

Aplicación de la Espectroscopia del Infrarrojo Medio en Química Analítica de Procesos

Marcelino de Fuentes Navarta, Catalina Bosch Ojeda, Fuensanta Sánchez Rojas¹

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, España. fsanchezr@uma.es

Resumen: El objetivo del presente trabajo es poner de manifiesto la importancia adquirida por la espectroscopia del infrarrojo medio, especialmente empleando la transformada de Fourier, durante los últimos años en el campo de la química analítica de procesos, centrándonos en el control medioambiental y alimentario.

Palabras clave: Espectroscopia infrarrojo medio, transformada de Fourier, química analítica de procesos, control medioambiental, control alimentario, revisión.

Abstract: The objective of this paper is to review the applications of mid infrared spectroscopy, especially with Fourier transformation during last years over the field of process analytical chemistry with special emphasis for the environment and food controls.

Key words: Mid infrared spectroscopy, Fourier transformation, process analytical chemistry, environment control, food control, review.

Introducción

La espectroscopia en la región del infrarrojo medio (IRM) es una de las técnicas analíticas disponibles más importantes para conseguir información sobre aspectos cualitativos y cuantitativos de analitos en tiempo real en los procesos de manufacturación.

Una razón fundamental para el atractivo de la espectroscopia infrarroja es la espectroscopia de transformada de Fourier (IRTF) que fue desarrollada para superar las limitaciones encontradas con los instrumentos dispersivos. De este modo, la técnica IRTF ha conseguido para la espectroscopia infrarroja una significativa ventaja práctica. Ha hecho posible el desarrollo de muchas nuevas técnicas, [como IRTF-CA (de camino abierto) y IRTF-RTA (de reflectancia total atenuada)] que fueron diseñadas para solucionar los desafíos que eran planteados a la técnica. Se puede decir que ha hecho del uso del análisis infrarrojo casi una técnica sin límites.

La mayoría de las aplicaciones citadas aquí se han obtenido usando espectrómetros portátiles lo que da idea de que se ha superado el principal problema de los espectrómetros de la transformada de Fourier, esto es, su tamaño y precio.

Los principios básicos y las principales aplicaciones de la espectroscopia infrarroja en el análisis de procesos han sido analizados por Workman y col. [1]. En este trabajo se detallan las principales aplicaciones de la espectroscopia infrarroja en la última década del siglo XX.

En esta revisión podemos ver que la técnica de la espectroscopia infrarroja está ampliamente extendida en el mundo de la industria. En una primera aproximación observamos que está relacionada con diferentes áreas de aplicación: agricultura, biotecnología, cosméticos, ciencias de la tierra, de la atmósfera y mineralogía, control medioambiental, alimentos y bebidas, ciencia forense, medicina y química clínica, investigación militar, industria del petróleo, industria farmacéutica, ciencia de los polímeros, ciencia de los materiales, industria textil, etc. Como puede observarse, las aplicaciones son innumerables por lo que en este trabajo vamos a centrarnos en las aplicaciones en el control medioambiental y en la alimenta-

ción, así veremos qué aporta la espectroscopia IRM al control medioambiental de la atmósfera, las aguas, los residuos y los suelos contaminados. En la última parte del trabajo veremos aplicaciones de IRM en el control de alimentos.

Aplicaciones de la espectroscopia IRM en el control atmosférico de contaminantes

La degradación del medio ambiente constituye, sin duda alguna, uno de los problemas más importantes que el hombre tiene planteados en este siglo. La explotación intensiva de los recursos naturales, el desarrollo tecnológico, la industrialización y el lógico proceso de urbanización de grandes áreas territoriales son fenómenos que, incontrolados, han llegado a amenazar en determinadas regiones la capacidad asimiladora y regeneradora de la naturaleza, y que de no ser adecuadamente planificados, pueden abocar a una perturbación irreversible del equilibrio ecológico general, cuyas consecuencias no son fácilmente previsibles.

El aire es un bien común limitado y un elemento indispensable para la vida, por tanto, su utilización debe estar sujeta a normas que eviten el deterioro de su calidad por abuso o uso indebido del mismo, de tal modo que se preserve su pureza dentro de unos límites que no perturben el normal desarrollo del hombre y otros seres vivos ni atenten contra el patrimonio natural y artístico de la humanidad, que esta generación tiene el deber de proteger para legar un mundo habitable a las generaciones futuras.

Hablar de las aplicaciones de la espectroscopia infrarroja en el control ambiental de contaminantes atmosféricos es hablar de la técnica de IRTF de camino abierto (IRTF-CA). La técnica IRTF-CA es la más utilizada en la medición de contaminantes atmosféricos.

Levine y Russwurm [2] revisan la espectroscopia IR-TF de camino abierto para su uso en la medición remota de aire por contaminantes gaseosos. La revisión contiene 27 referencias incluyendo aplicaciones y describiendo en profundidad aquellos aspectos que son requeridos para el posterior desarrollo de la técnica.

Las ventajas de la espectroscopia IR-TF de camino abierto son descritas por Marshall y col. [3]. Estas incluyen: (1) su versatilidad, (2) operabilidad a distancia, (3) aplicaciones *in situ* y (4) medida prácticamente en tiempo real. La tecnología es descrita en términos de las limitaciones físicas de la instrumentación y las limitaciones de las técnicas de procesado de datos.

La espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier de camino abierto puede ser usada para:

- Monitorización de emisiones o fugas industriales en líneas de proceso o almacenamiento.
- Monitorización en el aire de contaminantes y sustancias peligrosas.
- Detección remota de emisiones de aeronaves.
- Monitorización de la calidad del aire ambiental.
- Monitorización de la calidad del aire de aeropuertos.
- Monitorización de la calidad del aire urbano.
- Monitorización del aire dentro de las fábricas con un propósito de higiene laboral.
- Monitorización de igniciones industriales.
- Monitorización de actividades de remediación para la salud pública.
- Monitorización de agentes químicos (guerra química).
- Monitorización de pérdidas en operaciones de perforación de petróleo y gas en la costa.
- Monitorización de gases emitidos por erupciones volcánicas.

Hay que destacar también la revisión realizada por Zoltán Bacsik y col [4]. En ella se hace un resumen de las principales aplicaciones de la espectroscopia IR-TF en el estudio de la atmósfera. Dentro de esas aplicaciones destaca el control de gases emitidos por erupciones volcánicas.

Los volcanes son la mayor fuente de muchos gases atmosféricos importantes como CO, CO₂, SO₂, HF, y HCl, como informan en su trabajo Francis y col. [5], por lo que las técnicas de control son necesarias para caracterizar la contribución de las emisiones de los volcanes a la emisión global. Además, el conocimiento de las fluctuaciones en la composición de los gases de la fumarola ayuda a comprender los procesos magmáticos y poder predecir la futura actividad del volcán. Las observaciones se hicieron en períodos de pocas horas o días, por lo que los resultados sugieren que es posible detectar día a día cambios en la composición de la pluma volcánica. Es por ello que la espectroscopia IR-TF se revela como una herramienta eficiente y apropiada para monitorizar volcanes y predecir erupciones. Las técnicas de IR-TF son adaptables también a estudios de partículas en plumas volcánicas.

En la revisión de Zoltán Bacsik y col. [4] también se incluye un apartado sobre el control de las emisiones de las aeronaves y los vehículos por espectroscopia infrarroja. Se espera que el tráfico aéreo mundial se incremente considerablemente en las próximas décadas. Para evaluar la influencia del tráfico aéreo en la troposfera se debe encontrar un método efectivo de detección remota para medir las emisiones actua-

les de gases de los motores de los aviones y definir niveles adecuados a esas altitudes.

La espectroscopia de emisión IR-TF (EE) parece cumplir todas las necesidades arriba mencionadas para la detección de la radiación termal de los gases calientes de salida (300-500°C) proporcionando información sobre los componentes presentes.

Un espectrómetro que opera con una rotación continua del retro reflector, generando el camino diferente necesario en el interferómetro es descrito por Lindermeier [6]. La velocidad rotacional del reflector es de 1.3 Hz. Durante una rotación, un interferograma es obtenido y sobre 50 interferogramas deben ser añadidos para conseguir la necesaria relación señal/ruido. Así, el tiempo de medida para dos set de datos, es de aproximadamente 40 s.

Los gases de salida de un motor han sido estudiados por Jacquot y col. [7]. Las intensidades teóricas fueron calculadas para una función lineal específica de los instrumentos, que incluía la utilización de la transformada de Fourier. Haschberger [8] describe el uso de la espectroscopia infrarroja como un método para controlar a distancia trazas de gases de emisiones de aviones.

