

Interpretação das características espectrais de emissividade de minerais e plantas no infravermelho termal (2,5 a 14 μ m) por comparação com refletância total atenuada.

Beatriz Ribeiro da Luz¹

¹U. S. Geological Survey –USGS
Mail Stop 954
12201 Sunrise Valley Drive
Reston, VA, 20192, EUA
bribeirodaluz@usgs.gov

Abstract. This work interprets spectra measured with directional hemispherical reflectance (DHR) using attenuated total reflectance (ATR) to observe what kind of information from transmission spectra can be retained in emissivity spectra. A small amount of a component in a sample, as a thin layer of a mineral with small particle size exhibits emissivity features similar to transmission features; but, when the mineral is in a relatively thick layer, or when has greater particle size the spectral features appear with contrary sign or contrary and shifted in relation to the transmission spectrum. These features can be observed in minerals as for example calcite and opal hyalite, as much as in plants, and are diagnostic of the chemistry and structure of the surface. For example: young leaves show features of a thin layer of cellulose; trichome rich leaves show features of a thick layer of cellulose. Scattering effects features can be interpreted with ATR, but their detection and discrimination by remote sensing is a challenge still to be solved with the new hyperspectral sensors in the TIR.

Palavras chave: Mineral spectra, plant spectra, thermal infrared, FTIR spectroscopy, ATR, DHR. Espectros de minerais, espectros de plantas, infravermelho termal, espectroscopia FTIR, ATR, DHR.

1. Introdução

O desenvolvimento recente na qualidade espectral e espacial de sensores no infravermelho termal (TIR) sobre plataformas de avião ou helicóptero como SEBASS (Cudahy et al., 2000, Kirkland et al., 2002, Vaughn et al., 2003), HYMAP e AHI (Vaughn et al., 2005) traz perspectivas promissoras para a detecção e discriminação das características espectrais de emissividade tanto de minerais quanto de plantas.

Espectros de emissividade (ϵ) podem ser calculados com medidas de refletância direcional hemisférica (DHR) feitas no laboratório usando a Lei de Kirchhoff ($\epsilon = 1 - DHR$). DHR é uma medida feita quando a superfície a ser medida é diretamente irradiada com um feixe de infravermelho e a refletância hemisférica (2π estereó radianos) da superfície é medida com uma esfera integradora (Salisbury et al., 1994). Num espectro de refletância as bandas de absorção podem aparecer como um mínimo, como um máximo, ou como um máximo deslocado (Vincent e Hunt, 1968) dependendo tanto da composição química da amostra quanto da estrutura de sua superfície. Assim, a interpretação das características espectrais de refletância é complicada em relação às características de transmitância por causa do espalhamento causado pela superfície.

Espectros de transmitância podem ser adquiridos com refletância total atenuada (ATR). ATR é uma medida de transmitância feita de uma amostra colocada sobre a superfície de um cristal com alto índice de refração, por dentro do qual passa um feixe de infravermelho num ângulo tal que o feixe sofra múltiplas reflexões pelo interior do cristal. Quando o feixe encontra uma superfície absorvedora sobre o cristal, como uma folha por exemplo, penetra a superfície com uma onda evanescente, gerando assim um espectro de transmitância (Spragg 2000). Em um espectro de transmitância as absorções de grupos funcionais, ou seja, as vibrações fundamentais de moléculas aparecem como mínimos no espectro, e são causadas principalmente pela composição química da amostra.

Espectros de minerais feitos com refletância difusa têm sido extensivamente estudados (Lyon, 1964, Vincent e Hunt, 1968, Salisbury et al, 1987, Salisbury and Wald., 1992) no entanto as plantas não receberam a mesma atenção por causa de seu baixo contraste nesse intervalo, e porque suas características espectrais no TIR são provenientes principalmente da química orgânica, pouco conhecida por especialistas de sensorimento remoto.

Trabalhos anteriores usando refletância difusa de folhas mostraram que suas características espectrais no TIR são provenientes da cutícula e parede celular da epiderme (Coblentz, 1913; Gates and Tantraporn, 1952; Wong and Blevin, 1967). Em trabalho mais recente Salisbury e Milton (1988) usando medidas de DHR consideraram que se pelo menos metade do contraste espectral de medidas dosseis pudesse ser preservado, o mapeamento de vegetação poderia ser feito com instrumentos da época. Ribeiro da Luz (2005) usando um espectrômetro de campo mostrou que as características de emissividade das folhas de plantas podem ser discernidas e identificadas pelo menos quando as medidas são feitas a uma pequena distância da planta, e que portanto existe a possibilidade de identificar componentes químicos da superfície foliar por sensoriamento remoto.

