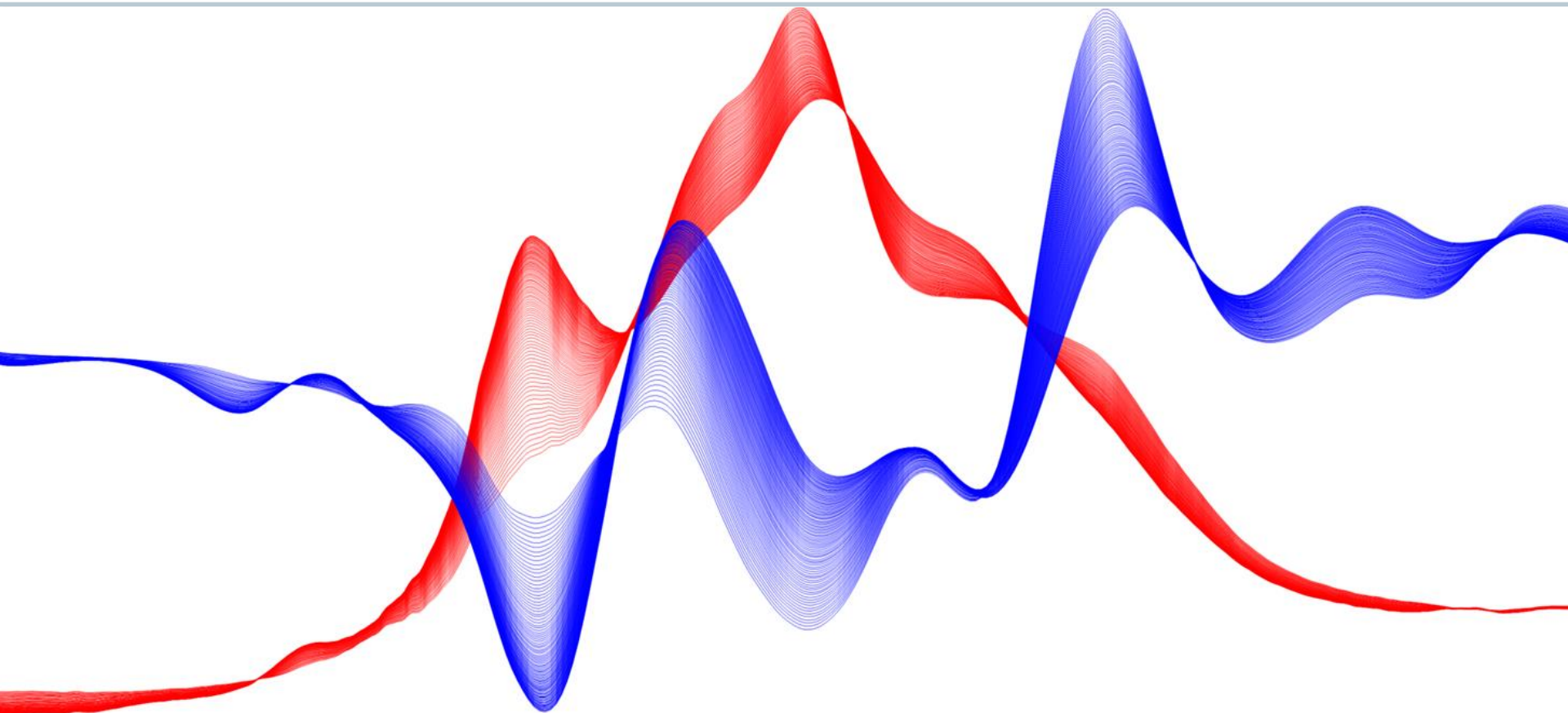


Desvendando a Tecnologia NIR e suas aplicações em Nutrição Animal

Robson Patto – robson.patto@bruker.com - +55 11 976 731 826

VIII Congresso Latino-Americano de Nutrição Animal

Outubro de 2018



- Definição e conceitos básicos
- Interação da luz com a matéria
- Modos de Medição
- Tecnologias NIR
- Calibração Multivariada
- Algumas Aplicações
- Perguntas frequentes
- Integração do NIR na Indústria 4.0



**Você precisa de
um NIR para
melhorar sua
formulação!!**



Diretor



NIR ?????



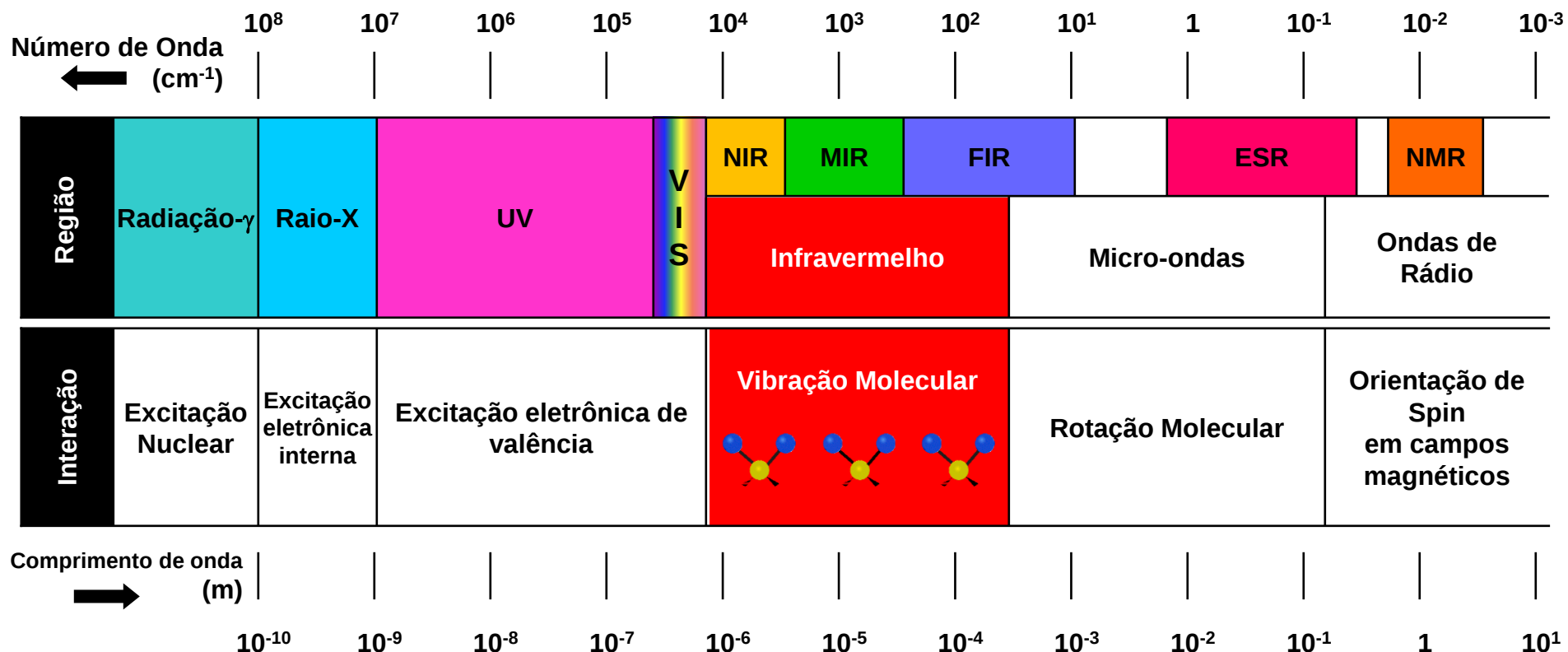
Você

O que é NIR?