Los motores de los vehículos son el mayor contribuyente a la polución en las áreas urbanas. La contaminación de los motores de los vehículos es emitida, obviamente durante el proceso de combustión y en la evaporación del fuel. Durante el proceso de combustión en un motor ideal, el oxígeno del aire debería convertir a los hidrocarburos (HC) del combustible en agua y CO₂. En la realidad, los gases de salida del vehículo contienen contaminantes debidos a la incompleta combustión (HC y CO) que dependen de la relación combustible/aire en la que esté operando el motor. Estas emisiones son luego alteradas por convertidores catalíticos para convertir los HC y el CO en CO₂ y H₂O y reducir NO_x en O₂ y N₂ elemental. En relación con esta cuestión, una patente de 1995 describe la metodología y el instrumental de la medición del infrarrojo remoto en el análisis de gases de motor de vehículos por Jack [9].

Las configuraciones experimentales para camino abierto activo y pasivo son estudiadas por Gibbs [10]. En el método activo, el haz infrarrojo emana de la fuente hacia el retro-espejo reflector y el haz es entonces reflejado de vuelta al interferómetro, resultando un camino de dos vías de longitud. Por otro lado, debido a que los gases de salida son emitidos al aire libre, no hay control sobre el tamaño de la pluma y por tanto la longitud del camino que hace la radiación a través de la pluma es desconocido. La anchura de la pluma es estimada en un metro y medio, dando un camino de longitud 1 m de dos vías, como indica Stedman en su trabajo [11]. Cuatro vehículos fueron seleccionados por su diferente antigüedad, kilómetros realizados y desgaste del motor. Las emisiones de cada vehículo fueron medidas continuamente desde que el motor fue encendido hasta el ralenti por un total de 23 minutos y medio. El espectro IR-TF obtenido da resultados de concentraciones medias de CO, CO₂, C₂H₄, isobutano, C₂H₂ y NO cada 47 s. Davies [12] también estudia la utilidad de la espectroscopia

IR-TF remota para detectar a distancia los gases de expulsión de un motor de un vehículo.

En otro estudio, la espectroscopia IR-TF a nivel de superficie fue usada para detectar a distancia fuentes de emisiones de polución para la aplicación en el control del medio ambiente por Schaefer [13].

Marshall y col. [14] describen la detección remota de contaminantes (Fig. 1) aplicada a compuestos orgánicos volátiles (COVs) de interés en medición remota usando espectroscopia IR-TF.

Un algoritmo para espectroscopia IR-TF pasiva en tiempo real es descrito para aplicaciones de medición medioambiental por Polak [15]. El algoritmo requiere de tres términos iniciales: el espectro de la pluma de contaminante, el espectro del fondo y el espectro de una fuente de alta emisividad a temperatura ambiente.

Toci y col. describen la medición de diversas trazas de contaminantes gaseosos usando un láser de diodo infrarrojo in situ [16]. Theriault y Bissonnette utilizan la espectroscopia IR-TF a nivel del suelo para detectar de forma remota parámetros de las nubes [17].

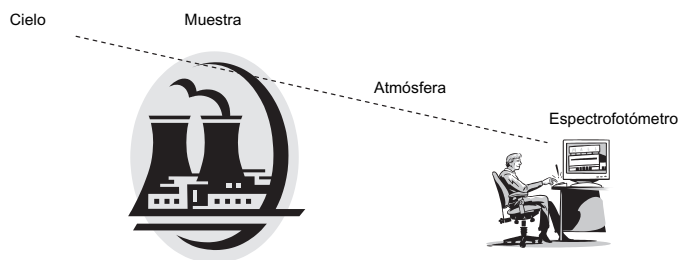


Fig. 1. Esquema simple para la detección remota de contaminantes

La medida de la situación espacial de las especies gaseosas en el medio ambiente interior y exterior es útil para dos propósitos: la monitorización de contaminantes y los estudios de trazas de gases. La monitorización de contaminantes para alertas de seguridad es importante en la higiene industrial. Los COVs del aire han llegado a ser un grave problema de salud debido a que toman parte en las reacciones fotoquímicas con NO_x para formar ozono que es también un contaminante atmosférico a elevada concentración y crucial en la formación de smog. Las principales fuentes de COVs son las industrias y las plantas de tratamiento de aguas residuales. Por lo tanto, un interés creciente en el monitorizado de los COVs ha surgido en los últimos años como nos muestra Malachowski [18].

Aunque se han desarrollado muchas técnicas instrumentales para el monitorizado ambiental, la técnica CA-IRTF es la más comúnmente usada para hacer mediciones de forma remota de la polución por compuestos orgánicos volátiles (Fig. 2). Ha llegado a ser la técnica usual para el monitorizado de los contaminantes atmosféricos.

La espectroscopia IRTF-CA tiene la ventaja potencial de proveer escaneados simultáneos de las longitudes de onda en la región infrarroja, lo que permite detectar una amplia varie-

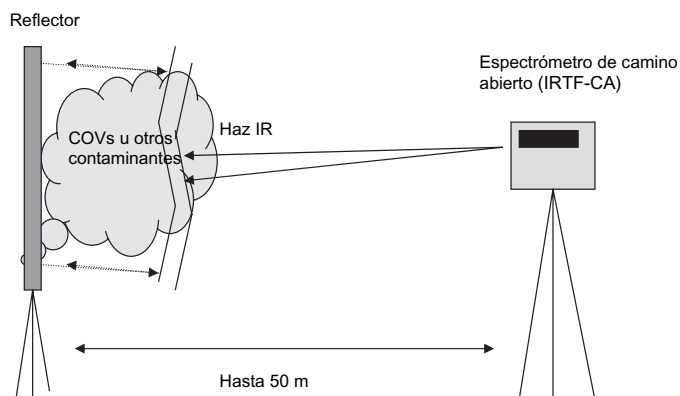


Fig. 2. Espectrofotómetro CA-IRTF.

dad de compuestos químicos con bajos límites de detección. El trabajo de Yan Li [19] se centra en el estudio del mapeo espacial de los perfiles de concentración de una simulada emisión industrial sobre un plano y estima donde será mayor la concentración (Fig. 3). Esto mismos autores realizan otro estudio sobre la espectroscopia IRTF-CA [20], esta vez combinada con una técnica de mapeo lineal. Esta técnica fue aplicada para monitorizar un COV concreto, el tolueno.

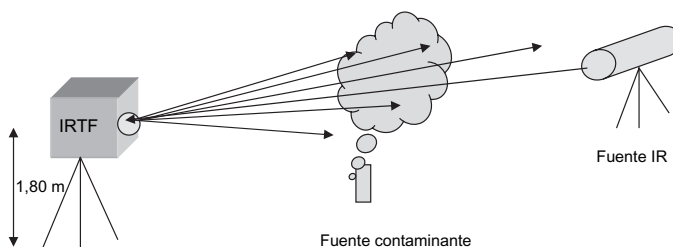


Fig. 3. Esquema del sistema propuesto por Yan Li y col. [19].

Hren y col. [21] utilizan la espectroscopia IRTF para monitorizar muestras de contaminantes atmosféricos del colector de residuos y de los gases de salida del tanque de sedimentación de la refinería Danube en Hungría. Se demuestran las capacidades potenciales de la espectroscopia FT-IR; metano, benceno, tolueno, xileno, éter metil-ter-butílico y otros seis hidrocarburos alifáticos han sido detectados como los componentes principales.

Phan y Auth [22] describen la aplicación de la espectroscopia IRTF de camino abierto para medidas de COVs en el aire. Es importante tener un sistema espectroscópico estable con alta sensibilidad que permita identificar y cuantificar los compuestos de interés. Este experimento se centra en medidas de emisiones de gases controladas sobre un campo de atletismo de la universidad de Kansas. La figura 4 muestra un diagrama general de la disposición del sistema.

Cantu y col. [23] presentan el diseño, la implementación y la aplicación de un espectrómetro IRTF para monitorizar los

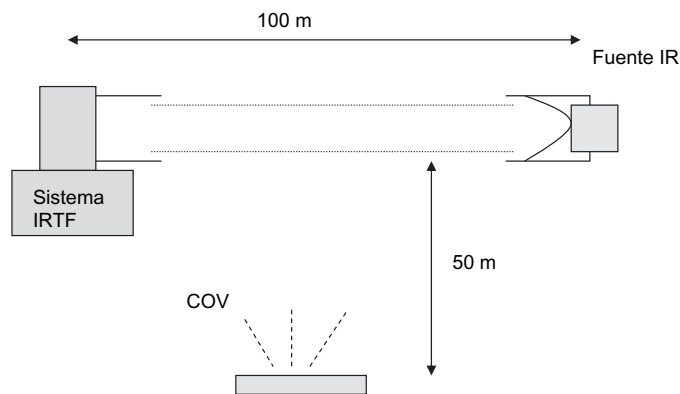


Fig. 4. Esquema general del sistema IRTF para la monitorización de aire.