Este trabalho tem por objetivo mostrar uma maneira de interpretar espectros de DHR comparando-os com espectros de ATR, a fim de verificar a informação sobre a química e estrutura de uma superfície em espectros de emissividade, uma medida importante para o sensoriamento remoto. Maior ênfase será dada à interpretação de espectros de plantas, pela maior dificuldade de interpretar a mistura de compostos presentes nas folhas.

2. Material e métodos

O estudo foi feito no United States Geological Survey (USGS), em Reston, VA, EUA. Os compostos calcita (CaCO_3 ; USGS), celulose microcristalina $\{(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5)_n$; Baker TLC reagent}, xilana ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$; *oat spelts*, Sigma Aldrich) e opala hialita ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; USGS) foram usados como padrão. As folhas foram coletadas no jardim do USGS, e preservadas em sacos plásticos e na geladeira até o momento de serem medidas.

As medidas de ATR foram feitas com um espectrômetro FTIR, Nicolet Nexus 670 (Thermo Nicolet Corporation), com um acessório de refletância total atenuada horizontal (Zn-Se, 45°), e um detector DTGS (*deuterated triglycine sulfate*). As amostras foram colocadas diretamente sobre o cristal e a média de 100 varreduras no intervalo $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ e resolução de 4 cm^{-1} foi feita para cada folha, e as medidas das amostras foram divididas pelo *Background* de ar, isto é sem nada sobre o cristal.

As medidas de DHR foram feitas com o mesmo espectrômetro, com uma esfera integadora recoberta internamente com ouro difuso, e um detector MCT/A (mercúrio-cádmio-telurídio), resfriado com nitrogênio líquido. As amostras, colocadas sobre papel alumínio, foram medidas com 1.000 varreduras ($4000 - 714 \text{ cm}^{-1}$; resolução de 4 cm^{-1}), e devido à baixa refletância das folhas nesse intervalo, foi feita a média de três folhas para cada indivíduo. As medidas das amostras foram divididas pelo *Background* feito com alumínio.

3. Resultados

A **Figura 1** compara espectros de calcita (CaCO_3) medidos com ATR (a) e DHR (b-f). O espectro “a” mostra as bandas de vibrações fundamentais da calcita em 7,02, 11,42 e 14,04 μm (setas). Essas bandas aparecem como bandas de absorção, isto é, como espalhamento por volume na medida de DHR onde a amostra é apenas uma finíssima camada de partículas menores do que 75 μm (**Figura 1b**). Na medida que a amostra se torna mais espessa (**Figuras c-e**) a banda mais forte em 7,02 começa a mostrar um sinal contrário à banda de absorção, efeito chamado de espalhamento de superfície, ou em outras palavras o espalhamento de

superfície passa a predominar sobre o espalhamento por volume, enquanto que o espalhamento por volume ainda predomina em 11,42 e 14,04 μm . As bandas muito fracas de sobretons e combinações, quase imperceptíveis no espectro de ATR, tornam-se fortes no DHR. Quando as partículas são relativamente grandes, maiores do que 1000 μm (**Figura 1f**), o espalhamento de superfície predomina completamente nas bandas fortes, sendo deslocado para ondas mais curtas em 6,50 e 11,03 μm mas não em 14,04 μm (setas). A predominância de um tipo de espalhamento sobre o outro, assim como o desvio em relação à vibração fundamental são devidos ao comprimento do caminho do raio pelo interior das partículas, ao coeficiente de absorção e índice de refração da amostra e são discutidos com detalhes em Vincent e Hunt (1968) e Salisbury et al.(1987).