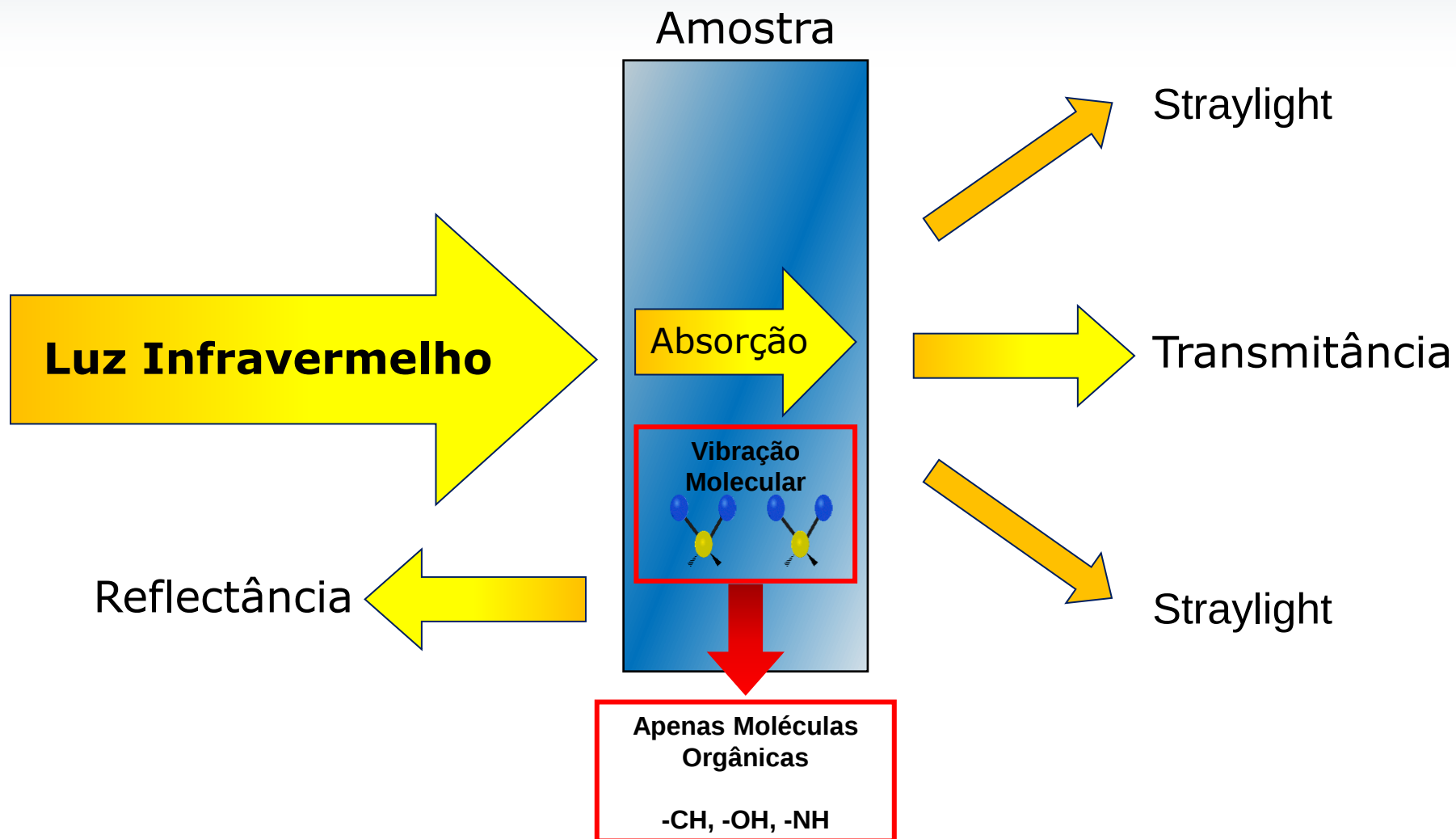


NIR → **Infravermelho Próximo**

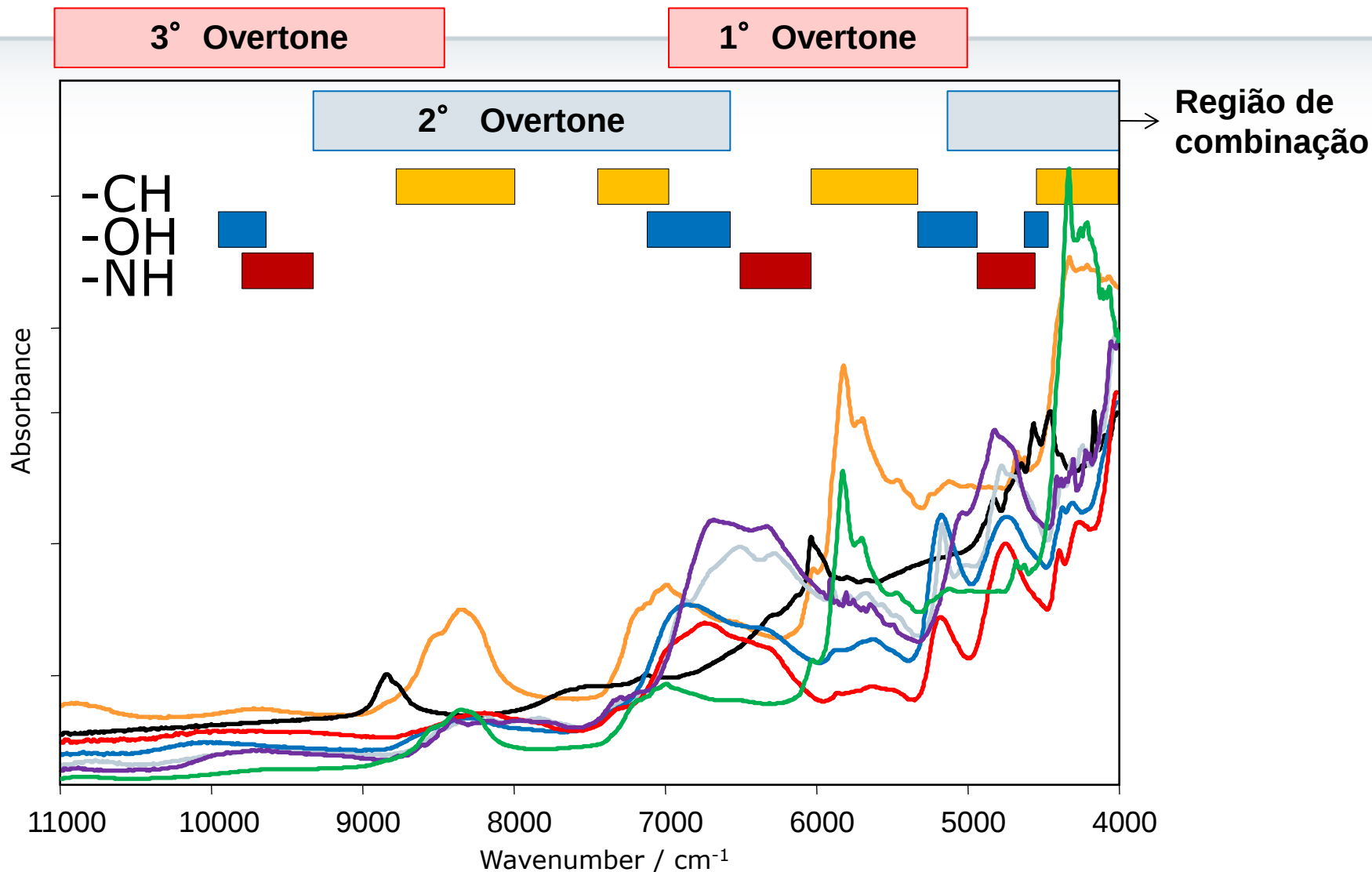
12.500 cm⁻¹ (800 nm) ↔ 4.000 cm⁻¹ (2.500 nm)



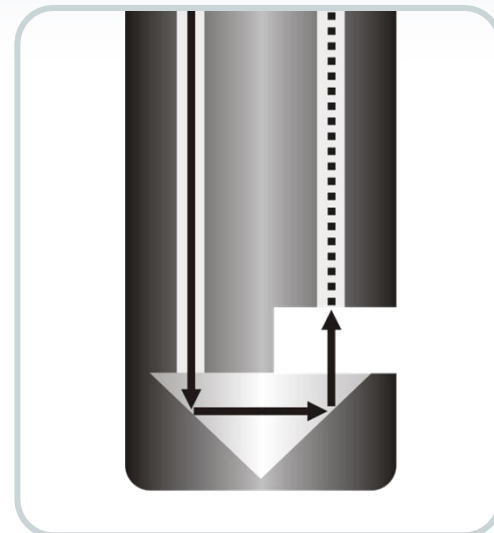
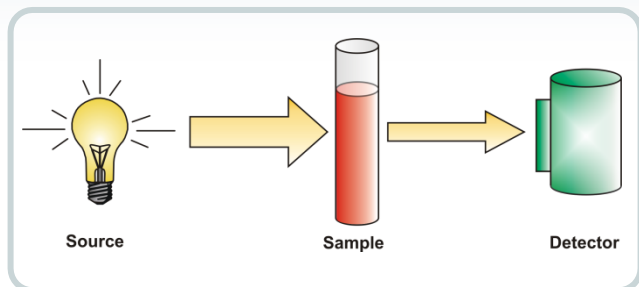
Interação da Luz com a Matéria



Overtone e bandas de Combinação



Modo de medição - Transmitância



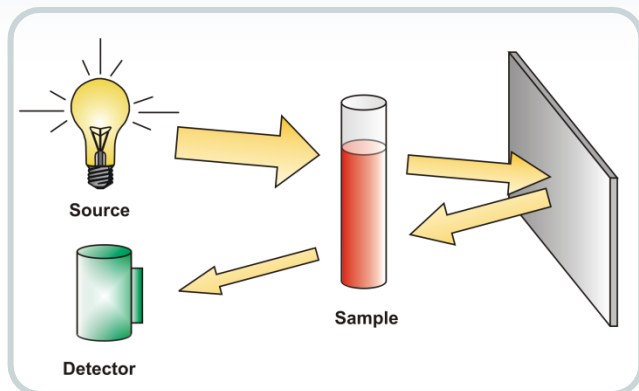
Transmitância

- Líquido claro: qualquer solução aquosa ou solvente, óleos, etc.
- Líquido opaco ou turvo: leite

Transmitância Difusa (NIT)

- Sólidos: Grãos, Comprimidos
- Semi-Sólidos: Queijo, Carnes

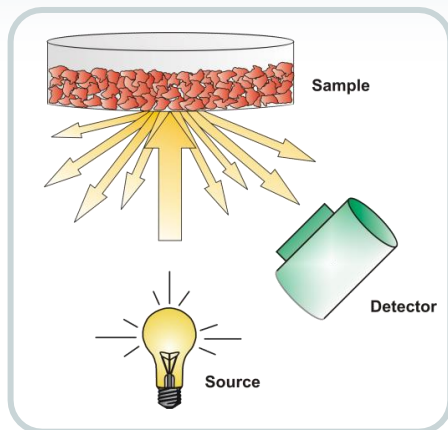
Modo de medição - Transflectância



Transflectância

- Líquidos claros: **óleos etc.**
- Líquidos opacos ou turvos: **Leite**
- Líquidos viscosos: **melaço, mel, soluções de amido**
- Semi-sólido com alto teor de água: **ketchup**
- Emulsões: **molhos etc.**
- Suspensões

Modo de medição - Reflectância



Reflectância

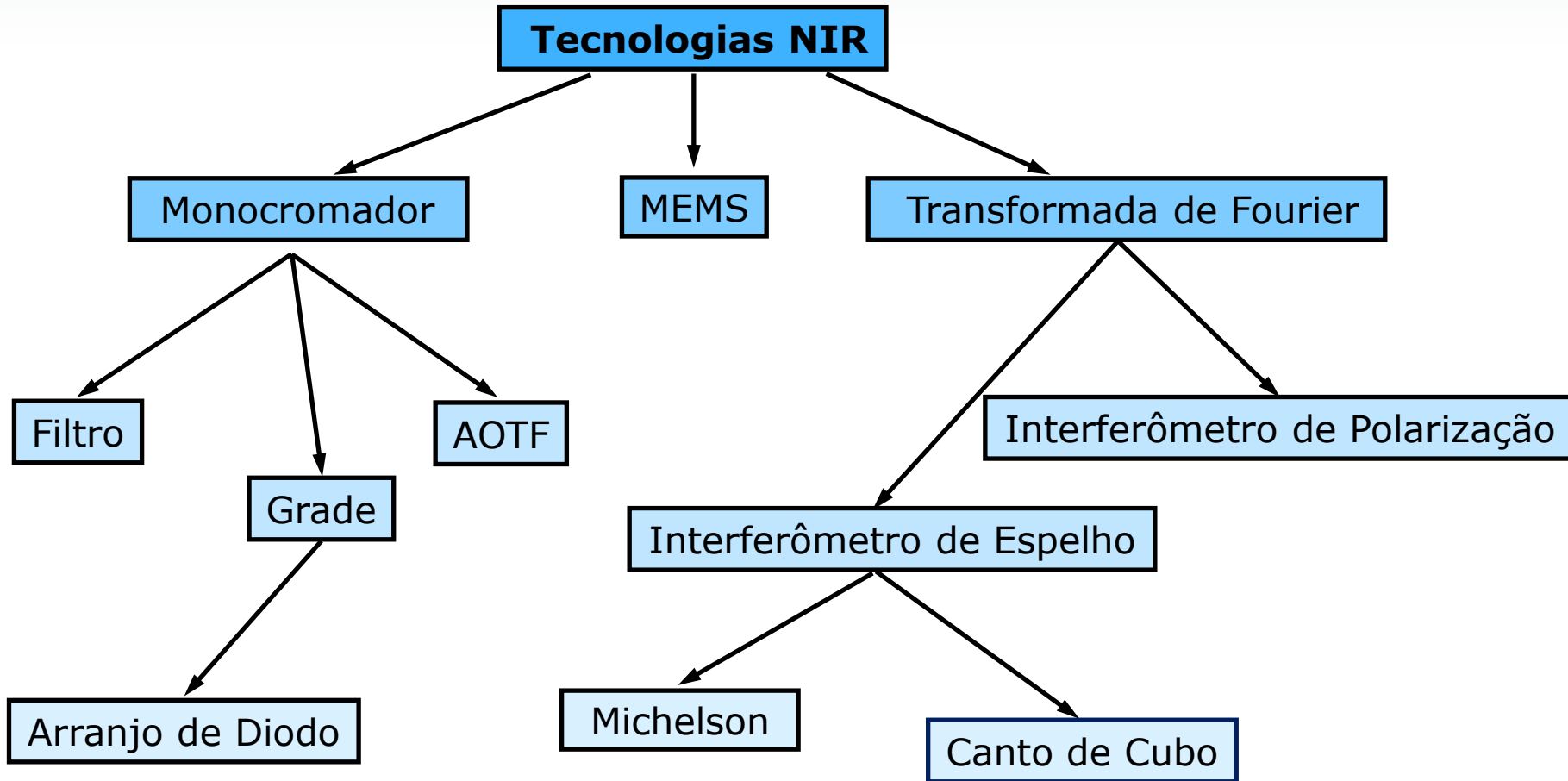
- Sólidos: pós, sementes, pellets etc.
- Semi-Sólidos: iogurte, manteiga, margarina, queijo
- Emulsões: molhos, maionese etc.
- Suspensões: fermentação etc.