COVs presentes en el aire. La detección puede ser simultánea y la cuantificación es del orden de ppb en continuo y casi a tiempo real.

En un reciente trabajo, Fu y col. [24] describen un nuevo instrumento portátil para la monitorización de contaminantes atmosféricos, llamado PARIS-IR (de las siglas en inglés Portable Atmospheric Research Interferometric Spectrometer for the Infrared). Este instrumento tiene una resolución relativamente alta con un diseño muy compacto. Un rastreador solar es usado para proporcionar radiación solar al espectrómetro, así las medidas de absorción puede ser llevadas a cabo desde el amanecer al anochecer. PARIS-IR se usa habitualmente para monitorizar las trazas de gases atmosféricos. De esos resultados de absorción solar, se obtienen las cantidades totales de constituyentes atmosféricos clave tales como ozono y otras especies involucradas en la química del ozono (NO , NO_2 y HCl y CFCs), junto con medidas de especies primarias troposféricas como CH_4 .

En un trabajo de los investigadores Bacsik y Minka [25], se investigaron siete contaminantes atmosféricos importantes por espectroscopia IRTF asistida por fotólisis. Esta técnica vuelve invisible el espectro del agua y el dióxido de carbono, que son dos de los principales problemas en la espectroscopia infrarroja de camino largo. Una célula, equipada con una lámpara UV, fue usada para oxidar el analito en la muestra de aire y el espectro grabado fue usado como un nuevo fondo para el espectro de la muestra original. El tiempo de irradiación óptimo de UV y las concentraciones correctas fueron determinados para esta técnica y comparados con otros métodos tradicionales. Las razones señal/ruido del llamado “espectro sombra” fueron mejores o al menos comparables a las razones señal/ruido de los espectros de absorción obtenidos usando como fondo el aire o una célula de referencia sustrayendo los espectros del agua y el dióxido de carbono obtenidos de una librería espectral. Los límites de detección para los compuestos orgánicos volátiles investigados han sido mejorados con el uso de esta nueva técnica al poderse obtener rápidamente el fondo apropiado del espectro. Las limitaciones del método

son que no puede ser aplicado para compuestos no reactivos a la radiación UV, como el metano y que los límites de detección puede ser empeorados apreciablemente debido a bandas de ozono en el “espectro sombra” superpuestos con algunos compuestos investigados.

Es necesario medir simultáneamente partículas y contaminantes para evaluar la calidad del aire correctamente. La mayoría de los instrumentos de monitorización de la calidad del aire o miden contaminantes gaseosos o miden contaminantes en forma de partículas, pero no ambos. Una técnica capaz de monitorizar ambos al mismo tiempo es la espectroscopia IRTF-CA. Wu y col. [26] describen la viabilidad de esta técnica para medir ambos tipos de contaminantes (Figura 5).

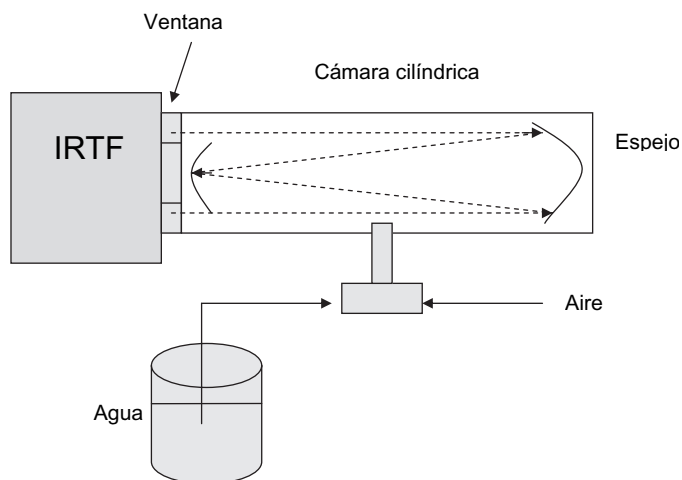


Fig. 5. Esquema de la disposición instrumental del experimento.

Los espectrómetros de FT-IR son usados por Watson y col. [27] para el análisis ambiental. En este caso lo novedoso es que la instrumentación fue llevada en globos. Estos instrumentos fueron configurados para incluir infrarrojo medio y lejano. Además de espectrómetros multiespectrales de producción de imágenes fueron incluidos otros sensores. La instrumentación fue alimentada con un generador portátil que estaba en la misma cesta del globo.

Aplicaciones de la espectroscopia IRM en el control de la contaminación del agua

La contaminación del agua puede proceder de fuentes naturales o de actividades humanas. En la actualidad la más importante, sin duda, es la provocada por el hombre. El desarrollo y la industrialización suponen un mayor uso de agua, una gran generación de residuos muchos de los cuales van a parar al agua y el uso de medios de transporte fluviales y marítimos que, en muchas ocasiones, son causa de contaminación de las aguas.

En cuanto a la contaminación por herbicidas en agua de río existe un trabajo realizado por Somsen y col. [28] que utiliza la espectroscopia IR-TF combinada con cromatografía líquida en columna para monitorizar la existencia de dicha contaminación. Se tomaron muestras de 50 a 100 mL de agua de río obteniéndose unos límites de detección de contaminantes de 1 a 2 microgramos por litro.

Druy y col. [29] presentan varias aplicaciones de monitorizado de residuos químicos peligrosos en aguas residuales usando mediciones con fibra óptica y espectroscopia IR-TF.

Song y col. [30] describen la detección rápida de la demanda química de oxígeno en aguas residuales con un método basado en la espectroscopia IRM. La demanda química de oxígeno (DQO) es un importante índice en la evaluación del grado de contaminación de las aguas residuales. Los métodos tradicionales no pueden satisfacer la demanda de detección de este índice en las aguas residuales por su alto coste, tiempo prolongado y contaminación de la muestra. En esta investigación se midieron un total de 18 muestras de aguas residuales con diferentes concentraciones empleando un instrumento portátil.

Michel y col. [31] muestran en otro trabajo el uso de la espectroscopia IRM en la monitorización de contaminantes usando cristales de un calcógeno (azufre, selenio, telurio), como fibra óptica. En este estudio se usa la fibra óptica basada en cristal de calcógeno como sensor para la determinación de contaminantes volátiles orgánicos en aguas subterráneas. El sistema funciona siguiendo el principio de la espectroscopia de fibra de onda evanescente. Ha sido testado in situ a tiempo real y en condiciones reales (Fig. 6). Una comparación con los datos de los análisis químicos tradicionales muestra que las fibras ópticas permiten seguir la evolución de las tasas de contaminación en el agua frente al tiempo. Finalmente este trabajo abre la puerta a la posibilidad de instalar algunos instrumentos permanentes de comprobación en pozos para controlar la tasa de contaminación en las aguas subterráneas de los vertederos.

En otro orden de aplicaciones, El Hajjouji y col. [32] estudian con la técnica analítica de la espectroscopia IR-TF la biodegradación del alpechín. La espectroscopia IR-TF confirma

el incremento del grado de polimerización de la estructura en el alpechín durante el tratamiento de degradación. En las condiciones experimentales estudiadas, el alpechín parece mejorar la estabilidad de la materia orgánica por procesos de humidificación similares a los que ocurren en suelos.

Araña y col. [33] estudian el mecanismo de degradación de aguas residuales con altas concentraciones de fenol procedentes de la industria y centros de investigación, utilizando la espectroscopia IR-TF.

Sobre el tratamiento de las aguas residuales en depuradoras cabe destacar el estudio de Dignac y col. [34]. A pesar de su importancia, se sabe relativamente poco del destino de la materia orgánica en las plantas depuradoras. Monitorizar los cambios químicos de la materia orgánica durante el tratamiento de lodos activos puede mejorar nuestro conocimiento de los procesos involucrados en la eliminación biológica de la materia orgánica. Para ello se utilizó espectroscopia IR-TF junto con RMN (Resonancia magnética nuclear).

Aplicaciones de la espectroscopia IRM en el control de suelos contaminados

La cuestión de los suelos contaminados puede considerarse en la actualidad como uno de los mayores problemas-retos que nos podemos encontrar desde el punto de vista medio ambiental.

Las principales causas por las que los suelos contaminados no han tenido la misma atención que el agua o la atmósfera son:

- Por la propia complejidad del medio.
- Por su efecto sumidero.
- Por la dificultad para determinar e investigar su estado.
- Por la tecnología utilizada para la recuperación.
- Por los altos costes económicos que conlleva su recuperación
- El impacto que sus alteraciones genera sobre el ecosistema suele ser menos notorio y más difícil de valorar.