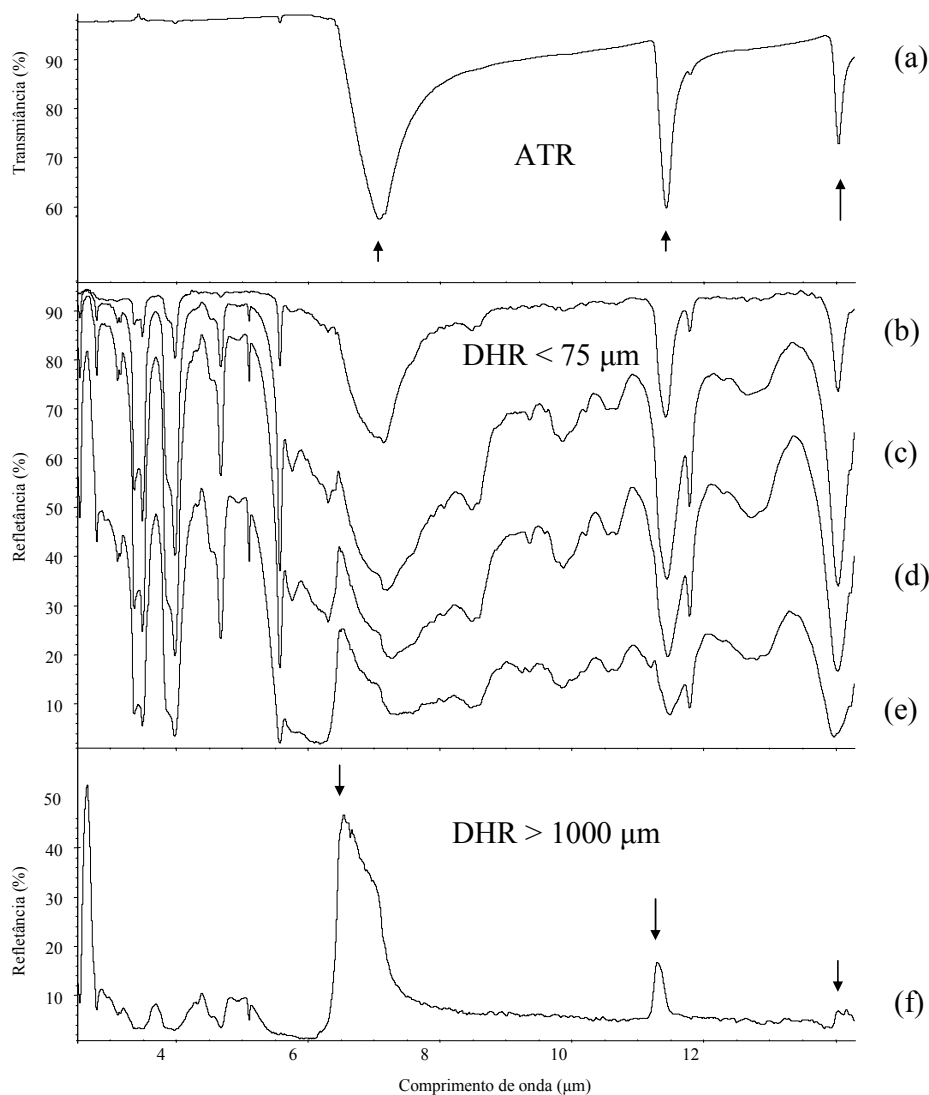


Figura 1 – Calcita. a) Espectro de ATR mostrando as vibrações fundamentais da calcita em 7,02, 11,42 e 14,04 μm (setas). Espectros de DHR (b-f). b) Camada finíssima de amostra (partículas < 75 μm), quase imperceptível a olho nu, sobre recipiente de alumínio. c) Camada um pouco mais grossa do que “b” (partículas < 75 μm). d) Camada um pouco mais grossa do que “c” (partículas < 75 μm). e) Camada com cerca de 0,5 cm de espessura (partículas < 75 μm). f) Camada com cerca de 0,5 cm de espessura (partículas > 1000 μm) Setas: 6,50, 11,03 e 14,04 μm .