Vantagens da Espectroscopia FT-NIR

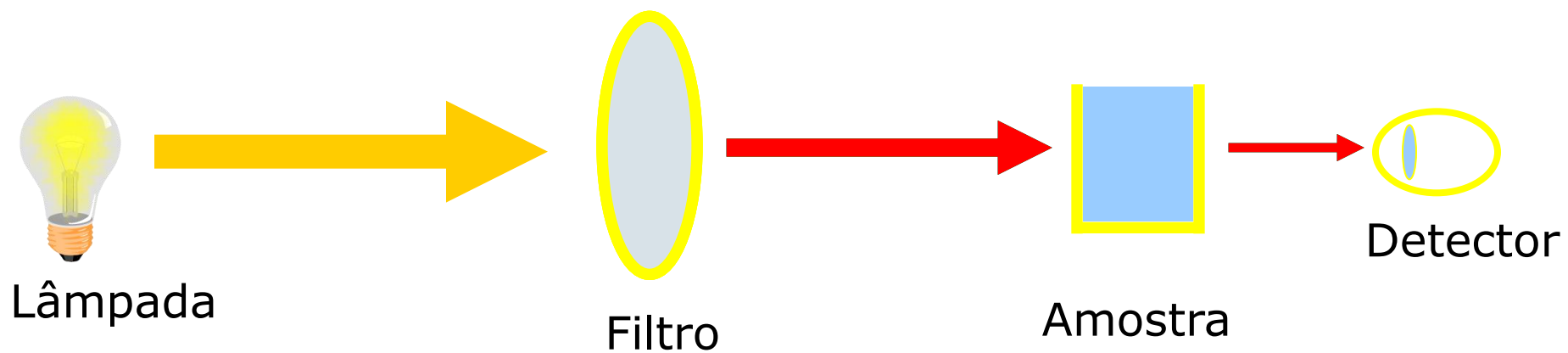


NIR

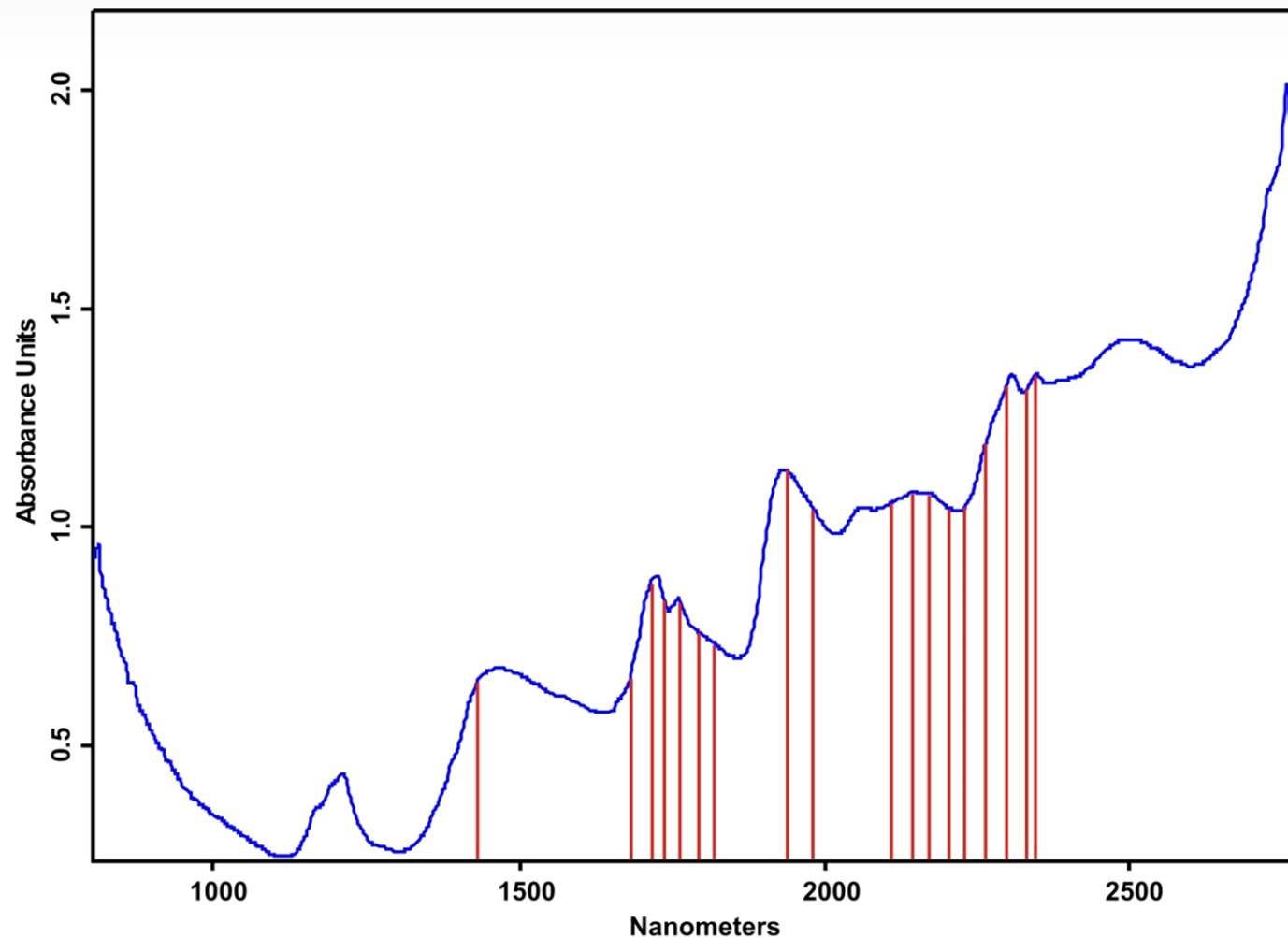
- Rapidez (10 - 23 segundos em geral)
- Sem preparação de amostra, operação simples
- Sem descartes, sem poluentes
- Determinação simultânea de múltiplos componentes
- Tão preciso e exato quanto métodos de via úmida
- Alta repetibilidade
- Baixa influência do operador
- Análise através de vidro
- Fácil transferência de métodos
- Possibilidade de monitoramento em tempo real para processo



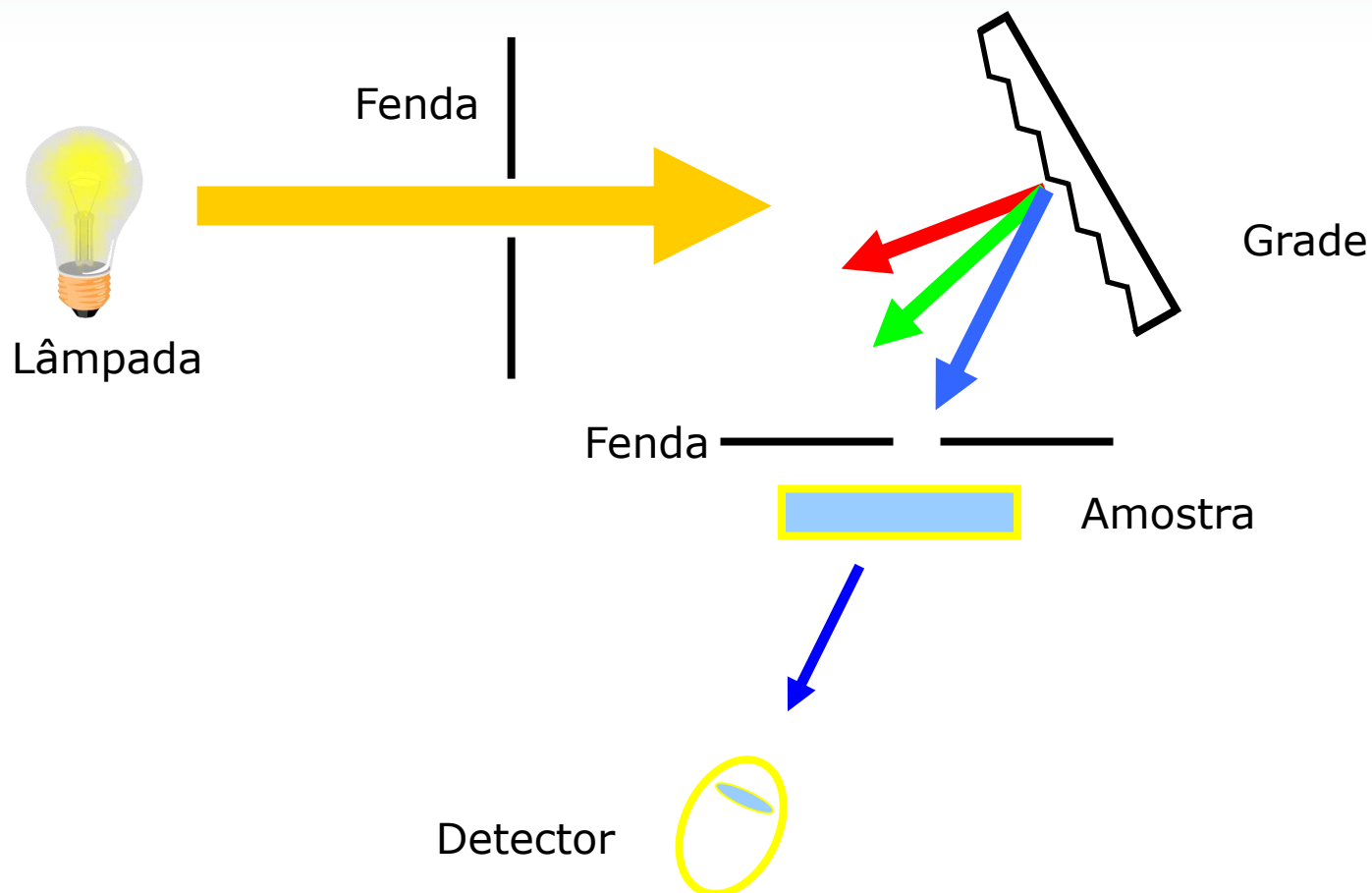
Monocromador: Filtro/LED



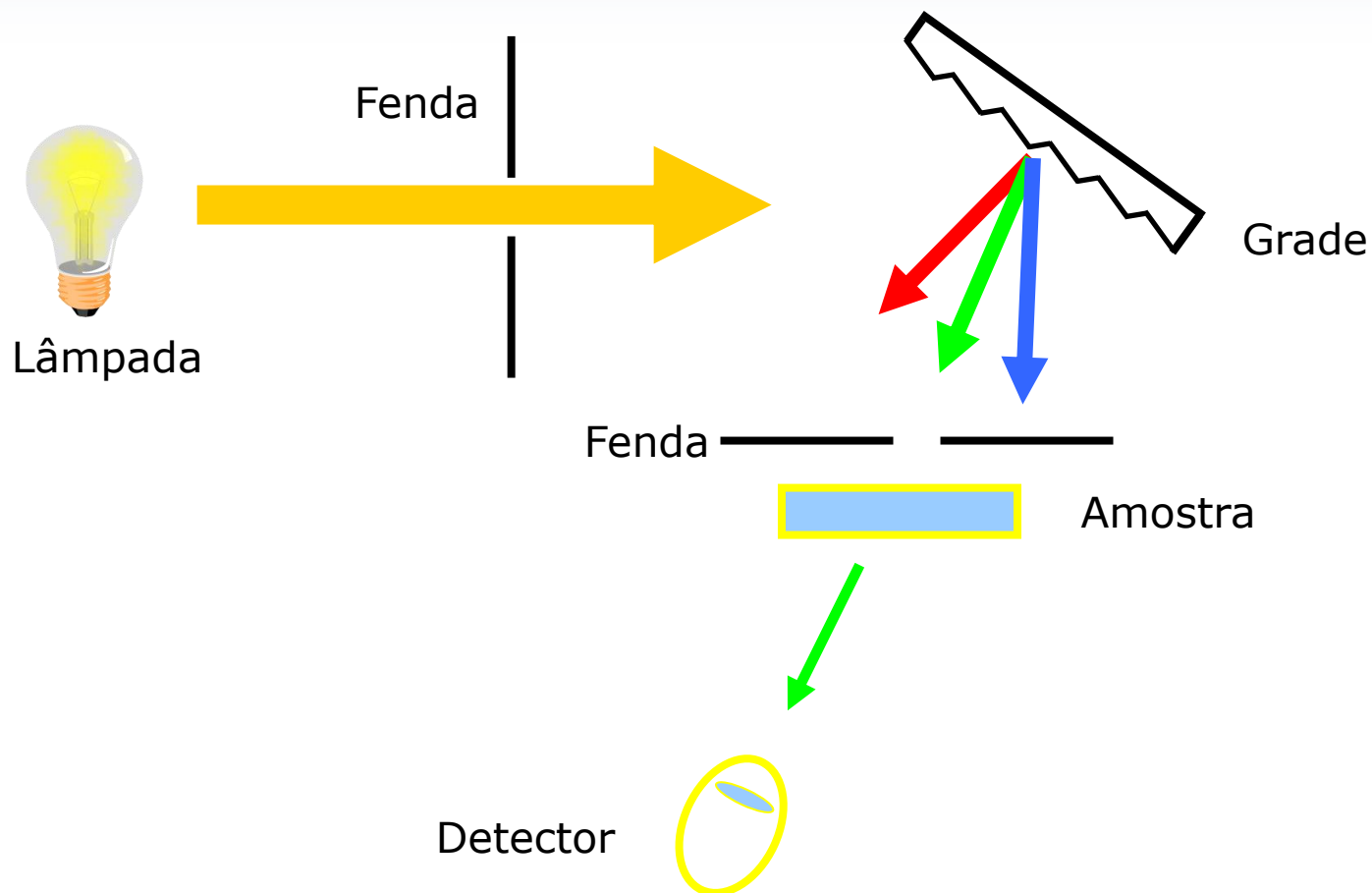
Filtro/LED e suas posições comparado ao espectro FT-NIR