Los procesos derivados de su contaminación pueden producirse a velocidades muy pequeñas, lo que dificulta su apreciación y valoración.

El origen de su contaminación suele ser de carácter discontinuo: accidentes, transporte de sustancias peligrosas, focos antiguos, depósitos y conducciones (fugas), contaminaciones involuntarias, vertederos, insecticidas y fertilizantes.

En el suelo se desarrollan la mayoría de las funciones de la vida del hombre y de un gran número de seres vivos. Constituye la capa alta de la corteza terrestre, proporciona la disponibilidad, circulación e interacción (mantenimiento natural) de los elementos esenciales para la vida: carbono, nitrógeno, azufre, fósforo y agua, este último como elemento de transporte. Es por ello que su contaminación debe ser tomada en consideración y tomar medidas para descontaminar los suelos que ya están dañados.

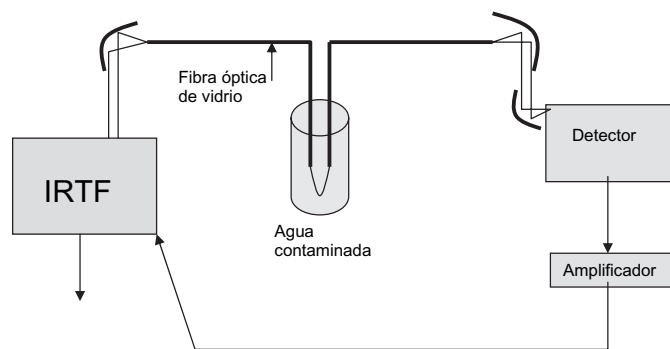


Fig. 6. Instalación para la medición de contaminantes en aguas subterráneas.

Minnich y Scotto [35] describen el uso de la espectroscopia IRTF CA para monitorizar la calidad del aire ambiental en instalaciones industriales afectadas por suelos contaminados. La migración de los contaminantes desde las aguas subterráneas al aire interior es de gran importancia. Así, la contaminación de los suelos tiene afección posterior en otros medios como el interior de instalaciones, lo cual es muy peligroso. El método corriente para determinar si hay contaminación interior es tomar muestras y analizarlas en el laboratorio lo cual conlleva un cierto tiempo. Con una configuración mono-estática, el sistema IRTF CA puede monitorizar continuamente las 24 h del día. Así es posible comprobar las fluctuaciones de las concentraciones de los contaminantes.

Blake y Gassman [36] muestran el uso de un espectrómetro IRTF y un accesorio de reflexión especular para obtener el espectro de reflexión de varios compuestos químicos (como fosfato de trimetilo, nitrato de amonio, etc) de un suelo arcilloso.

Beech [37] demuestra como la espectroscopia infrarroja puede determinar de manera rápida las características de un suelo. El espectro IRM obtenido del estudio del suelo está determinado por la composición del mismo, así los picos determinados pueden ser asignados a materia orgánica, minerales como el cuarzo y la caolinita, carbonatos y óxidos de hierro y aluminio, etc. Una vez que el equipo está calibrado (usando muestras de composición conocida), las composiciones de otros suelos pueden ser predichas usando el software apropiado (mínimos cuadrados parciales).

Adams y Bennett [38] describen el uso de la espectroscopia IRTE reflectante para la determinación rápida de la contaminación de los suelos (Fig. 7).

Las especies más persistentes de cianuro en los suelos son los complejos de Fe-CN. Su origen son vertidos de desechos de purificadores de gas como el $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ y deposiciones de lodos de altos hornos como $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. El uso de la espectroscopia IRTF para determinarlos está ampliamente estudiada [39-41]. Rennert y col. [42] estudian 35 muestras contaminadas de suelo de diversos puntos de Europa con espectroscopia IRTF.

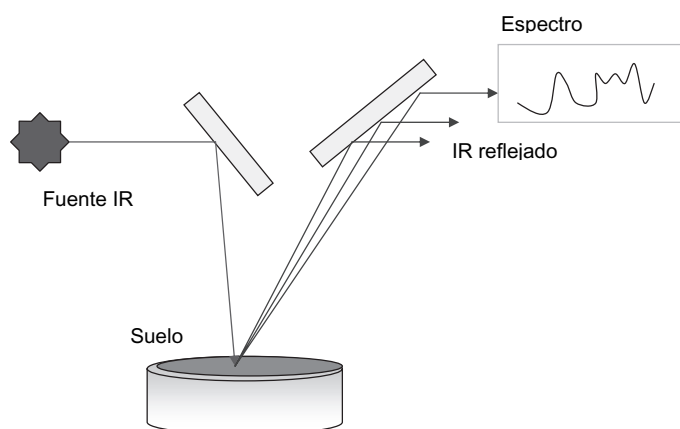


Fig. 7. Esquema de IRTF de reflectancia.

En general, la espectroscopia IRTF ha sido contrastada como una herramienta eficaz para diferenciar compuestos de Fe-CN en suelos. La técnica es útil para estimar daños medioambientales potenciales inducidos por los compuestos de Fe-CN.

Foresti [43] describe un nuevo método analítico para la determinación a bajos niveles de concentración de fibras libres de crisotil (mineral de la familia de los silicatos). Para ello utiliza difracción de rayos X y espectroscopia IRTF. El procedimiento puede ser aplicado satisfactoriamente a diferentes suelos después de eliminar, por un tratamiento térmico, la matriz de los componentes que pueden interferir. Este método cumple los requerimientos de las instituciones públicas y las compañías privadas para una apropiada determinación cuantitativa de fibras libres de crisotil en suelos contaminados.

Aplicaciones de IRM en la alimentación

Las aplicaciones de la espectroscopia del infrarrojo medio en la alimentación y en las bebidas son bastante amplias por lo que a continuación se mostrarán algunas de ellas a modo de ejemplo. Duarte y col. [44] aplican la espectroscopia IRTF para el control de calidad de 50 tipos de cervezas. De este modo se puede identificar los parámetros espectrales que pueden proporcionar información sobre los factores que afectan a la calidad de la producción de las cervezas.

Lachenmeier [45] describe el uso de la espectroscopia IRTF en combinación con el análisis multivariante de datos para el control de calidad y la evaluación de autenticidad de diversas bebidas alcohólicas y cervezas, en controles alimentarios oficiales. Sólo 2 minutos son necesarios para la medida en IRTF. Para las bebidas alcohólicas ni siquiera es necesaria una preparación de la muestra, para las bebidas con CO_2 como la cerveza es necesario quitar el gas primero. Los resultados obtenidos sugieren que la espectroscopia IRTF es una técnica útil en el control de bebidas alcohólicas, ya que es posible realizar simultáneamente la determinación cuantitativa de componentes esenciales.

Bauer y col. [46] presentan un amplio estudio sobre la técnica IRTF y su uso en los análisis de vinos y uvas. En este estudio se presentan 56 referencias sobre el tema. La técnica IRTF es muy usada en el control alimentario aunque su introducción en el mundo vinícola ha sido más lento y ha estado limitado a las grandes compañías de vinos. El instrumento más utilizado es WineScan FT 120 que ha supuesto un gran avance para el desarrollo de la técnica en este campo. El instrumento contiene un detector piroeléctrico de sulfato de triglicina y un software de regresión de mínimos cuadrados parciales diseñado específicamente para la medición de uvas y vinos.

En otro estudio sobre los vinos, Soriano y col. [47] explican el uso de la espectroscopia IRTF para determinar la presencia de antocianinas (responsables del color) en los vinos. En este estudio también se usó el WineScan FT 120 como instrumento de análisis.

Tarantilis y col. [48] muestran el uso de la espectroscopia IRTF para caracterizar las uvas de los distintos vinos griegos. Patz y col. [49] también describen el uso de la espectroscopia infrarroja de la transformada de Fourier para análisis de calidad del vino. Janik y col. [50], en un congreso celebrado en Australia, describen el uso de la espectroscopia del infrarrojo medio junto con la reflexión total atenuada para el análisis de los componentes de las uvas. Sobre la utilidad de la espectroscopia IRTF para la clasificación y caracterización de vinos, brandís y otras bebidas alcohólicas, existe un estudio de Palma y col. [51]. Edlmann y col. [52] describen el uso de la espectroscopia en el infrarrojo medio para la medida de extractos fenólicos en vinos.