Celulose é um polissacarídeo formado por longas cadeias de glucose e é o componente principal das paredes celulares de plantas. A **Figura 2a**, em cima, mostra o espectro de ATR de celulose pura com as bandas de deformação axial de C-O em 9,47 e 9,70 μm , similar às bandas de espalhamento por volume no espectro de DHR de uma folha coletada em maio de *Acer rubrum* (**Figura 2b** em cima) sugerindo uma camada delgada, ou com pouca quantidade de celulose como é esperado numa folha jovem de uma árvore decídua, quando a parede celular e a camada de ceras ainda estão pouco desenvolvidas. Na **Figura 2a** em baixo, o espectro de DHR de celulose pura mostra a banda fraca do espectro de ATR em 11,15 μm (**Figura 2a** em cima) como um espalhamento por volume entre asas de transparência; e espalhamentos de superfície no lugar das bandas fortes no ATR (9,47 e 9,70 μm); enquanto que a banda em 4,68 μm é um sobretom imperceptível no espectro de ATR. O espectro de DHR da superfície abaxial de *Magnolia grandiflora* (**Figura 2b** em baixo) é parecido ao de DHR de celulose pura (**Figura 2a** em baixo), condizente com a rica camada de tricomas encontrada na superfície abaxial da folha. Tricomas muitas vezes não possuem camadas de cera (Barthlott, 1990), permitindo uma interação maior do TIR com a celulose da parede celular.

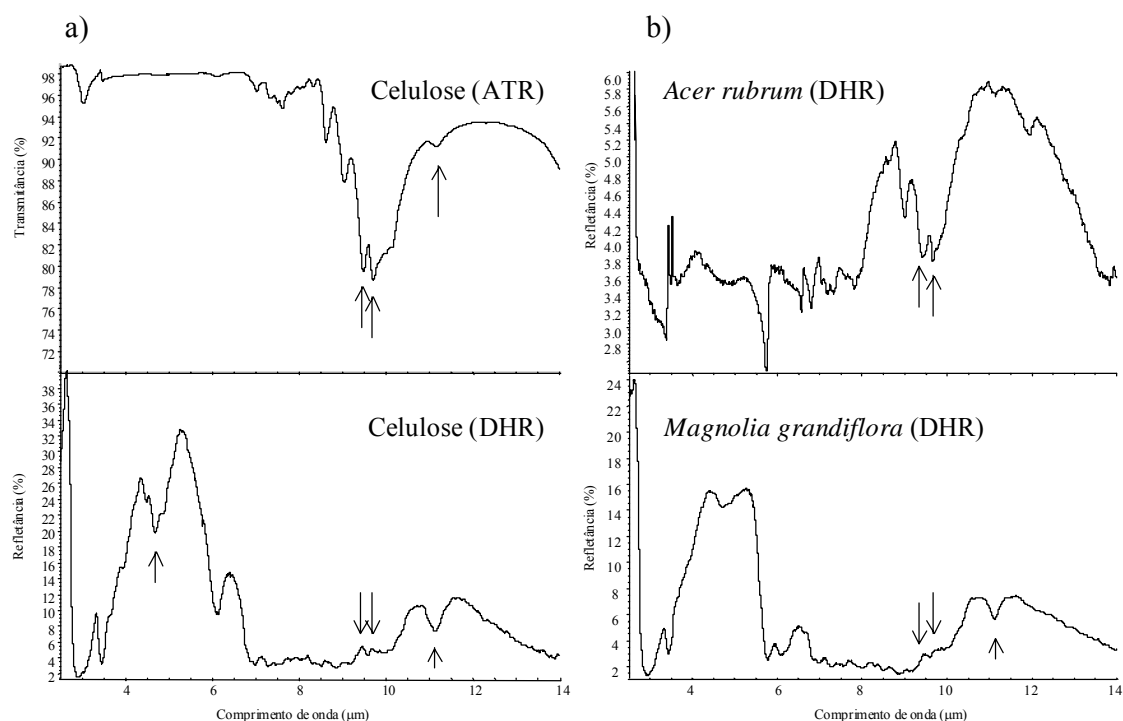


Figura 2 – a) Em cima: ATR de celulose pura (setas: 9,47, 9,70 e 11,15 μm). Em baixo: DHR de celulose pura (setas: 4,68, 9,47, 9,70 e 11,15 μm). b) Em cima: DHR da superfície adaxial de uma folha jovem de *Acer rubrum* mostra bandas de espalhamento por volume em 9,47 e 9,69 μm (setas) sugerindo uma fina camada de celulose. Em baixo: medida de DHR da superfície abaxial de *Magnolia grandiflora* mostrando espalhamento de superfície em 9,47 e 9,70 e espalhamento por volume em 11,15 μm sugerindo uma densa camada de celulose.