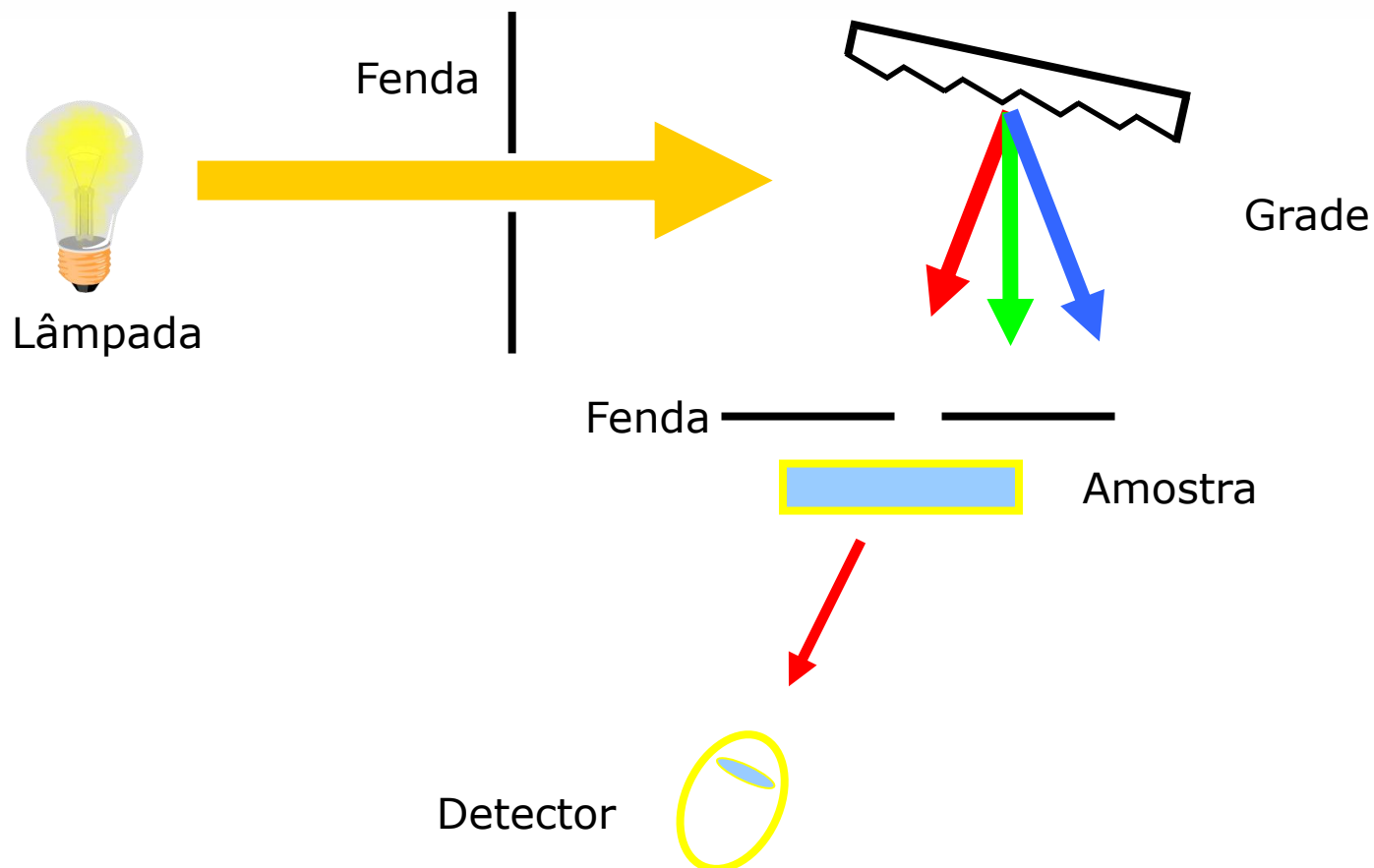
Monocromador: Grade de varredura



Monocromador: Grade de varredura



Monocromador: Grade de varredura



Monocromador: Diode-Array



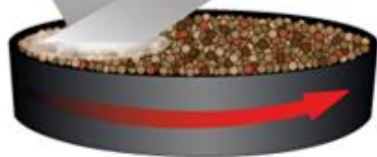
Lâmpada



Grade



Fenda

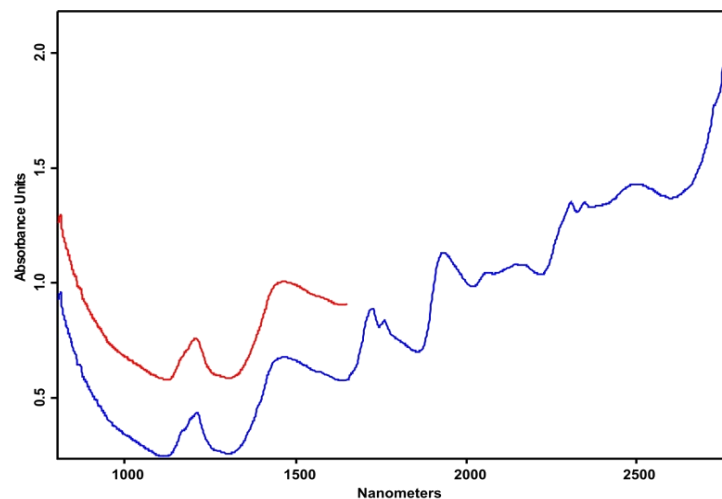


Amostra



Diode-Array

Faixa espectral Limitada:
tipicamente de 1100 a 1650nm

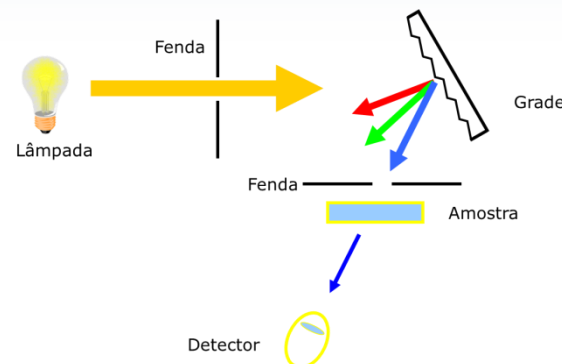


Monocromadores com grade: Limites de instrumentos dispersivos



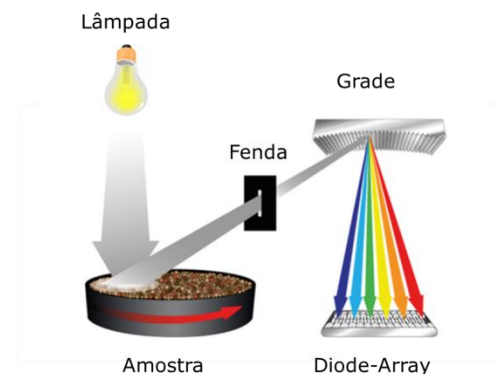
Menos informação de conteúdo

- Grade: O uso de fendas influencia a quantidade de luz e resolução óptica
- Diode array: Resolução é limitada pelo número de diodos

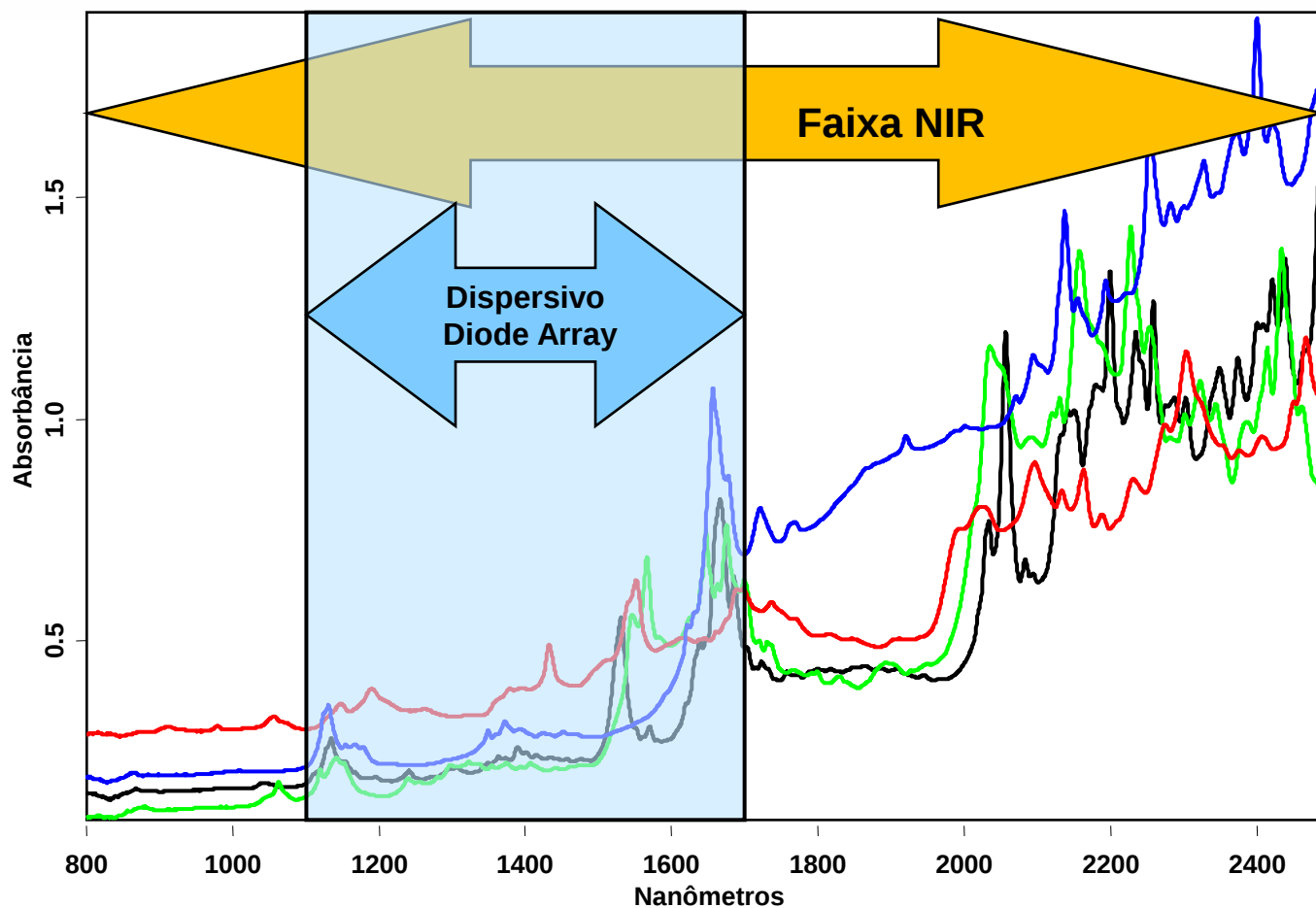


Menor repetibilidade e estabilidade

- Detecção de comprimento de onda pela dispersão da luz é limitada pela precisão mecânica e é crítica em termos de deslocamento do comprimento de onda com o tempo
- Não é possível fazer transferência direta de calibração, necessita padronização ou recalibração



Limitação - Diode Array

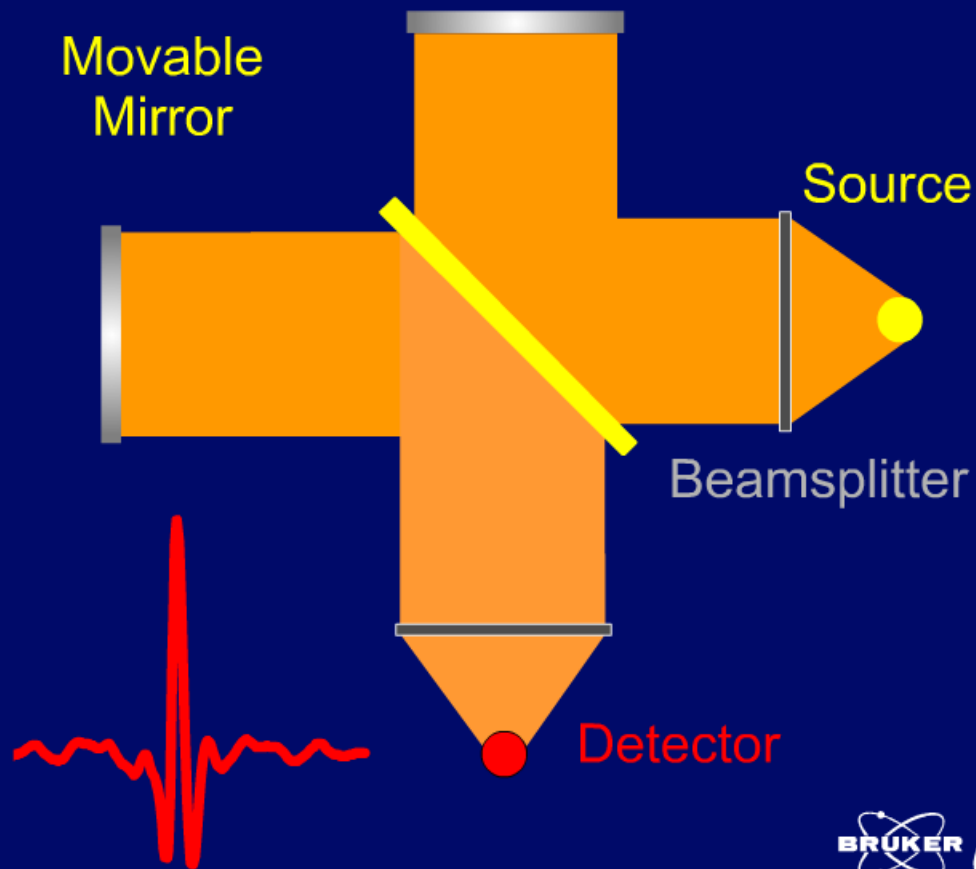


- Diode Array – Faixa Espectral Limitada pela grade e arranjo de diodos
- Resulta em perda de muita informação útil