Hewavitharama y van Brakel [53] describen un método de espectroscopia IRTF para la determinación de la caseína de la leche. El espectro de IRTF fue realizado para las muestras de leche homogeneizada mantenidas a una temperatura de 40 °C. Los parámetros de obtención de datos, así como la resolución y los tipos de espectros de fondo, fueron estudiados para lograr las condiciones óptimas. Dos métodos quimiométricos, mínimos cuadrados parciales y regresión en componentes principales se usaron para el procesamiento de datos. Los mejores resultados se obtuvieron usando una resolución de 4 cm⁻¹ con calibración sobre las regiones del espectro 3000-2800, 1600-1500 y 1300-1000 cm⁻¹.

Un estudio quimiométrico sobre la predicción de los principales aspectos nutricionales de la leche ha sido llevado a cabo por Iñón [54], usando la espectroscopia IRTF junto con la reflectancia total atenuada (RTA). Se hicieron medidas de todas las muestras de leche disponibles en el mercado, entera, semidesnatada, desnatada, con calcio y vitaminas o modificadas con la alteración de lípidos o la composición de grasas.

Pappas y col. [55] presentan un estudio sobre la diferenciación de leche de cabra y oveja por espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa con transformada de Fourier (RD IRTF). Cuarenta y nueve muestras de leche griega de cabra y 38 de oveja fueron analizadas. Los resultados mostraron que la técnica se revela útil para la diferenciación de los dos tipos de leche.

Woodcock y col. [56] presentan un estudio sobre el uso de la espectroscopia en el infrarrojo medio en el control de autenticidad y calidad de los quesos. En este estudio se revisan las recientes investigaciones y se comparan las bases de los diseños experimentales, además se comparan los distintos métodos quimiométricos empleados en los procesos de control de calidad en la manufactura de los quesos. Martín del Campo y col. [57] describen la aplicación de la espectroscopia en el infrarrojo medio para la caracterización de las diferentes etapas de maduración del queso camembert.

Lucía y col. [58] informan sobre el uso de la espectroscopia IRTF en el estudio de la actividad proteolítica del hongo *Yarrowia lipolytica* en los procesos de maduración del queso.

Subramanian y col. [59] presentan la espectroscopia IRTF como un método para clasificar los quesos cheddar en función de su sabor.

Romdhane y col. [60] describen el uso de la espectroscopia IRTF como un método para determinar el origen geográ-

fico de los quesos suizos Gruyère y L'Etivaz. En el estudio se detalla el uso de la técnica para diferenciar las diferentes altitudes donde pueden ser elaborados los quesos. En otro estudio, estos mismos autores [61] hacen uso de la espectroscopia en el infrarrojo medio para la determinación de algunos parámetros químicos (el nitrógeno total, el nitrógeno soluble en agua y el nitrógeno no procedente de proteína) de los quesos emmental europeos.

Una presentación de los usos de la espectroscopia IRTF con RTA para control de procesos en la industria del azúcar es realizada por Veronique y Gilles [62]. La espectroscopia IRTF fue investigada por Bellon- Maurel y col. [63] para monitorizar en-línea la concentración de glucosa, maltosa, maltotriosa y maltodextrina en mezclas de almidón. Las medidas fueron hechas usando un espectrómetro convencional IRTF con RTA. Las calibraciones fueron llevadas a cabo usando mínimos cuadrados parciales con un set de calibración de 30 mezclas.

Bertelli y col. [64] presentan un estudio para la clasificación de mieles italianas. La espectroscopia RD IRTF y análisis estadísticos multivariante fueron usados para la identificación y clasificación de mieles de diferentes fuentes florales. Las 82 muestras de miel (castaño, romero, tomillo, de mil flores) fueron escaneadas por RD IRTF en la región 4000-600 cm⁻¹ y también transformadas en primera y segunda derivadas.

La espectroscopia IRTF-RTA fue usada por Ruoff y col. [65] para determinar 20 diferentes componentes en la miel. Los valores de referencia de las 144 muestras de diferente origen botánico fueron determinados por métodos químicos y físicos. Se midieron contenidos de agua y de los diferentes azúcares presentes en la miel.

Etzold y Lichtenberg-Kraag [66] describen el empleo de la espectroscopia IRTF para determinar el origen de la miel. La espectroscopia de la transformada de Fourier ha sido establecida para analizar la mayoría de los parámetros físico-químicos de la miel. Adicionalmente esta técnica puede ser usada para la determinación del origen botánico de una muestra de miel por comparación del espectro infrarrojo medio.

Vardin y col. [67] usan la espectroscopia IRTF y técnicas quimiométricas para detectar la adulteración de concentrado de zumo de granada con concentrado de zumo de uva. Las principales diferencias entre los dos espectros ocurren en la región 1780-1685 cm⁻¹ que corresponde a la elongación del enlace doble carbono-oxígeno. Sobre la adulteración de zumos también es necesario destacar el trabajo de Holland y col. [68] que describe el uso de la espectroscopia IRTF junto con el uso de mínimos cuadrados parciales para determinar la adulteración del jarabe de fresa.

En un estudio de Galvis-Sánchez y col. [69] se hace uso de la espectroscopia IRTF - RTA para la detección de una toxina (ochratoxina A) en una variedad de uva pasa. La ochratoxina A es uno de los tóxicos más frecuentemente presentes en los alimentos y está considerado como cancerígeno, por lo que su control es importante. Duarte y col. [70] determinan la cantidad de azúcar en el zumo de mango para detectar el grado de maduración por medio de la espectroscopia IRTF.

El CO₂ contenido en muestras de agua fue medido usando un procedimiento analítico infrarrojo no dispersivo conectado con un auto-analizador de flujo segmentado de laboratorio [71]. La muestra se introduce en el analizador con un flujo de 0.4 ml/min. Una vez introducida, la muestra se mezcla con H₂O desionizada (0.8ml/min) y 0.5 M HCl (0.1 ml/min) y se envía a un separador de gas, con N₂ como gas portador a 800 ml/min. La fase gas es puesta en contacto con H₂SO₄ y después se pasa a través de una columna de perclorato magnésico antes del definitivo análisis infrarrojo. Las calibraciones fueron lineales desde 0 hasta 3 mM de CO₂. Esta técnica fue usada para analizar agua de manantiales y se pudo comprobar que era superior a los métodos usuales basados en medidas de alcalinidad total.

Manish y col. [72] describen el uso de un procedimiento rápido para medir la cafeína de refrescos con espectroscopia infrarroja. Los modelos de calibración de mínimos cuadrados parciales de la primera derivada fueron desarrollados usando la región del espectro entre 2800 y 3000 cm⁻¹. El modelo fue probado en bebidas con cafeína añadida como Coca Cola, Pepsi y Sprite.

Briandet y col. [73] muestran un estudio para diferenciar dos clases de cafés instantáneos por medio de la espectroscopia IRTF y métodos quimiométricos. En otro trabajo Downey y col. [74] usan la espectroscopia del infrarrojo medio para determinar varios cafés comerciales.

Wojciechowski y col. [75] describen el uso de la espectroscopia IRTF-RTA para el análisis cuantitativo de las vitaminas (B₁, B₂ y B₆) solubles en agua. Habitualmente se usa la técnica CLAR en el estudio de las vitaminas, pero IRTF-RTA se muestra como una técnica más rápida y sencilla de usar.

Sansal y col. [76] usan la espectroscopia IRTF para determinar el peróxido de hidrógeno en muestras de productos alimenticios. Un pico en el espectro se situó a 669.18 cm⁻¹, con una ventana de cloruro sódico y otro a 418.48 cm⁻¹ con una ventana de bromuro potásico. El H₂O₂ es de difícil detección debido a la compleja estructura del medio reactivo. La espectroscopia infrarroja puede ser una herramienta útil para este cometido.

Al-Jowder y col. [77] utilizan la espectroscopia del infrarrojo medio en la detección de la adulteración de carne cocinada.

Oberreuter y col. [78] usan la espectroscopia IRTF para monitorizar la población dinámica de microorganismos en muestras de productos alimenticios. La rutina de identificación y enumeración de gran número de bacterias en un complejo microbiótico es caro y consume mucho tiempo. En este estudio por vez primera se usa la espectroscopia IRTF para este cometido y la técnica se revela como útil y rápida.

Carbonaro y col. [79] describen la aplicación de la espectroscopia IRTF en el análisis de las semillas de legumbres para la fabricación de harina. La estructura secundaria de las proteínas de la legumbre (*Phaseolus vulgaris* y *Lens culinaris*) fue investigada por el estudio de la banda de absorción del infrarrojo en las semillas enteras y después del secado y los tratamientos térmicos en autoclave.

Szydtowska-Czerniak [80] determina fosfolípidos en aceites de semilla de colza en varias etapas del proceso tecnológico haciendo uso de la espectroscopia del infrarrojo medio y la regresión por mínimos cuadrados parciales. La principal ventaja del método propuesto es que puede ser aplicado de forma on-line en los procesos industriales.