Outros polissacarídeos conhecidos como hemiceluloses são comumente associados à celulose na parede celular, como por exemplo xilana, encontrado nas folhas de *Zea mays* (milho) (Carpita, 1984). O espectro de DHR de *Z. mays* (**Figura 3b**) é quase uma imagem especular do espectro de ATR de xilana (**Figura 3a em cima**), com uma forte banda de espalhamento de superfície em 9,67 μm (seta), indicando uma espessa ou densa camada de

xilana. O espectro de DHR de xilana (**Figura 3a em baixo**) mostra uma banda de espalhamento de superfície em 9,67 μm (seta), mas não tão proeminente quanto a banda encontrada no milho, o que se deve provavelmente à falta de estrutura da amostra em pó.

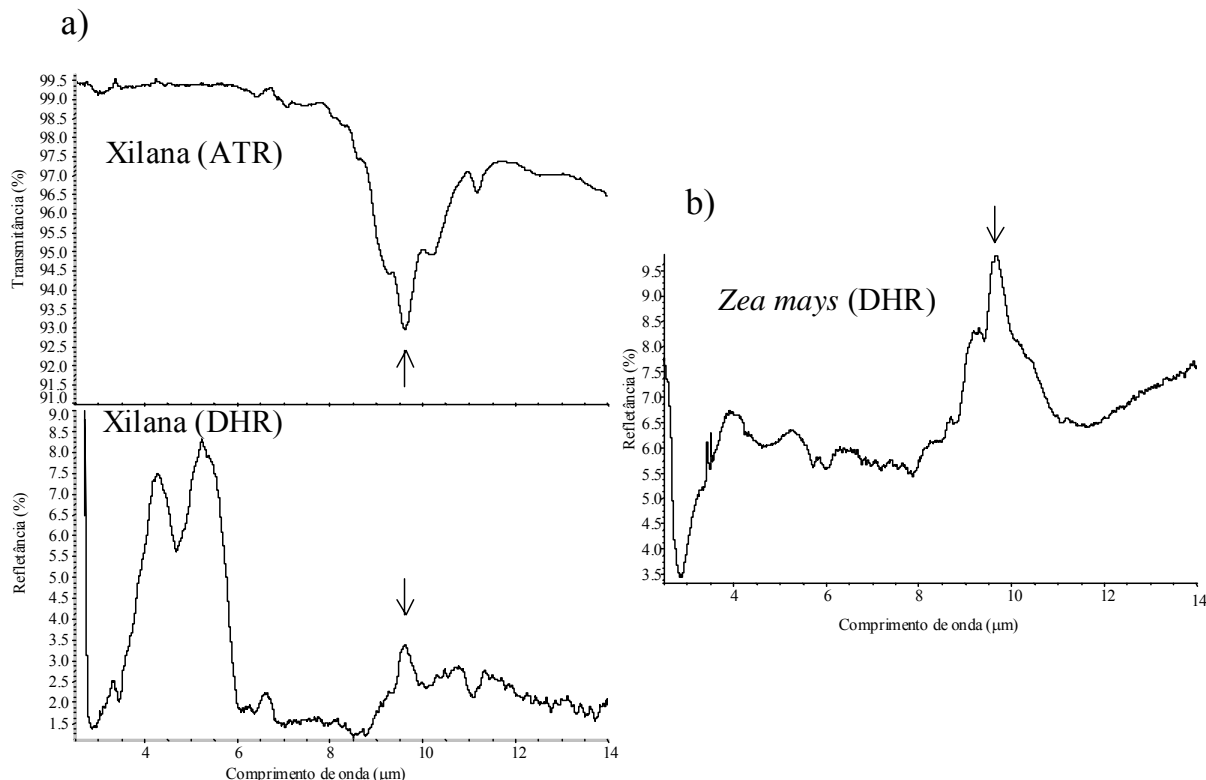


Figura 3 – a) Em cima: Xilana pura (ATR) mostrando uma banda forte em 9,67 μm (seta). Em baixo Xilana pura (DHR) mostrando espalhamento de superfície no lugar da banda forte de ATR (seta). b) O espectro de DHR de *Zea mays* (milho) mostra um espalhamento de superfície como imagem especular do espectro de ATR do polissacarídeo xilana (Figura 2a em cima) indicando uma camada espessa ou densa desse composto na superfície foliar. A banda principal ocorre em 9,67 μm (seta).