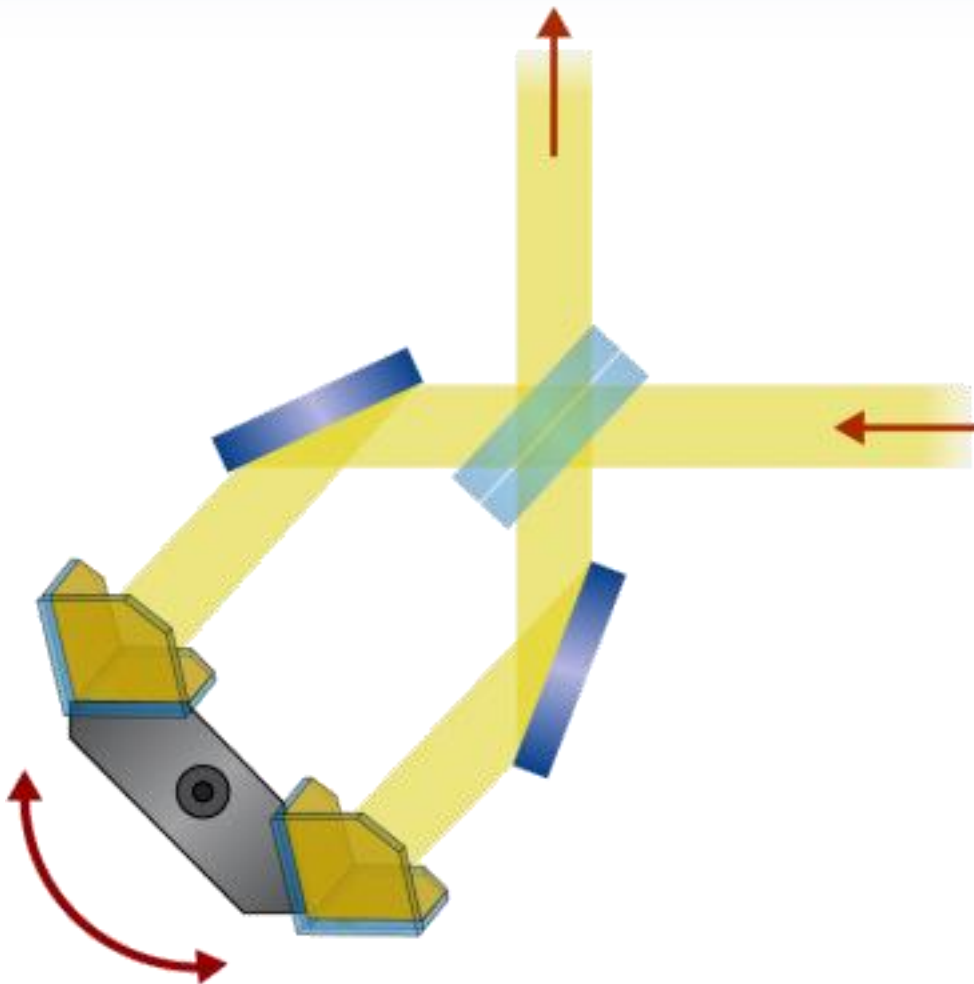
Interferômetro de Michelson



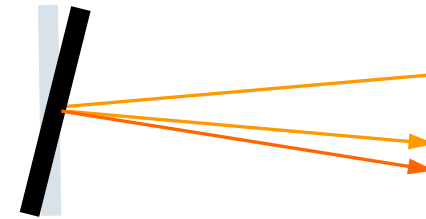
Michelson Interferometer



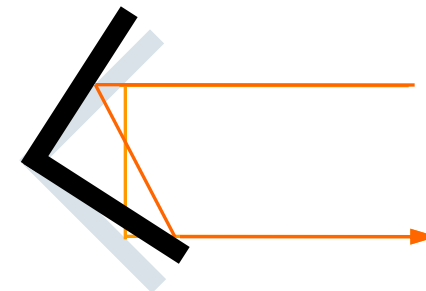
Interferômetro Canto de Cubo



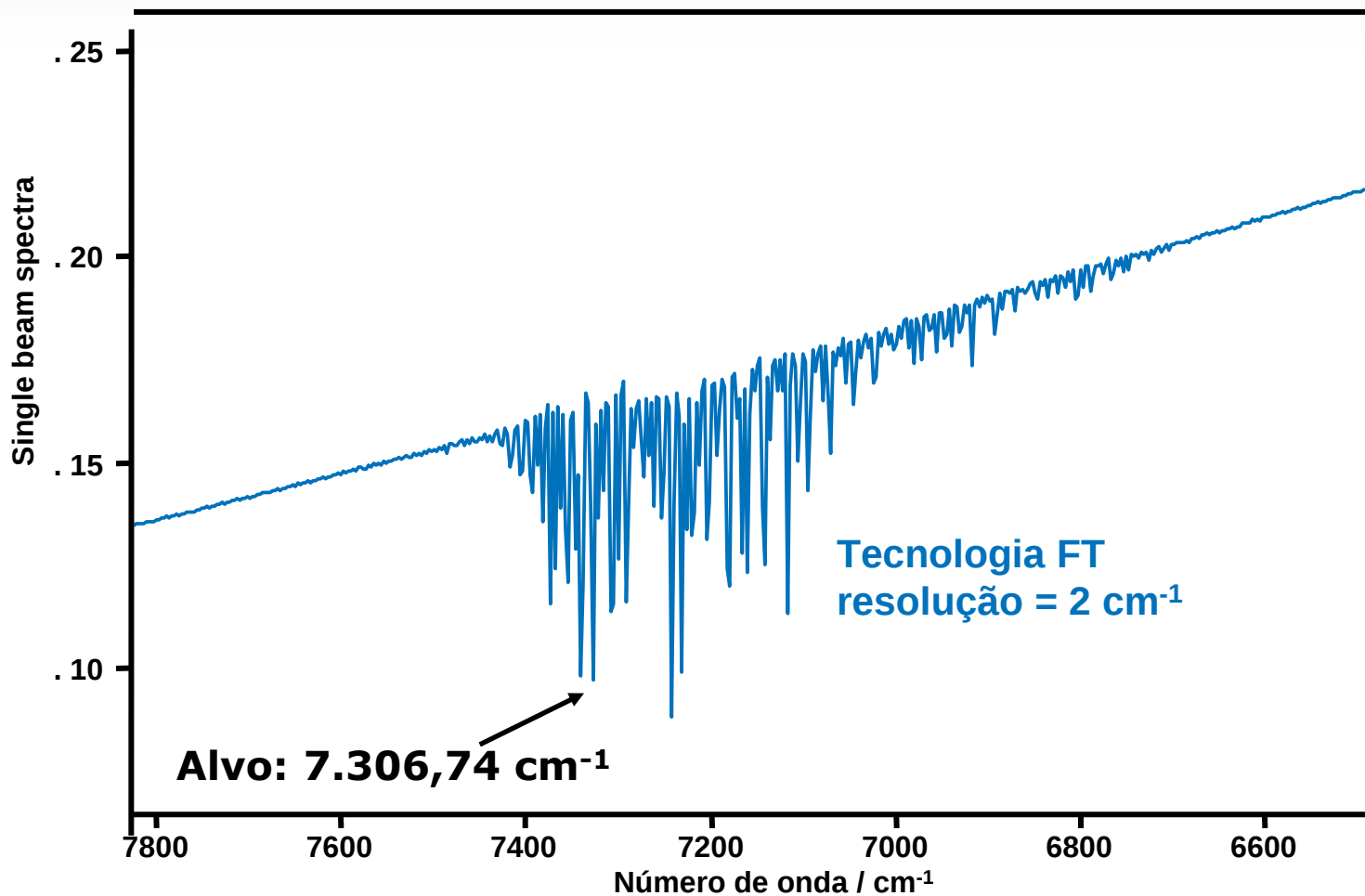
- Espelhos planos no arranjo clássico de Michelson



- Espelhos Canto de Cubo no interferômetro RockSolid



Vantagens Tecnologia FT



O FT-NIR utiliza alta resolução para a calibração do equipamento (eixo x) para máxima estabilidade a longo prazo e transferência de curvas de calibração

Calibração Multivariada



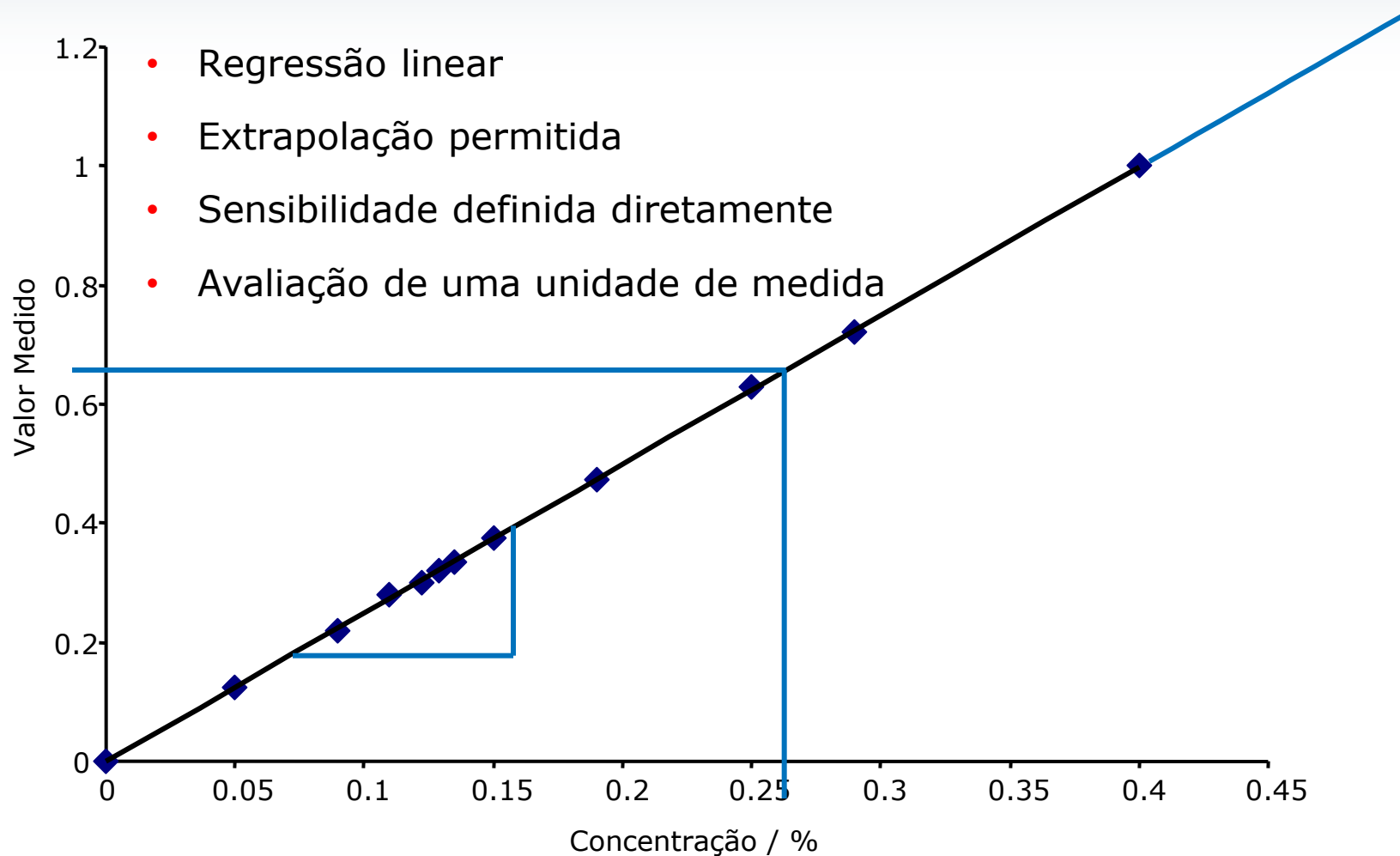
Sucesso da calibração se inicia antes de usar as ferramentas quimiométricas