Beullens y col. [81] proponen el uso de un dispositivo electrónico consistente en 27 potenciómetros junto con la espectroscopia IRTF-RTA para la detección rápida de azúcares y ácidos orgánicos en cuatro cultivos diferentes de tomates. El potencial en conjunto de ambas técnicas para predecir la composición química de una muestra ha sido evaluado usando modelos de mínimos cuadrados parciales.

La espectroscopia IRTF combinada con RTA líquido en células calentadas a 50 °C fue usada por Mossoba y col. [82] para determinar el contenido total de grasas *trans* de los aceites comestibles hidrogenados. El fondo de la banda infrarroja *trans* a 966 cm⁻¹ fue eliminado. La banda *trans* pudo ser entonces integrada entre 990 y 945 cm⁻¹. Los límites de detección y determinación fueron 0,2% y 1% respectivamente.

Un método rápido y automático de IRTF fue desarrollado por van der Voort y col. [83] para la determinación del contenido de *cis* y *trans* en grasas y aceites comestibles. Se describe además, un sistema de manejo de muestras para uso en medidas de rutina de control de calidad de grasas y aceites. Previo al análisis, las muestras fueron calentadas 5 °C por encima de la temperatura de operación del instrumento usando un microondas. Las muestras calientes fueron transferidas a la célula líquida de medida de IR. Seguidamente los espectros fueron medidos con una resolución de 4 cm⁻¹ para 128 escaneados por espectro. Luego la célula líquida fue vaciada y rellenada con la siguiente muestra de forma secuencial. Los espectros obtenidos fueron calibrados por mínimos cuadrados parciales.

Syhariza y col. [84] utilizan la espectroscopia IRTF para determinar la adulteración de pasteles con manteca de cerdo. Diferentes muestras de pasteles con cantidades desiguales de manteca de cerdo fueron analizadas. Man y col. [85] en un estudio parecido, muestran el uso de la espectroscopia IRTF para determinar la adulteración de chocolate y derivados con manteca de cerdo. El chocolate tiene normalmente en su formulación manteca de cacao, sin embargo, a veces es adulterado con manteca de cerdo. En este estudio se propone un método para poder diferenciar la adulteración.

Van de Voort y col. [86] establecen un método rápido de control de calidad por espectroscopia IRTF para determinar grasas y humedad en productos con alto contenido en grasas (como mayonesa y crema de cacahuete).

Dupuy y col. [87] clasifican aceites y grasas comestibles con la espectroscopia IRTF y análisis de componentes principales. Con este método se puede determinar el origen del aceite o grasa sin ningún conocimiento previo sobre él, con ninguna separación química.

Gurdeniz y col. [88], utilizan la espectroscopia del infrarrojo medio para clasificar aceites de oliva turcos con respecto a su tipo de cultivo, origen o año de recolección.

Bendini y col. [89] describen en un estudio preliminar el uso de la espectroscopia IRTF -RTA para controlar el origen geográfico y la calidad de los aceites de oliva vírgenes. Los espectros de 84 variedades de aceite de oliva virgen de ocho regiones italianas fueron recogidos y elaborados por análisis de componentes principales considerando la región de la huella dactilar.

En otro trabajo Bertran, y col. [90] usan la espectroscopia IRTF para determinar ácidos grasos libres del aceite de oliva.

Referencias

1. Workman, J.R.; Jerome, J. Review of Process and Non-invasive Near-Infrared and Infrared Spectroscopy: 1993-1999. *Applied Spectroscopy Reviews* **1999**, *34*, 1-89.
2. Levine, S. P.; Russwurm, G. M. Fourier-transform infrared optical remote sensing for monitoring airborne gas and vapor contaminants in the field. *TrAC, Trends Anal. Chem.* (Pers. Ed.), **1994**, *13*, 258-262.
3. Marshall, T. L.; Chaffin, C. T.; Hammaker, R. M.; Fateley, W. G. An introduction to open-path FT-IR. Atmospheric monitoring. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 224A-232A.
4. Bacsik, Z.; Mink, J.; Keresztury, G. FTIR Spectroscopy of the Atmosphere Part 2. Applications. *Applied Spectroscopy Reviews* **2005**, *40*, 327-390.
5. Francis, P.; Maciejewski, A.; Oppenheimer, C.; Chaffin, C.; Caltabiano, T. SO₂:HCl ratios in the plumes from Mt. Etna and Vulcano determined by Fourier transform spectroscopy. *Geophys. Res. Lett.* **1995**, *22*, 1717-1720.
6. Lindermeier, E. Evaluation of infrared spectra of aircraft exhaust with the FitFas software. *Ann. Geophys.* **1994**, *12*, 417-421.
7. Jacquot, O.; Herve, P. Determination of temperature fields in exhaust gases by infrared spectroscopy. *Proc. SPIE.* **1998**, *3493*, 71-78.
8. Haschberger, P. Remote measurement of trace gases from aircraft emissions using infrared spectroscopy," *Mitt.—Dtsch. Forschungssanst. Luft-Raumfahrt*, **1994** (94-06, Impact of Emissions from Aircraft and Spacecraft Upon the Atmosphere): 100-5.
9. Jack, M. D.; Nelson, D. R.; Stephens, R. D.; Walter, G. A.; Tacelli, Ch. B.; Santana, J. A. Optical IR sensing apparatus for remote analysis of vehicle exhaust gases. Santa Barbara Research Center; General Motors Corp. Canada Pat. Appl., CA 2131865 AA DATE: 11/03/95; CA 2131865 (09/12/94) *US 119788 (10/09/93); 33 pp.
10. Gibbs, D.P.; Betty, C.L.; Doloty, M.; Argents, V.K. Use of infrared and ultraviolet spectrometers to measure the effect of vehicle emission on urban air quality. *Proc. SPIE.* **1995**, *2365*: 84-93.
11. Stedman, D.H.; Bishop, G.A.; Peterson, J.E.; Hosick, T. Provo Pollution Prevention Program: A Pilot Study of the Cost-Effectiveness of an On-Road Vehicle Emissions Reduction Program. Final Report. University of Denver, Chemistry Department. **1993**
12. Davies, N. M.; Hilton, M.; Lettington, A. H. Vehicle exhaust gas monitoring by remote FT-IR spectroscopy. *Mikrochim. Acta, Suppl.* **1997**, *14* (Progress in Fourier Transform Spectroscopy): 551-553.
13. Schaefer, K.; Haus, R.; Heland, J. Remote sensing of emission sources by ground based Fourier-transform infrared spectrometry. *Transp. Transform. Pollut. Troposphere*, *Proc. EUROTRAC Symp.*, 3rd; Borrell, Patricia M. (Ed.), **1994**, 944-8.
14. Marshall, T. L.; Chaffin, C. T.; Makepeace, V. D.; Hoffman, R. M.; Hammaker, R. M.; Fateley, W. G.; Saarinen, P.; Kauppinen, J. Investigation of the effects of resolution on the performance of classical least squares (CLS) spectral interpretation programs when applied to volatile organic compounds (VOCs) of interest in remote sensing using open-air long-path Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry. *J. Mol. Struct.* **1994**, *324*, 19-28.
15. Polak, M. L.; Hall, J. L.; Herr, K. C. Passive Fourier-transform infrared spectroscopy of chemical plumes: an algorithm for quantitative interpretation and real-time background removal. *Appl. Opt.* **1995**, *34*, 5406-12.
16. Toci, G.; Mazzinghi, P.; Vannini, M. Airborne infrared diode laser spectrometer for in situ measurement of stratospheric trace gas concentration. *AIP Conf. Proc.* **1997**, *386* (Spectral Line Shapes Vol. 9), 437-438.
17. Theriault, J.-M.; Bissonnette, L.; Roy, G. Monitoring cloud parameters using a ground-based FT-IR system. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1997**, *3106* (Spectroscopic Atmospheric Monitoring Techniques): 7-16.
18. Malachowski, M.S.; Levine, S.P.; Herrin, G.; Spear, R.C.; Yost, M.; Yi, Z. Workplace and environmental air contaminant concentrations measured by open path Fourier transform infrared spectroscopy: a statistic process control technique to detect changes from normal operating conditions. *Air and Waste* **1994**, *44*, 673-682.
19. Li, Y.; Wang, J.; Huang, Z.; Zhou, X. Mapping Air Contaminant Concentrations Using Remote Sensing FTIR. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **2003**, *38*, 429-438.
20. Li, Y.; Xu, H.; Xue, R.; Wang, X.; Ren, Y.; Wang, L.; Wang, J. () Path Concentration Distribution of Toluene using Remote Sensing FTIR and One-Dimensional Reconstruction Method. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **2005**, *40*, 183-191.
21. Hren, B.; Katona, K.; Mink, J.; Kohán, J.; Gy, I. Long-path FTIR spectroscopic studies of air pollutants in the Danube refinery plant. *Analyst* **2000**, *125*, 1655-1659.
22. Phan, H.; Auth, J. Measurements of chemical emissions using FTIR spectroscopy. *American Laboratory News* **1999**
23. Cantu, A.; Pophal, C.; Hall, S.; Laush, C.T. A unique application of an extractive FTIR ambient air monitoring system for the simultaneous detection of multiple-ppb-level VOCs. *Appl. Phys. B* **1998**, *67*, 493-496.
24. Fu, D.; Walker, K. A.; Sung, K.; Boone, C. D.; Soucy, M.A.; Bernath, P. F. The portable atmospheric research interferometric spectrometer for the infrared, PARIS-IR. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **2007**, *103*, 362-370.
25. Bacsik, Z.; Mink, J. Photolysis-assisted, long-path FT-IR detection of air pollutants in the presence of water and carbon dioxide. *Talanta* **2007**, *71*, 149-154.
26. Wu, Ch.-F.; Chen, Y.-L.; Chen, Ch.-Ch.; Yang, T.-T.; Chang, P.-E. Applying open-path Fourier transform infrared spectroscopy for measuring aerosols. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **2007**, *42*, 1131-1140.
27. Watson, S. M.; Kroutil, R.T.; Traynor, C. A.; Edgerton, E. S.; Bowser, J. J.; Zweidinger, R. S.; Olson, R. N.; Dalley, R. P.; Bone, W. J.; Price, R. Remote-Sensing and In-Situ Atmospheric Chemistry Studies with the Use of a Manned Hot Air Balloon Platform. *Analytical chemistry and technology* (**1996**).
28. Somsen, G. W.; Jagt, I.; Gooijer, C.; Velthorst, N. H.; Brinkman, U. A. T.; Visser, T. Identification of herbicides in river water using on-line trace enrichment combined with column liquid chromatography-Fourier-transform infrared spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1996**, *756*, 145-157.
29. Druy, M. A.; Glatkowski, P. J.; Bolduc, R.; Stevenson, W. A.; Thomas, T. C. Applications of remote fiber optic spectroscopy using infrared fibers and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy to environmental monitoring. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1994**, *2293* (Chemical, Biochemical, and Environmental Fiber Sensors VI): 23-31.