Magnolia grandiflora contém uma fina camada de sílica amorfa entre a cutícula e a parede celular (Postek, 1981), enquanto que *Curatella americana* (lixadeira, planta de sílica) tem a superfície externa da epiderme da folha recoberta por uma relativa espessa camada estruturada de sílica (Teixeira-da-Silva, 1983). A **Figura 4a** (em cima) mostra um espectro de ATR de opala hialita como padrão de sílica amorfa com uma banda forte em 9,09 μm e uma banda mais fraca e larga em 12,55 μm ; O espectro de DHR (**Figura 4a em baixo**) mostra um espalhamento de superfície em 8,94 μm ligeiramente deslocado em relação à banda de ATR. A **Figura 4b** (em cima) mostra o espectro de DHR da superfície adaxial de uma folha de *M. grandiflora* com uma banda forte de espalhamento por volume em 9,12 μm similar à banda de ATR de opala hialita, e outra banda de espalhamento por volume mais fraca e larga centrada em 12,36 μm ligeiramente deslocada para comprimento de onda mais curto em relação à banda de ATR de opala hialita. A presença de bandas de espalhamento por volume no espectro de DHR de *M. grandiflora* sugere que a sílica está presente numa fina camada e/ou como partículas muito pequenas conforme observado por Postek (1981), e o deslocamento de bandas sugere que a sílica esteja ligada a outros compostos como celulose por exemplo, e/ou com diferente grau de cristalinidade em relação ao composto padrão (Yoshida et al., 1962, Flanigen, 1976). O forte espalhamento de superfície exibido no espectro de DHR de *C.*

americana em 9.30 μm (**Figura 4b** em baixo) sugere uma camada densa e estruturada de sílica, ou com partículas relativamente grandes, e o fato de estar deslocado em relação ao DHR de opala hialita sugere que ambas possuem um estrutura diferente.

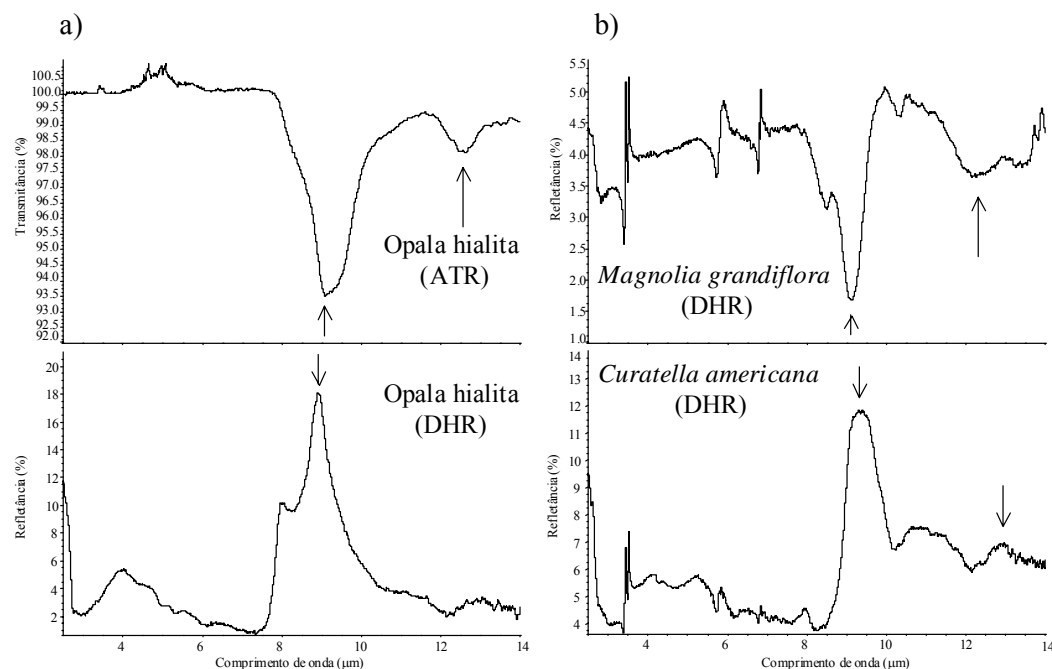


Figura 4- a) Opala hialita. Em cima: espectro de ATR com uma banda forte em 9,09 μm e uma banda mais fraca e larga em 12,55 μm ; em baixo: espectro de DHR mostrando um espalhamento de superfície em 8.94 μm ligeiramente deslocado em relação à banda de ATR. b) Em cima: espectro de DHR da superfície adaxial de uma folha de *Magnolia grandiflora*, mostrando uma banda de espalhamento por volume de sílica, sugerindo uma fina camada desse mineral na superfície da folha. Em baixo: espectro de DHR de *Curatella americana* mostrando espalhamento de superfície, sugerindo uma densa e estruturada camada de sílica.