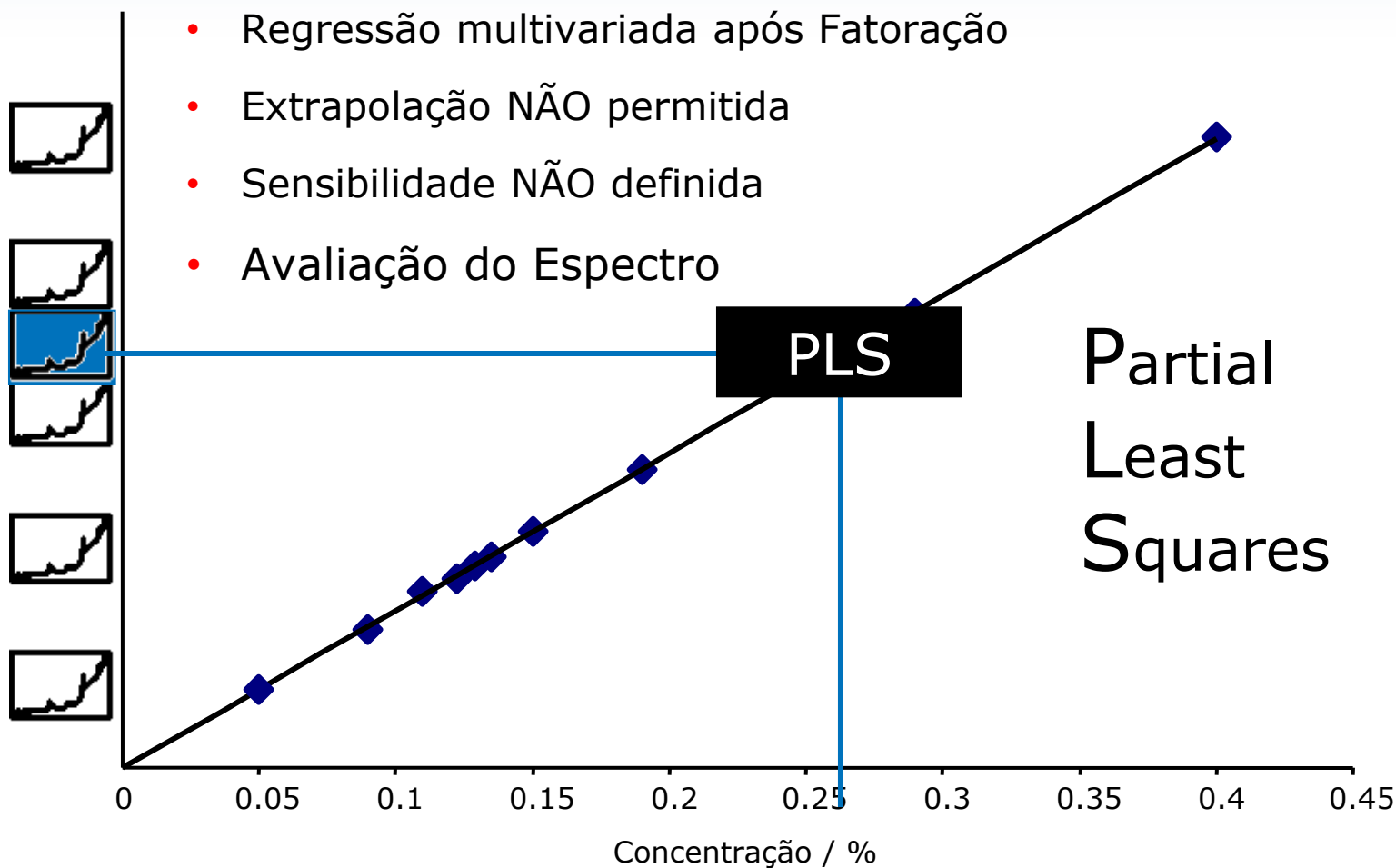


- Métodos de química úmida confiáveis
- Apresentação correta da Amostra
- Medição NIR correta
- Quantidade de amostra comparável analisada pela química úmida e NIR

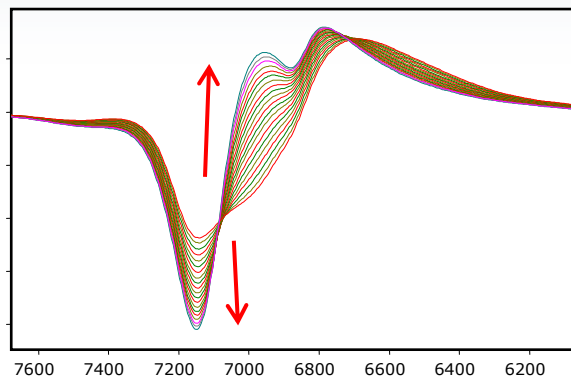
Todos algoritmos/ferramentas quimiométricas, não entregam bons resultados se for usado um conjunto de dados ruim

Calibração Univariada

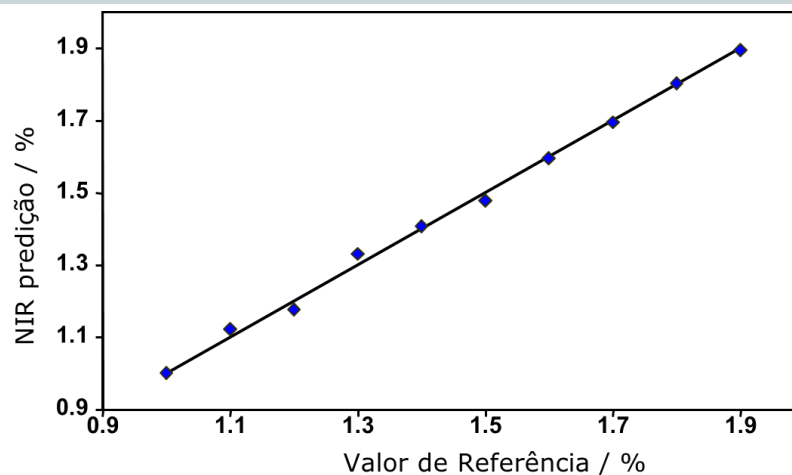




Calibração Multivariada



Umidade %
X1
X2
X3
...
Xn



$R^2 = 99.68$
RMSECV = 0.02%
Variáveis Latentes = 2

Valores de Erro para caracterizar o desempenho de calibração e validação

$$RMSE^{\text{X}} = \sqrt{\frac{1}{M} \sum (Differ_i)^2}$$

Calibração:
RMSEE ou RMSEC

Validação Cruzada:
RMSECV

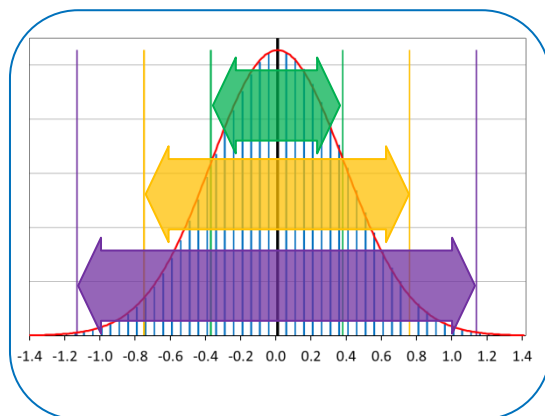
Validação conjunto de Teste:
RMSEP

- Modelos PLS não podem ser verificados pelo coeficiente de regressão r^2 e inclinação de uma linha de regressão.
- O desvio padrão de predições NIR de valores verdadeiros (referência) são calculados como **Root Mean Square Error of...**
- Dependendo do conjunto de dados usados para a predição, diferentes erros são definidos
- Outro parâmetro é o valor R^2 que deve ser mais próximo possível de 100%

Vamos falar sobre o erro...



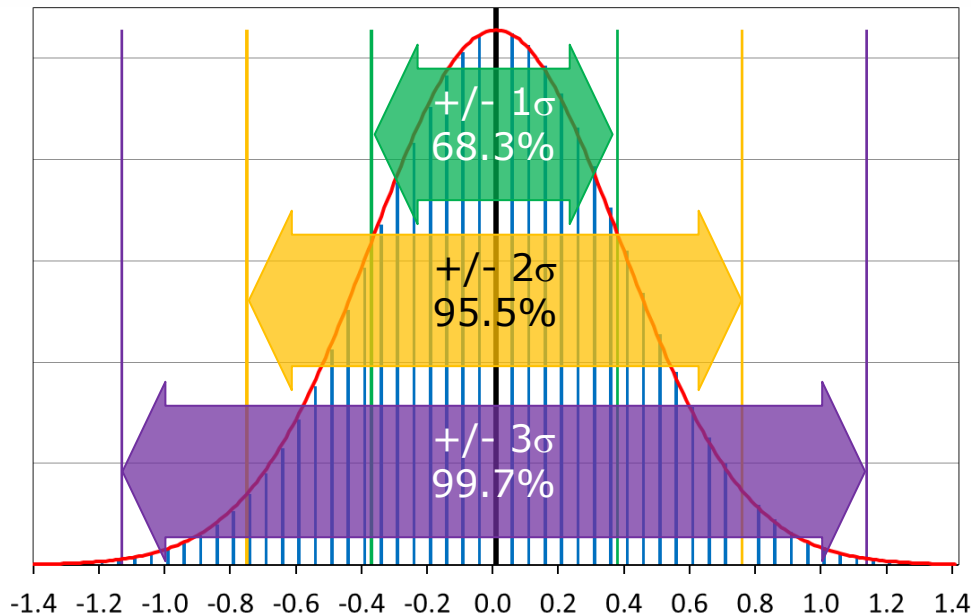
RMSEP = 0.5? Perfeito!
Todos meus resultados
dentro da faixa de ± 0.5 .
Excelente Precisão!



Diretor

Você

Distribuição Normal (Gaussiana)

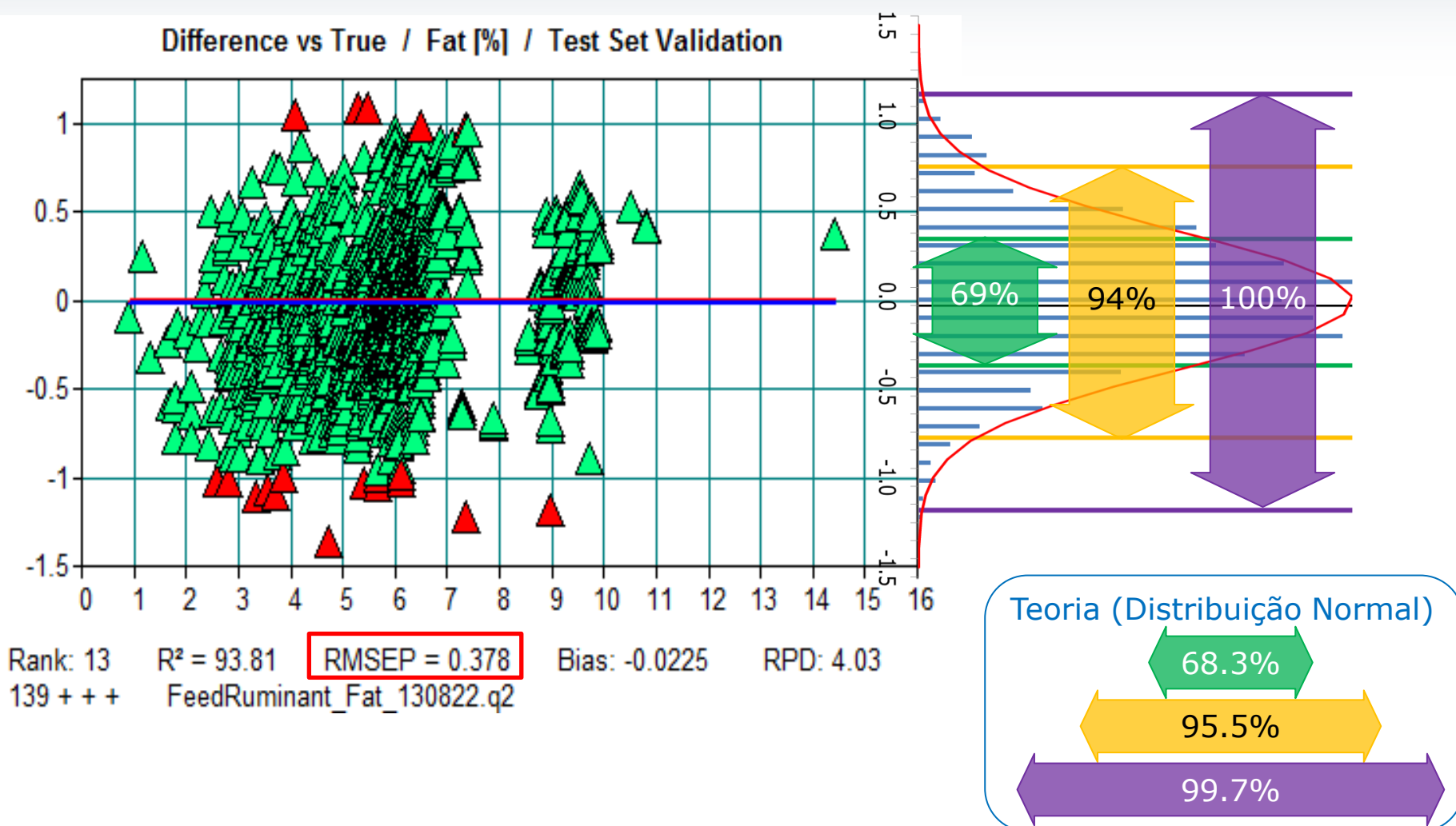


Encontramos sempre o mesmo número de eventos dentro dos seguintes intervalos:

- ± 1 desvio padrão (68.3%)
- ± 2 desvios padrão (95.5%)
- ± 3 desvios padrão (99.7%)

Fórmulas de RMSEP / RMSECV são idênticas a fórmula do desvio padrão!