30. Song, H.; Cen, H.; Ying, X.; Bao, Y.; Huang, M.; He, Y. Approach to rapid detection of chemical oxygen demand in livestock wastewater based on spectroscopy technology' *Nongye Gongcheng Xuebao/Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering* **2006**, 22, 148-151.
31. Michel, K.; Bureau, B.; Boussard-Plédel, C.; Jouan, T.; Adam, J. L.; Staubmann, K.; Baumann, T. Monitoring of pollutant in waste water by infrared spectroscopy using chalcogenide glass optical fibers. *Sensors and Actuators B* **2004**, 101, 252-259.
32. El Hajjoui, H.; Fakharedine, N.; Ait Baddi, G.; Winterton, P.; Bailly, J. R.; Revel, J. C.; HaWdi, M. Treatment of olive mill waste-water by aerobic biodegradation: An analytical study using gel permeation chromatography, ultraviolet-visible and Fourier transform infrared spectroscopy. *Bioresource Technology* **2007**, 98, 3513-3520.
33. Araña, J.; Tello-Rendón, E.; Doña-Rodríguez, J. M.; Valdés do Campo, C.; Herrera-Melidán, J. A.; González-Díaz, O.; Pérez-Peña, J. Highly concentrated phenolic wastewater treatment by heterogeneous and homogeneous photocatalysis: mechanism study by FTIR-ATR. *Water Science and Technology* **2001**, 44, 229-236.
34. Dignac, M.-F.; Ginestet, P.; Bruchet, A.; Audic, J.-M.; Derenne, S.; Largeau, C.; Changes in the organic composition of wastewater during biological treatment as studied by NMR and IR spectroscopies. *Water Science and Technology* **2001**, 43, 51-58.
35. Minnich, T.R.; Scotto, R. L.. Use of open-path FTIR spectroscopy to address air monitoring needs during site remediations. *Remediation* **1999**, 9, 79-92.
36. Blake, T.A.; Gassman, P.L. Detection of soil surface contaminants by infrared reflection spectroscopy'. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* **2001**, 4577, 239-261.
37. Beech, A. *Analytical Services*, CSIRO Land and Water. Rapid Soil Analysis Service.
38. Adams, J. W.; Bennett, H. H. Using reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) for rapid analysis of contaminated soils. *Contam. Soils* **1996**, 1, 241-252.
39. Jannusch, B.; Mansfeldt, T.; Specovius, J. Characterization of cyanides in soils and industrial wastes by Fourier transform infrared spectroscopy. *Z. Umweltchem. Okotox.* **2002**, 14, 90-95.
40. Proffit, D. Speciation et Evolution des Composés Cyanures Contenus dans des Résidus Industriels Issus de la Pyrolyse de la Houille. Ph.D. Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France. **2002**.
41. Rennert, T.; Mansfeldt, T. Release of trace metals, sulfate, and complexed cyanide from soils contaminated with gas-purifier wastes: A microcosm study. *Environ. Pollut.* **2006**, 139, 86-94.
42. Rennert, T.; Kaufhold, S.; Timman, S. Identification of Iron-Cyanide complexes in Contaminated Soils and Wastes by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 5266-5270.
43. Foresti, E.; Gazzano, M.; Gualtieri, A. F.; Lesci, I. G.; Lunelli, B.; Pecchini, G.; Renna, E.; Roveri, N. Determination of low levels of free fibres of chrysotile in contaminated soils by X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Anal Bioanal Chem.* **2003**, 376, 653-658.
44. Duarte, I. F.; Barros, A.; Almeida, C.; Spraul, M.; Gil, A. M. Multivariate Analysis of NMR and FTIR Data as a Potential Tool for the Quality Control of Beer. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, 52, 1031-1038.
45. Lachenmeier, D. W. Rapid quality control of spirit drinks and beer using multivariate data analysis of Fourier transform infrared spectra. *Food Chemistry* **2007**, 101, 825-832.
46. Bauer, R.; Nieuwoudt, H.; Bauer, F. F.; Kossmann, J.; Koch, K. R.; Esbensen, K. H. FTIR Spectroscopy for Grape and Wine Analysis. **2008**. American Chemical Society.
47. Soriano, A.; Pérez-Juan, P.M.; Vicario, A.; González, J.M.; Pérez-Coello, M.S. Determination of anthocyanins in red wine using a newly developed method based on Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry* **2007**, 104, 1295-1303.
48. Tarantilis, P. A.; Troianou, V. E.; Pappas, C.S.; Kotseridis, Y. S.; Polissiou, M. G. Differentiation of Greek red wines on the basis of grape variety using attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry* **2008**.
49. Patz, C. D.; Blicke, A.; Ristow, R.; Dietrich, H. Application of FT-MIR spectrometry in wine analysis. *Analytica Chemical Acta* **2004**, 513, 81-89.
50. Janik, L. J. The Potential of Attenuated Total Reflectance Mid-Infrared Spectroscopy for Grape Compositional Analysis. In Proceedings of the 12th Australian Wine Industry Technical Conference, Melbourne, Australia, July 24-29, 2004; Blair, R., Williams, P., Pretorius, S., Eds.; *Australian Wine Industry Technical Conference*, Inc. Adelaide, Australia, **2005**, 342-343.
51. Palma, M.; Barroso, C. G. Application of FT-IR spectroscopy to the characterisation and classification of wines, brandies and other distilled drinks. *Talanta* **2001**, 58, 265-271.
52. Edelmann, A.; Diewok, J.; Schuster, K. C.; Lendl, B. Rapid method of discrimination of red wine cultivars based on midinfrared spectroscopy of phenolic wine extracts. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, 49, 1139-1145.
53. Hewavitharana, A. K.; van Brakel, B. Fourier transform infrared spectrometric method for the rapid determination of casein in raw milk. *Analyst* **1997**, 122: 701-704.
54. Iñón, F. A.; Garrigues, S.; de la Guardia, M. Nutritional parameters of commercially available milk samples by FTIR and chemometric techniques. *Analytica Chimica Acta* **2004**, 513, 401-412.
55. Pappas, C. S.; Tarantilis, P.A.; Moschopoulou, E.; Moatsou, G.; Kandarakis, I.; Polissiou, M. G. Identification and differentiation of goat and sheep milk based on diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) using cluster analysis. *Food Chemistry* **2008**, 106, 1271-1277.
56. Woodcock, T.; Fagan, C. C.; O'Donnell, C. P.; Downey, G. Application of Near and Mid-Infrared Spectroscopy to Determine Cheese Quality and Authenticity. *Food Bioprocess Technol.* **2008**, 1, 117-129.
57. Martín del Campo, S. T.; Picque, D.; Cosío-Ramírez, R.; Corrieu, G. Middle infrared spectroscopy characterization of ripening stages of Camembert-type cheeses. *International Dairy Journal* **2007**, 17, 835-845.
58. Lucia, V.; Daniela, B.; Rosalba, L. Use of Fourier transform infrared spectroscopy to evaluate the proteolytic activity of *Yarrowia lipolytica* and its contribution to cheese ripening. *International Journal of Food Microbiology* **2001**, 69, 113-123.
59. Subramanian, A.; Harper, J. W.; Rodriguez-Saona, L. E. Classification of cheddar cheese based on flavor quality using Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Dairy Science* **2007**, 90 (Suppl 1), 114.
60. Karoui, R.; Mazerolles, G.; Bosset, J.-O.; De Baerdemaeker, J.; Dufour, E. Utilisation of mid-infrared spectroscopy for determination of the geographic origin of Gruyère PDO and L'Etivaz PDO Swiss cheeses. *Food Chemistry* **2001**, 105, 847-854.
61. Karoui, R.; Mounem Mouazen, A.; Dufour, E.; Pillonel, L.; Picque, D.; De Baerdemaeker J.; Bosset, J.-O. Application of the MIR for the determination of some chemical parameters in European Emmental cheeses produced during summer. *Eur. Food Res. Technol.* **2006**, 222, 165-170.
62. Bellon-Maurel, V.; Trystram, G. Process control in sugar industry by FT-IR spectrometer coupled with an ATR accessory. *Dev. Food Sci.* **1994**, 36, 11-18.
63. Bellon-Maurel, V.; Vallat, C.; Goffinet, D., Quantitative analysis of individual sugars during starch hydrolysis by FT-IR-ATR Spectrometry. Part I: multivariate calibration study-repeatability and reproducibility. *Appl. Spectrosc.* **1995**, 49, 556-562.
64. Bertelli, D.; Plessi, M.; Sabatini, A. G.; Lolli, M.; Grillenzoni, F. Classification of Italian honeys by mid-infrared diffuse reflectance