4. Discussão

Espectros de emissividade introduzem espalhamento que é um complicador em relação ao espectro de transmitância. O espalhamento depende não apenas da composição química, mas também da estrutura da superfície, como por exemplo se é lisa ou rugosa, ou uma camada delgada ou espessa, etc...Bandas muito fracas de sobretons e combinações podem passar a ser diagnósticas na determinação do composto ou componente sendo analisado (Salisbury et al. 1987), enquanto que nos comprimentos de onda onde a absorção é muito forte, ou o caminho percorrido pelo feixe de TIR é muito longo, as características espectrais aparecem como saturadas, ou com sinal contrário às bandas de absorção.

Ainda há muito para ser entendido sobre a origem das bandas no TIR de plantas, mas além de dar informação sobre a composição química da cutícula e parede celular externa da epiderme, como por exemplo a presença de celulose e xilana, o comportamento do espalhamento de espectros de emissividade pode dar informações sobre a estrutura, por exemplo uma fina ou espessa camada de sílica na cutícula, ou a presença de uma densa camada de tricomas (Ribeiro da Luz, 2005, 2006). O fato da cutícula possuir estruturas espécie-específicas (Holloway, 1982) faz com que as assinaturas espectrais no TIR possam vir a ser utilizadas no mapeamento de distribuição de espécies (Ribeiro da Luz, 2005).

As medidas de emissividade de dosses podem trazer problemas adicionais como por exemplo a reflexão e reradiação da energia do TIR (Salisbury, 1986; Salisbury and Milton, 1988), que não são observados em medidas de DHR de laboratório. A energia termal emitida por algumas folhas é refletida por outras superimpondo características espectrais de sinal contrário e atenuando o contraste espectral da radiação sendo medida (*upwelling radiance*). Como foi discutido por Salisbury (1986), o espalhamento do dossel e o contraste espectral devem estar relacionados à orientação e tamanho das folhas: folhas de coníferas como sendo a pior situação espectral. Por outro lado, dosses com orientação relativamente plana, e folhas largas devem poder preservar informações espectrais de emissividade (Salisbury, 1986, Ribeiro da Luz, 2005).

5. Conclusão

A comparação de espectros de emissividade com espectros de transmitância permite interpretar a informação de vibrações fundamentais de componentes químicos e a estrutura da amostra. Quando o componente ou composto está presente em pouca quantidade ou como uma delgada camada as características espectrais de emissividade aparecem similares às características de absorção, enquanto que quando em grande quantidade ou em espessa camada, as características espectrais de emissividade podem aparecer com sinal contrário e/ou deslocado em relação às de absorção.

Espectros de emissividade de folhas são diagnósticos de compostos químicos presentes na sua superfície como celulose e xilana, e de sua estrutura, tais como tricomas e superfícies estruturadas de sílica. A detecção e discriminação dessas características ainda é um desafio por causa de efeitos de espalhamento do dossel, que no entanto pode vir a ser resolvido com os novos sensores hiperespectrais no TIR.