Exemplo: Ração Ruminante – Teor de óleo



Possíveis Aplicações NIR



Alimentos	Rações	Agricultura
• Leite & Laticínio • Carnes & Embutidos • Óleos & Gorduras • Bebidas • Confeitaria • Farinhas • Cereais	• Rações & Forragens • Ingredientes de ração • Rações de pet • Rações Pet	• Grãos & Oleaginosas • Biomassa • Tabaco • Alfafa & Cana • Solo

Proteína

Umidade

Acidez

Aminoácidos

Gordura

NDF

Fibra

Matéria Seca

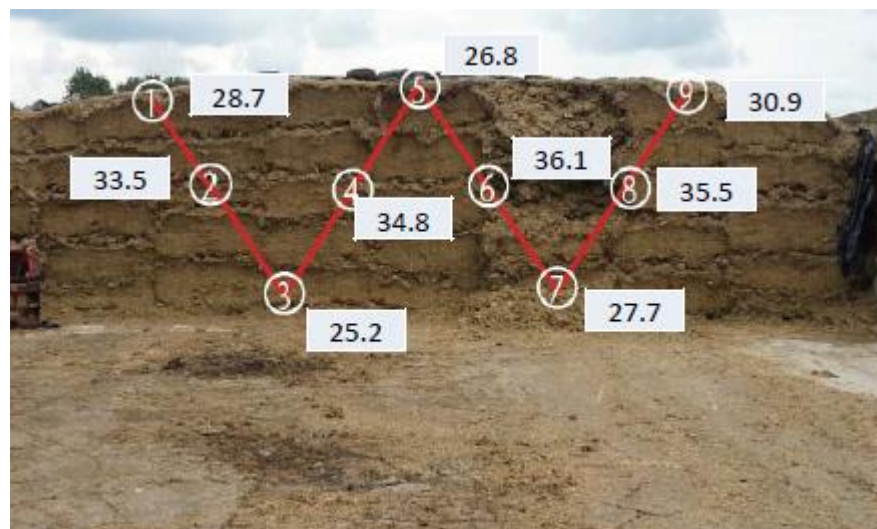
Amido

Cinzas

Algumas Aplicações: Forragens e silagens



- Acessório de rotação: 150 cm² de amostra analisada



Algumas Aplicações: Aminoácidos em ingredientes

Parâmetros Preditos

- Metionina
- Cistina
- Lisina
- Arginina
- Isoleucina
- Treonina
- Leucina
- Valina
- Triptofano
- Histidina
- Fenilalanina
- Etc...

i. Posso analisar amostras não moídas com o NIR?



Moer ou não moer, eis a questão?



- Muitos usuários gostariam de evitar a etapa de moagem
- Moagem significa
 - homogeneização
 - Amostragem representativa
- **Precisão é entre 2 a 3 vezes melhor com amostras moídas**
- Moagem apresenta grande diferença para
 - Milho
 - Sementes oleaginosas
 - Rações pelletizadas com partículas grandes

Perguntas Frequentes



- i. Posso analisar amostras não moídas com o NIR?
- ii. Preciso construir minhas próprias curvas ou o equipamento já vem com curvas?



Preciso construir minhas próprias curvas ou o equipamento já vem com curvas?



- O que for melhor para as políticas de qualidade da sua empresa!
- Considerações para se construir a própria curva
 - Métodos de referência confiáveis
 - Variabilidade de amostras
 - Suporte de equipe técnica especializada em calibração multivariada
- Curvas comerciais e modos de Serviços NIR:
 - Todas curvas são bloqueadas/protegidas, independente do fornecedor
 - Instalação direta das curvas de calibração protegidas no PC do equipamento
 - Predição de resultados baseado em upload de espectros no portal da empresa

- i. Posso analisar amostras não moídas com o NIR?
- ii. Preciso construir minhas próprias curvas ou o equipamento já vem com curvas?
- iii. Quantas amostras preciso para construir uma curva de calibração?



Quantas amostras preciso para construir uma curva de calibração?

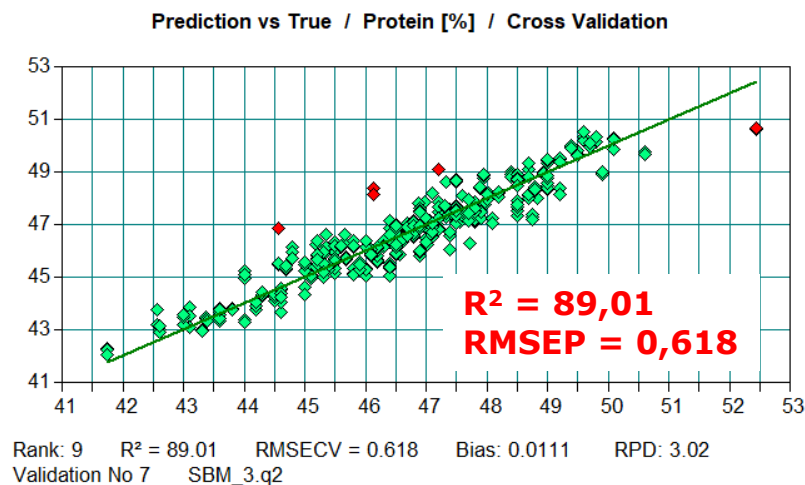
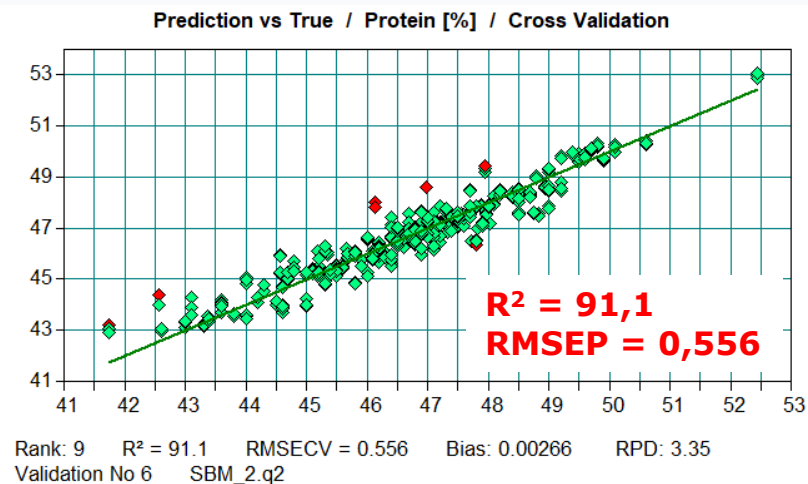
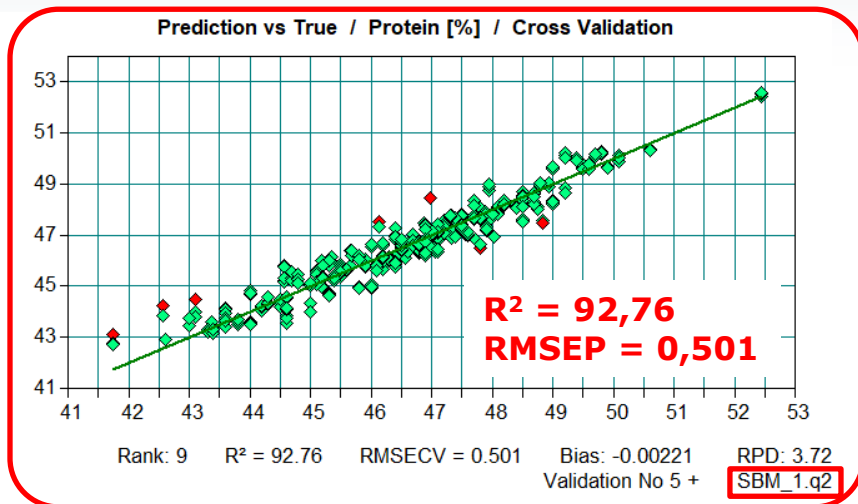


- Conjuntos de amostras de teste e de calibração devem estar bem distribuídos em toda faixa de concentração das propriedades de interesse
- Deve-se considerar a sazonalidade, variabilidade da espécie e regionalidade na construção das curvas de calibração para produtos vegetais
- Não existe um número mágico!!

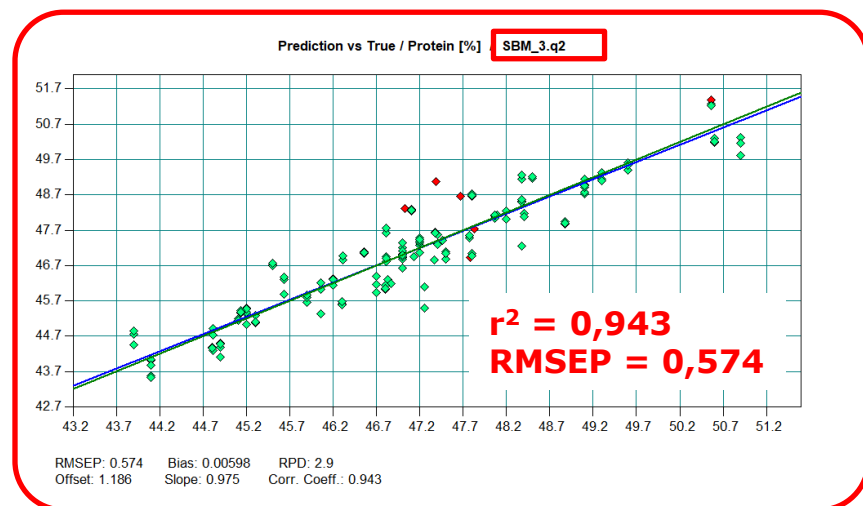
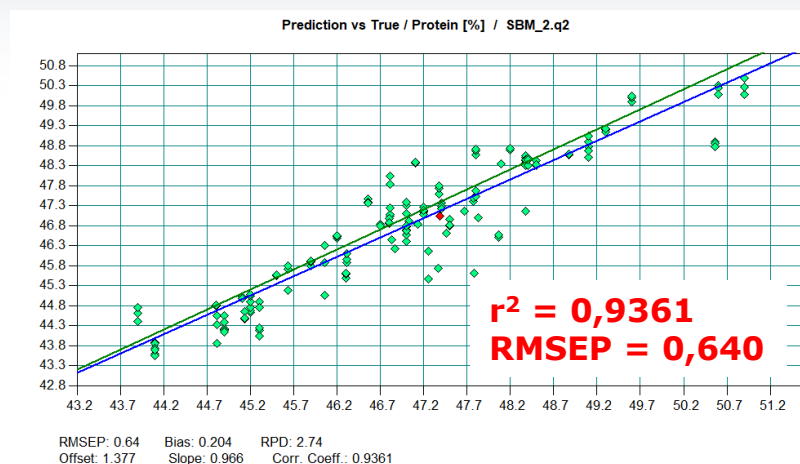
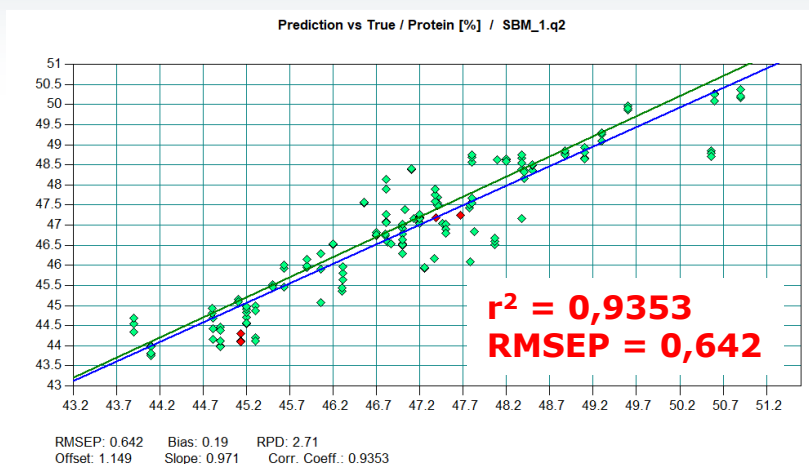
- i. Posso analisar amostras não moídas com o NIR?
- ii. Preciso construir minhas próprias curvas ou o equipamento já vem com curvas?
- iii. Quantas amostras preciso para construir uma curva de calibração?
- iv. Otimizei três curvas de calibração para proteína bruta em farelo de soja, qual é a melhor?