- tance spectroscopy (DRIFTS). *Food Chemistry* **2007**, *101*, 1565-1570.
65. Ruoff, K.; Iglesias, M. T.; Luginbuhl, W.; Bosset, J.-O.; Bogdanov, S.; Amadó, R. Quantitative analysis of physical and chemical measurands in honey by mid-infrared spectrometry. *Eur. Food Res. Technol.* **2006**, *223*, 22-29.
66. Etzold, E.; Lichtenberg-Kraag, B. Determination of the botanical origin of honey by Fourier-transformed infrared spectroscopy: an approach for routine analysis. *Eur. Food Res. Technol.* **2008**, *227*, 579-586.
67. Vardin, H.; Tay, A.; Ozen, B.; Mauer, L. Authentication of pomegranate juice concentrate using FTIR spectroscopy and chemometrics. *Food Chemistry* **2008**, *108*, 742-748.
68. Holland, J. K.; Kemsley, E. K.; Wilson, R. H. Use of Fourier transform infrared spectroscopy and partial least squares regression for the detection of adulteration of strawberry purees. *J. Sci. Food Agric.* **1998**, *76*, 263-269.
69. Galvis-Sánchez, A. C.; Barros, A.; Delgadillo, I. FTIR-ATR infrared spectroscopy for the detection of ochratoxin A in dried vine fruit. *Food Additives & Contaminants* **2007**, *24*, 1299-1305.
70. Duarte, I. F.; Barros, A.; Delgadillo, I.; Almeida, C.; Gil, A. M. Application of FTIR spectroscopy for the quantification of sugars in mango juice as a function of ripening. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 3104-3111.
71. Abdullah, M. I.; Eek, E., Automatic method for the determination of total carbon dioxide in natural waters. *Water Res.* **1995**, *29*, 1231-1234.
72. Paradkar, M.; Irudayaraj, J. Rapid determination of caffeine content in soft drinks using FTIR-ATR spectroscopy. *Food Chemistry* **2002**, *78*, 261-266.
73. Briandet, R.; Kemsley, E. K.; Wilson, R. H. Discrimination of Arabica and Robusta in instant coffee by Fourier transform infrared spectroscopy and chemometrics. *J. Agric. Food Chem.* **1996**, *44*, 170-174.
74. Downey, G.; Briandet, R.; Wilson, R. H.; Kemsley, E. K. Near and Mid-infrared spectroscopies in food authentication: coffee varietal identification. *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 4357-4361.
75. Wojciechowski, N.; Depu, C. D.; Ta, O. J.; Huvenne, P.; Legrand, P. Quantitative analysis of ATR-FTIR water-soluble vitamins by spectroscopy. *Food Chemistry* **1998**, *63*, 133-140.
76. Sansal, U.; Somer, G. Detection of H₂O₂ in food samples by FTIR. *Food Chemistry* **1999**, *65*, 259-261.
77. Al-Jowder, O.; Kemsley, E. K.; Wilson, R. H. Detection of adulteration in cooked meat products by mid-infrared spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 1325-1329.
78. Oberreuter, H.; Brodbeck, A.; von Stetten, S.; Goerges, S.; Scherer, S. Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy is a promising tool for monitoring the population dynamics of microorganisms in food stuff. *Eur. Food Res. Technol.* **2003**, *216*, 434-439.
79. Carbonaro, M.; Maselli, P.; Dore, P.; Nucara, A. Application of Fourier transform infrared spectroscopy to legume seed flour analysis. *Food Chemistry* **2008**, *108*, 361-368.
80. Szydłowska-Czerniak, A. MIR spectroscopy and partial least-squares regression for determination of phospholipids in rapeseed oils at various stages of technological process. *Food Chemistry* **2007**, *105*, 1179-1187.
81. Beullens, K.; Kirsanov, D.; Irudayaraj, J.; Rudnitskaya, A.; Legin, A.; Nicolai, B. M.; Lammertyna, J. The electronic tongue and ATR-FTIR for rapid detection of sugars and acids in tomatoes. *Sensors and Actuators B* **2006**, *116*, 107-115.
82. Mossoba, M. M.; Yurawecz, M. P.; McDonald, R. E. Rapid determination of the total trans-content of neat hydrogenated oils by attenuated total reflection spectroscopy. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1996**, *73*, 1003-1009.
83. van de Voort, F. R.; Ismail, A. A.; Sedman, J. A rapid, automated method for the determination of cis and trans content of fats and oils by Fourier-transform infrared spectroscopy. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72*, 873-880.
84. Syahariza, Z. A.; Che Man, Y. B.; Selamat, J.; Bakar, J. Detection of lard adulteration in cake formulation by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Food Chemistry* **2005**, *92*, 365-371.
85. Che Man, Y.B.; Syahariza, Z.A.; Mirghani, M.E.S.; Jinap, S.; Bakar, J. Analysis of potential lard adulteration in chocolate and chocolate products using Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry* **2005**, *90*, 815-819.
86. van de Voort, F. R.; Sedman, J.; Ismail, A. A.; A rapid FTIR quality-control method for determining fat and moisture in high-fat products. *Food Chemistry* **1993**, *48*, 213-221.
87. Dupuy, N.; Duponchel, L.; Huvenne, J. P.; Sombret, J.; Legrand, P. Classification of edible fats and oils by principal component analysis of Fourier transform infrared spectra. *Food Chemistry* **1996**, *51*, 245-251.
88. Gurdeniz, G.; Ozen, B.; Tokatli, F. Classification of Turkish olive oils with respect to cultivar, geographic origin and harvest year, using fatty acid profile and mid-IR spectroscopy. *Eur. Food Res. Technol.* **2008**, *227*, 1275-1281.
89. Bendini, A.; Cerretani, L.; Di Virgilio, F.; Belloni, P.; Bonoli-Carbognin, M.; Lercker, G. Preliminary evaluation of the application of the FTIR spectroscopy to control the geographic origin and quality of virgin olive oils. *Journal of Food Quality* **2007**, *30*, 424-437.
90. Bertran, E.; Blanco, M.; Coello, J.; Iturriaga, H.; Maspoch, S.; Montoliu, I. Determination of olive oil free fatty acid by Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, *76*, 611-616.