6. Referências

- Barthlott, W. Scanning electron microscopy of the epidermal surface in plants: In D. Claugher (ed.), **Scanning Electron Microscopy in Taxonomy and Functional Morphology**. The systematics association special v. 41 Oxford: Clarendon Press. p. 69-94, 1990.
- Carpita, N.C. Fractionation of hemicelluloses from maize cell walls with increasing concentrations of alkali. **Phytochemistry**, v. 23, n.5, p.1089-1093, 1984.
- Coblentz, W.W. The diffuse reflecting power of various substances. **Bulletin of the bureau of standards**, v. 9 n. 2, p. 283-325, 1913.
- Cudahy, T.J., Huntington, J., Okada, K., Yamato, Y. e Hackwell, J.A. Mapping skarn alteration mineralogy at Yerington, Nevada, using airborne hyperspectral TIR SEBASS imagind data. In: Proceedings of the Fourteenth International Conference on Applied Geologic Remote Sensing, Las Vegas, Nevada, USA. 6-8 Novembro 2000.. Ann Arbor: Erim International Inc. p. 70-77, 2000.
- Flanigen, E.M. Structural analysis by infrared spectroscopy. In J. A. Rabo (Ed.) **Zeolite Chemistry and Catalysis**. ACS monograph 171. Washington, D.C.: American Chemical Society, p. 80-117, 1976.
- Gates, D. M., e Tantraporn, W. The reflectivity of deciduous trees and herbaceous plants in the infrared to 25 microns. **Science**, v.115, p. 613-616., 1952.
- Kirkland, L., Herr, K., Keim, E., Adams, P., Salisbury, J.W., Hackwell, J. e Treiman, A., First use of an airborne thermal infrared hyperspectral scanner for compositional mapping: **Remote Sensing of Environment**, v. 80, n. 3, p. 447-459, 2002.
- Lyon, R. J. P. **Evaluation of infrared spectrophotometry for compositional analysis of lunar and planetary soils: rough and powdered surfaces**. Final report, Part II. Menlo Park , CA: Stanford Research Institute, 1964.

- Postek, M.T. The occurrence of silica in the leaves of *Magnolia grandiflora* L. **Botanical Gazette**, v. 142, n. 1, p. 124-134, 1981.
- Ribeiro da Luz, B. **Propriedades espectrais das plantas no infravermelho termal (2,5-14 µm)**. 2005. Tese doutorado. São Paulo: Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, 2005. Disponível em < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/41/41134/tde-10082005-115315/>> Acesso em: 05 mai 2006.
- Ribeiro da Luz, B. Attenuated total reflectance spectroscopy of plant leaves: A tool for ecological and botanical studies. **New Phytologist**. v. 172, p. 305-318, 2006.
- Salisbury, J. W., e Milton, N. M. Thermal infrared (2.5- to 13.5-um) directional hemispherical reflectance of leaves. **Photogrammetric Engineering and Remote Sensing**, v. 54, n. 9, p. 1301-1304, 1988.
- Salisbury, J. W. e Wald, A. The role of volume scattering in reducing spectral contrast of reststrahlen bands in spectra of powdered minerals. **Icarus** v. 96, p. 121-128, 1992.
- Salisbury, J. W., Hapke, B. e Eastes, J. W. Usefulness of weak bands in midinfrared remote sensing of particulate planetary surfaces. **Journal of geophysical research**. v. 92 (B1) p. 702-710, 1987
- Salisbury, J. W., Wald, A., e D'Aria, D. M. Thermal-infrared remote sensing and Kirchhoff's law 1. Laboratory measurements. **Journal of Geophysical Research**, v. 99 (B6), p. 11897-11911, 1994.
- Spragg, R.A. IR spectroscopy sample preparation methods. In: Lindon, J.C. (Ed.) **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. New York: Academic Press, p. 1058-1066, 2000.
- Teixeira-da-Silva, S. **Aspectos morfológicos e fisio-ecológicos de absorção de ácido silícico em *Curatella americana* L. (Dilleniaceae)**. 1983. Tese de doutorado. São Paulo: Departamento de Ecologia Geral, Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, 1983.
- Vaughan, R. G., Calvin, W. M. e Taranik, J. V. SEBASS hyperspectral thermal infrared data: surface emissivity measurement and mineral mapping. **Remote Sensing of Environment**, v.85, p. 48-63, 2003.
- Vaughan, R. G., Hook, S. J., Calvin, W. M., e Taranik, J. V., Surface mineral mapping at Steamboat Springs, Nevada, USA, with multi-wavelength thermal infrared images: **Remote Sensing of Environment**, v. 99, p. 140-158, 2005.
- Vincent, K. e Hunt, G. R. Infrared reflectances from mat surfaces. **Applied Optics**, v. 7, n. 1, p. 53-58, 1968.
- Wong, C. L. e Blevin, W. R. Infrared reflectances of plant leaves. **Australian Journal of Biological Science**, v. 20, p. 501-508, 1967.
- Yoshida, S., Ohnishi, Y., Kitagishi, K. Histochemistry of silicon in rice plant. II Localization of silicon within rice tissues. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 8, n. 1, p. 36-41, 1962.