Validação externa de curvas de calibração



Validação externa de curvas de calibração

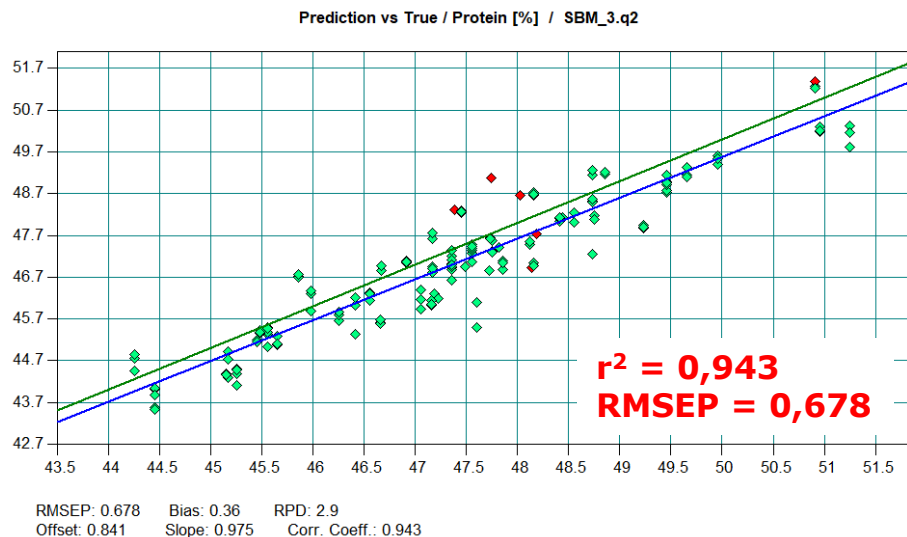


Qtd espectros	RMSEP	Bias	SEP
164	0,642	0,19000	0,616
164	0,640	0,20400	0,609
164	0,574	0,00594	0,576

- i. Posso analisar amostras não moídas com o NIR?
- ii. Preciso construir minhas próprias curvas ou o equipamento já vem com curvas?
- iii. Quantas amostras preciso para construir uma curva de calibração?
- iv. Otimizei três curvas de calibração para proteína bruta em farelo de soja, qual é a melhor?
- v. O que é Bias?
- vi. Qual é a diferença entre RMSEP e SEP?



Bias e SEP



Qtd espectros	RMSEP	Bias	SEP
164	0,678	0,360	0,576

$$Bias = \frac{\sum_i (Y_i^{lab} - Y_i^{NIR})}{M}$$

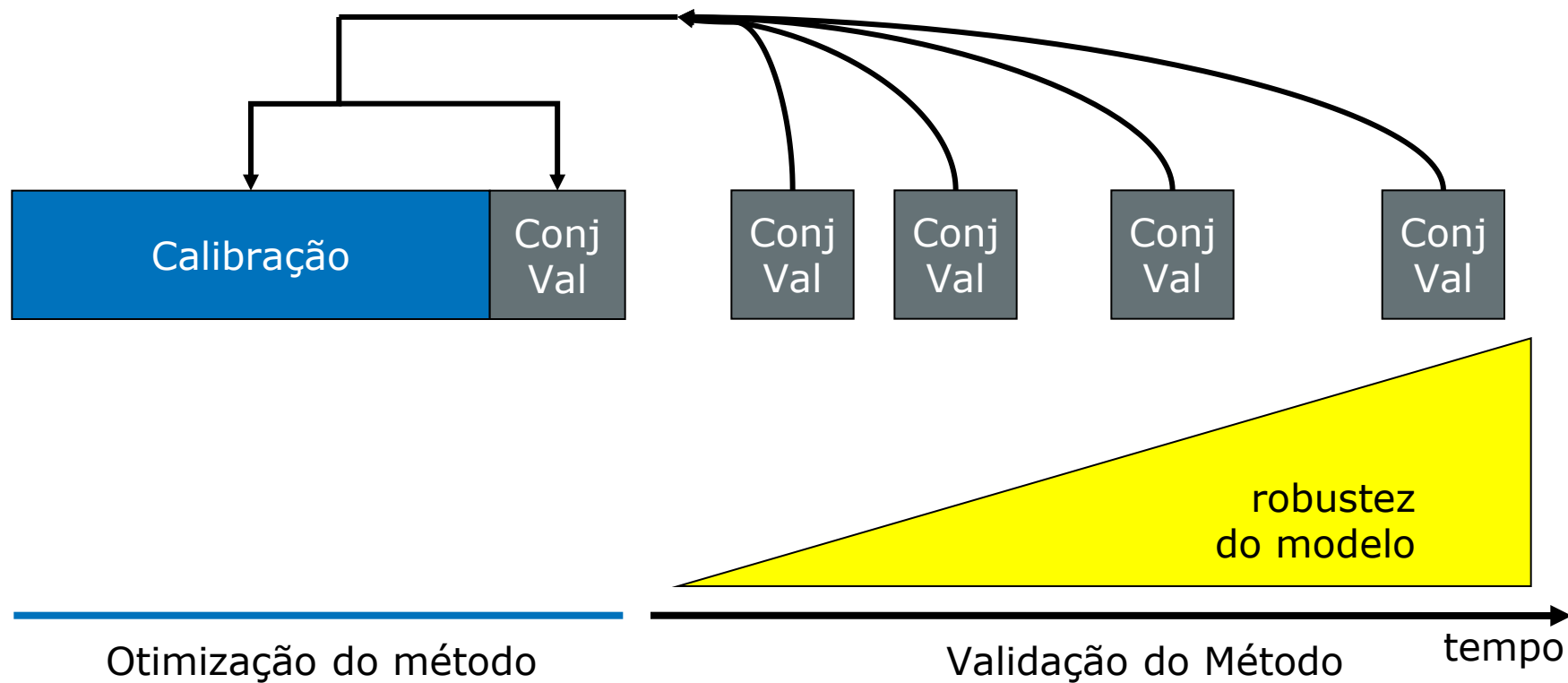
$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_i (Y_i^{lab} - Y_i^{NIR})^2}{M}}$$

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_i [(Y_i^{lab} - Y_i^{NIR}) + Bias]^2}{M - 1}}$$

- i. Posso analisar amostras não moídas com o NIR?
- ii. Preciso construir minhas próprias curvas ou o equipamento já vem com curvas?
- iii. Quantas amostras preciso para construir uma curva de calibração?
- iv. Otimizei três curvas de calibração para proteína bruta em farelo de soja, qual é a melhor?
- v. O que é Bias?
- vi. Qual é a diferença entre RMSEP e SEP?
- vii. Com que frequência as curvas de calibração devem ser atualizadas?



Atualização de métodos e conjuntos de dados com amostras novas



Integração do NIR na Indústria 4.0

Análise NIR – do Lab para o Processo



- Desafios: localizar um ponto do processo onde:
 - Um controle do processo faça sentido,
 - a amostra sólida se mova e proporcione um bom espectro,
 - A amostragem seja representativa para que a análise de referência seja feita,
 - o sensor não fique sujo no caminho óptico ou que a sujeira seja limpa automaticamente.
- Importante:
 - O NIR é apenas um analisador e fornece apenas os dados em tempo real do que está acontecendo no processo. É fundamental que ele seja incorporado no processo como um dos provedores de informação e que haja um sistema central capaz de analisar os dados gerados por todos medidores, e que tome uma ação ou indique o que deve ser feito.

Exemplo: Formulação Online

Análise NIR – do Lab para o Processo



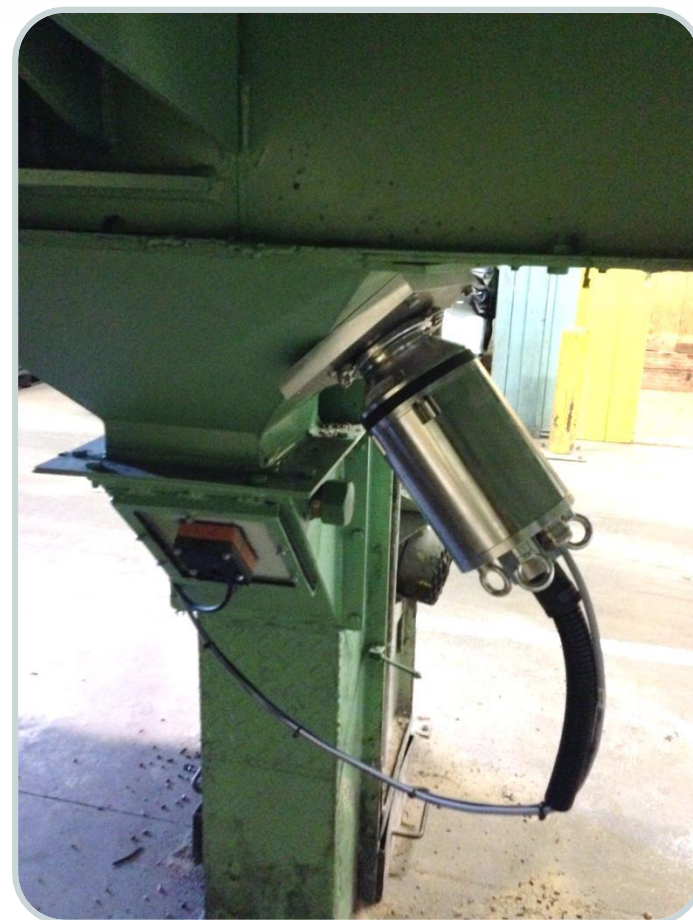
Mais importante para analisar sólidos in-line é que a amostra esteja presente na frente do sensor.

A camada de amostra deve ter uma espessura de ao menos alguns milímetros (pós) para se obter espectros e resultados bons e reprodutíveis.

Análise on-line de farelo de soja e milho no silo



Análise on-line de ração no Redler e em bica de descarga



Análise on-line de farelo de soja em esteira transportadora



Bruker Corporation - Grupos e Divisões (NASDAQ: BRKR)



Bruker BioSpin



Ressonância Magnética
(MRS)



Imagem Pré-clínica (PCI)



Applied, Industrial and
Clinical (AIC)

Bruker CALID



Espectrometria de Massa
(Daltonics)



Infravermelho & Raman
(Optics)



CBRNE (Detection)

CALID = Chemical, Applied Markets, Life
Science, In-Vitro Diagnostics, Detection

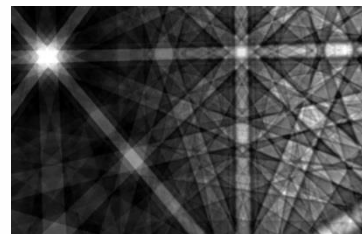
Bruker NANO



Bruker Nano Surface



Análises Raios-X



Bruker Nano Analytics

Bruker EST (BEST)



Fios e dispositivos
supercondutores

BEST: Bruker Energy and
Supercon Technologies

Quem somos



- Fundada em 1960 em Karlshure (Alemanha) pelo Prof. Günther Laukien
- Faturamento Anual Global 2017: **USD 1.77 Bilhões**
- Líder de mercado global em vários segmentos
- Capital Aberto Nasdaq: BRKR
- Equipe de vendas e serviços com mais de 6500 empregados



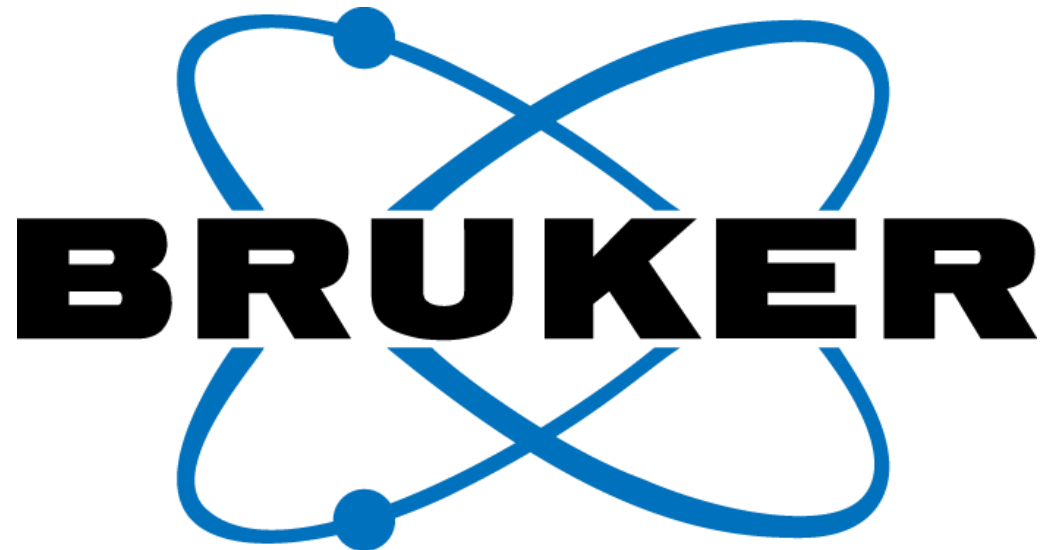
Dúvidas?



- Contatos:

Robson Patto
11 – 976 731 826
robson.patto@bruker.com

Optics.br@bruker.com



www.bruker.com